

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

**DER EINFLUSS VON ALKINYL- UND THIENYL-
SUBSTITUENTEN AUF DIE REAKTIVITÄT VON
DIBORANEN(4)**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

FABIAN SCHORR

WÜRZBURG 2022

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

**DER EINFLUSS VON ALKINYL- UND THIENYL-
SUBSTITUENTEN AUF DIE REAKTIVITÄT VON
DIBORANEN(4)**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

VORGELEGT VON

FABIAN SCHORR

AUS BAMBERG

WÜRZBURG 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 25.04.2022

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. **Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Prüfer:** Prof. Dr. Maik Finze
3. **Prüfer:** Prof. Dr. Claudia Höbartner
4. **Prüfer:** PD. Dr. Florian Beuerle
5. **Prüfer:** Prof. Dr. Bernd Engels

Datum des Promotionskolloquiums: 20.05.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Heike

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2018 bis Februar 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Dialkynyldiboranes(4) and the selectable reactivity of their C–H, C≡C and B–B bonds

F. Schorr, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 2645–2648.

Controlled Synthesis of Oligomers Containing Main-Chain B(sp²)–B(sp²) Bonds

F. Schorr, N. Schopper, N. Riensch, F. Fantuzzi, M. Neder, R. D. Dewhurst, T. Thiess, T. Brückner, K. Hammond, H. Helten, M. Finze, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16043–16048.

1,2-Dialkynyldiboranes(4): B–B versus C≡C bond reactivity

F. Schorr, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6197–6203.

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

Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotionszeit:

A Neutral Beryllium(I) Radical

C. Czernetzki, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Gärtner, T. Tröster, I. Krummenacher, F. Schorr, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20776–20780.

Reactions of diborenes with terminal alkynes: mechanisms of ligand-controlled *anti*-selective hydroalkynylation, cycloaddition and C≡C triple bond scission

L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506–9515.

Reactivity of Terminal Iron Borylenes and Bis(borylenes) with Carbodiimides: Cycloaddition, Metathesis, Insertion and C–H Activation Pathways

A. Matler, M. Arrowsmith, F. Schorr, A. Hermann, A. Hofmann, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *45*, 4619–4631.

Abkürzungsverzeichnis

(v) br	=	(<i>very</i>) <i>broad</i> ; (sehr) breit
9-BBN	=	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
A	=	Akzeptor
Å	=	Ångström (10^{-10} m)
Ac	=	Acyl
An	=	Anthracenyl
Äq.	=	Äquivalent
Ar	=	Aryl
BODIPY	=	Dipyrrromethenbordifluorid
CAAC	=	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CAAC ^{Me}	=	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
Cat	=	Catechol
CIP	=	Cahn-Ingold-Prelog
Cp	=	Cyclopentadienyl
CuAAC	=	<i>Copper(I)-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition</i>
Cy	=	Cyclohexyl
δ	=	chemische Verschiebung
D	=	Donor
d	=	Tag; Dublett
Da	=	Dalton
DCD	=	Dewar-Chatt-Duncanson
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
DLS	=	Dynamische Lichtstreuung
DP	=	<i>degree of polymerization</i>
Dur	=	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
Eind	=	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydrinacen-4-yl
EN	=	Elektronegativität
endo	=	endocyclisch
ESR	=	Elektronenspinresonanz
Et	=	Ethyl
eV	=	Elektronenvolt
exo	=	exocyclisch

Abkürzungsverzeichnis

Fc	=	Ferrocenyl
GPC	=	Gelpermeationschromatographie
h	=	Stunde
Hex	=	Hexyl
HMDS	=	Hexamethyldisilazid
HOMO	=	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	=	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
i. d. R.	=	in der Regel
IE	=	Ionisierungsenergie
l <i>i</i> Pr	=	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
l <i>Me</i>	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	=	Isopropyl
IR	=	Infrarot
l <i>t</i> -Bu	=	1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)imidazol-2-yliden
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante
K	=	Kelvin
kat.	=	katalytisch
kcal	=	Kilokalorie(n)
L	=	Ligand
LB	=	Lewis-Base
LUMO	=	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	=	Metall
m	=	Multipllett
MALDI	=	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
Me	=	Methyl
Mes	=	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mes*	=	Supermesityl (2,4,6-Tris(<i>tert</i> -butyl)phenyl)
min	=	Minute
M _n	=	zahlenmittlere Molmasse
MO	=	Molekülorbital
M _w	=	gewichtsmittlere Molmasse
n. d.	=	nicht detektiert
nbe	=	Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)
<i>n</i> -Bu	=	<i>n</i> -Butyl

Abkürzungsverzeichnis

Neop	=	Neopentyl
NHC	=	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	=	Magnetische Kernresonanz
OLED	=	<i>organic light emitting diode</i>
<i>o</i> -Tol	=	<i>ortho</i> -Tolyl
PDI	=	Polydispersitätsindex
Ph	=	Phenyl
Pin	=	Pinakol
pK _s	=	dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppm	=	<i>parts per million</i>
<i>p</i> -Tol	=	<i>para</i> -Tolyl
q	=	Quartett
R, R'	=	Rest, spezifiziert im Text
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
<i>s</i> -Bu	=	<i>sec</i> -Butyl
sept	=	Septett
S _N 2	=	Nucleophile Substitution zweiter Ordnung
t	=	Triplett
TBAF	=	Tetra- <i>n</i> -butyl-ammoniumfluorid
TBAF	=	Tetra- <i>n</i> -butyl-ammoniumhydroxid
<i>t</i> -Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
Tf	=	Triflyl
THF	=	Tetrahydrofuran
Thio	=	Thienyl
Tip	=	Tripyl (2,4,6-Tri(<i>isopropyl</i>)phenyl)
TMS	=	Trimethylsilyl
TOF	=	<i>time of flight</i>
Tos	=	Tosyl
UV	=	Ultraviolettes Licht
$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl
Vis	=	sichtbares Licht
X	=	Halogenid

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1.1 Präludium	1
1.2 Diborane(4)	2
1.2.1 Elektronische Grundlagen der Diboran(4)-Chemie	2
1.2.2 Historische Entwicklung der Diboran(4)-Chemie	5
1.3 Borhaltige Makromoleküle	19
II. Ergebnisse und Diskussion	23
2.1 Kontrollierte Oligomerisierung von Diboranen(4) mit B(sp ²)-B(sp ²)-Einheiten..	23
2.1.1 Synthese Alkynyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4)	23
2.1.2 Vorversuche zur Hydroborierung der dargestellten Diborane(4)	28
2.1.3 Synthese von Modellverbindungen <i>via</i> Hydroborierung mit Diarylboranen.....	30
2.1.4 Oligomerisierung der dargestellten Diborane(4) <i>via</i> Hydroborierung mit Arylboranen	34
2.1.5 Nähere Untersuchungen zur auftretenden Nebenreaktion	39
2.1.6 Untersuchung zur Unterdrückung der σ -Bindungsmetathese durch Katalyse....	43
2.1.7 Untersuchungen zum reduktiven Verhalten der Modellverbindungen und Oligomere.....	45
2.2 Synthese und Reaktivität neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4).....	49
2.2.1 Synthese und Charakterisierung neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4).....	49
2.2.2 Reaktivität der Dialkinyldiborane(4) gegenüber Hydroborierungsreagenzien ...	53
2.2.3 Reaktivität der Dialkinyldiborane(4) gegenüber Amin- <i>N</i> -oxiden	56
2.2.4 Halogenierungsversuche an den dargestellten Dialkinyldiboranen(4)	59
2.2.5 Untersuchungen zur Hydrierung der dargestellten Dialkinyldiborane(4).....	61
2.2.6 Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4) gegenüber Aziden.....	66
2.2.7 Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4) gegenüber späten 3d-Übergangsmetallkomplexen	75
2.2.8 Das Dialkinyldiboran(4) ¹³ H als Reagenz einer Kreuzkupplung	79
2.2.9 Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4)	83
2.3 Synthese und Reaktivität eines 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4)	85
2.3.1 Synthese und Charakterisierung des 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4)....	85
2.3.2 Synthese eines Alkynyl-funktionalisierten 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4)	89
2.3.2 Reaktivitäten niedermolekularer Verbindungen gegenüber 1,2-Dimesityl-1,2- dithienyldiboran(4).....	91
2.3.3 Reaktivität des dargestellten 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) 27 gegenüber ausgewählten Lewis-Basen	93
2.3.4 Untersuchung zum reduktiven Verhalten des dargestellten 1,2-Dimesityl-1,2- dithienyldiborans(4) 27	98
III. Zusammenfassung	111
IV. Summary	121

V. Experimenteller Teil	129
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Anmerkungen	129
5.1.1 Analytische Methoden	129
5.1.2 Ausgangsverbindungen	131
5.1.3 Übersicht nummerierter Verbindungen	132
5.2 Synthesen und Charakterisierung	137
5.2.1 Synthese Alkynyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4)	137
5.2.2 Vorversuche zur Hydroborierung der dargestellten Diborane(4)	139
5.2.3 Synthese von Modellverbindungen <i>via</i> Hydroborierung mit Diarylboranen....	140
5.2.4 Oligomerisierung der dargestellten Diborane(4) <i>via</i> Hydroborierung mit Arylboranen	142
5.2.5 Versuche zur Aufklärung und Unterbindung der Nebenreaktion	145
5.2.6 Reaktivität der dargestellten Modellverbindungen und Oligomere gegenüber Reduktionsmitteln	146
5.2.7 Synthese neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4)	147
5.2.8 Reaktivität der dargestellten 1,2-Dialkinyldiborane(4)	149
5.2.9 Synthese neuartiger 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborane(4).....	170
5.2.10 Reaktivität neuartiger 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborane(4) gegenüber niedermolekularen Verbindungen.....	171
5.2.11 Reaktivität des neuartigen 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) ²⁷ gegenüber Lewis-Basen.....	172
5.2.12 Reaktivität des neuartigen 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) ²⁷ gegenüber Reduktionsmitteln	176
VI. Anhang	181
6.1 Abbildungen weiterer Kristallstrukturen	181
6.2 Abbildungen weiterer Molmassenverteilungen	182
6.3 Abbildungen weiterer UV-Vis-Spektren	184
6.4 Weitere Quantenchemische Berechnungen	186
6.5 Kristallstrukturdaten	187
VII. Literaturverzeichnis	201
VIII. Danksagung	207

Vorbemerkung

In der eigens am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Synthese speziell funktionalisierter Diboran(4)-Verbindungen als Bausteine für Polymere“ wurde bereits über die Darstellung des Diborans(4) $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ sowie erste Umsetzungen mit Hydroborierungsreagenzien, vor allem Catecholboran, berichtet.^[1] Aufgrund unvollständiger Charakterisierungen wurde dieses Themengebiet im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut aufgegriffen und findet hier ebenfalls Erwähnung.

In der von B.Sc. Timo Keim am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von M.Sc. Fabian Schorr und Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Bachelor of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität heteroarylsubstituierter Diborane(4)“ wurde bereits über die Darstellung und Reaktivität des Diborans(4) $\text{B}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2(\text{Mes})_2$ berichtet. Da diese Arbeit im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeitet wurde, werden die erlangten Ergebnisse unter anderen im Kapitel 2.3 diskutiert.

In den letzten Jahren wurde in der Literatur die Beschreibug der elektronischen Struktur von Hauptgruppenelementverbindungen kontrovers diskutiert.^[2-4] Grundsätzlich wird zwischen einer kovalenten, zwitterionischen ($\text{D}^+\text{-A}^-$) und einer dativen ($\text{D}\rightarrow\text{A}$) Schreibweise zwischen einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) unterschieden. In der folgenden Arbeit wurde sich ausschließlich auf den dativen Formalismus berufen.

Bei Angabe von Dezimalzahlen wird entgegen der deutschsprachigen Konvention als Dezimaltrennzeichen statt eines Kommas ein Punkt gesetzt.

I. Einleitung

1.1 Präludium

Die primäre Myelofibrose stellt eine chronische Erkrankung des blutbildenden Knochenmarks dar, an der hauptsächlich Frauen und Männer zwischen dem 50. und dem 60. Lebensjahr erkranken. Aufgrund des fortgeschrittenen Alters der Patienten ist die zur Heilung notwendige Stammzellentransplantation in vielen Fällen zu risikoreich.^[5] Stattdessen erfolgt eine medikamentöse Behandlung, unter anderem mit dem hoch spezifischen Wirkstoff Ruxolitinib, der als Enzym-Inhibitor fungiert.^[6] Bei der primären Myelofibrose handelt es sich um ein relativ selten auftretendes Krankheitsbild. Dagegen führte der Ausbruch des SARS-CoV-2 seit Anfang 2020 zu einer weltweit grassierenden Pandemie. Im Juni 2020 gelang es einer Gruppe der Universität Marburg ebenfalls durch die Gabe von Ruxolitinib eine schwer erkrankte Covid-Patientin zu heilen.^[7]

Anhand dieses Beispiels ist zu sehen, welche wichtige Rolle speziell funktionalisierte Moleküle und deren Synthese in der Wirkstoffentwicklung und Therapie spielen. Ein Schlüsselschritt der Totalsynthese des Ruxolitinibs beinhaltet eine übergangsmetallvermittelte C–C-Bindungsknüpfung, die mit dem Nobelpreis prämierte Suzuki-Miyaura-Kupplung.^[8,9] Bei dieser Reaktion wird ein Boronsäurester in Gegenwart eines Palladiumkatalysators mit einem Aryl- oder Alkenylhalogenid verknüpft. Im Gegensatz zu vielen anderen Kreuzkupplungsreaktionen ist hier vor allem die geringe Toxizität der eingesetzten Boronsäureester hervorzuheben. Deren Borylfunktion wird in der Regel ebenfalls unter Suzuki-Miyaura-Bedingungen durch die Umsetzung der entsprechenden Aryl- oder Alkenylvorstufe mit einem der beiden Tetraalkoxydiborane(4), Bis(catecholato)diboran(4) (B_2Cat_2) oder Bis(pinakolato)diboran(4) (B_2Pin_2) eingeführt.^[10]

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung gehört inzwischen zur Standardausrüstung im Werkzeugkasten eines organischen Synthesechemikers und zeigt letztendlich auch, welchen weitreichenden Einfluss der Diboran(4)-Chemie zukommt.^[11]

1.2 Diborane(4)

1.2.1 Elektronische Grundlagen der Diboran(4)-Chemie

Seiner Stellung im Periodensystem der Elemente (PSE) entsprechend verfügt das Element Bor über drei Valenzelektronen und wird damit der Gruppe 13 zugerechnet. Während die höheren Homologen typische Vertreter der Metalle darstellen, zeichnet sich Bor durch seine halbmetallischen Eigenschaften aus. Dieser Unterschied wird auch bei den existierenden Modifikationen sichtbar: trotz des Elektronenmangels werden bevorzugt kovalente Bindungen gebildet. Dies liegt in der hohen Ionisierungsenergie und der ebenfalls hohen Elektronegativität verglichen mit den restlichen Vertretern der Triple begründet (IE_1 : 8.3 eV; EN_{Pauling} : 2.0).^[12]

Der Ausgleich des Elektronenmangels spielt auch bei der Ausbildung verschiedenster borhaltiger Verbindungen eine Schlüsselrolle. Verfügt das zentrale Boratom über Substituenten mit nichtbindenden Elektronenpaaren, wird die Elektronenlücke durch die Ausbildung von partiellen π -Bindungen geschlossen, wie es zum Beispiel für B-X- (X = F, Cl, Br), B-O- oder B-N-Bindungen der Fall ist.

Des Weiteren kann das vakante p_z -Orbital auch mit Elektronendichte eines Donormoleküls unter Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes populiert und das Molekül damit stabilisiert werden, wie etwa im Addukt $BH_3 \cdot SMe_2$.^[12]

Sind solche Möglichkeiten zur elektronischen Stabilisierung nicht vorhanden, kommt es zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen, um den Elektronenmangel auszugleichen. Im Falle von BH_3 führt dies zu einer Dimerisierung zum entsprechenden Diboran(6) B_2H_6 unter Ausbildung zweier 3-Zentren-2-Elektronenbindungen. Beide Borzentren liegen damit in einer verzerrt tetraedrischen Geometrie vor und werden über zwei Wasserstoffatome miteinander verbrückt. Diese ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse bleiben nicht auf das Diboran(6) beschränkt, sondern setzen sich auch in der homologen Reihe der Borhydride B_nH_y weiter fort. Während die Beschreibung der besonderen Bindungssituation in derartigen Cluster-Systemen durch Arbeiten von Lipscomb 1976 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde,^[13-15] wurde das Prinzip zur Vorhersage der geometrischen Struktur dieser und verwandter Verbindungen erstmals 1971 von Wade etabliert und später von Mingos zu den sogenannten „Wade-Mingos-Regeln“ erweitert.^[16,17]

Aufgrund des interatomaren Abstands beider Boratome in B_2H_6 kann nicht von einem Diboran mit einer elektronenpräzisen, also einer lokalisierten 2-Zentren-2-Elektronen-Bindung, gesprochen werden. Durch die Abstraktion zweier Wasserstoffatome gelang hingegen ein erster Nachweis der einfachsten homodinuklearen Borverbindung mit einer solchen

elektronenpräzisen Einfachbindung, der Stammverbindung B_2H_4 .^[18] Dabei handelt es sich um eine hochreaktive Spezies, die sich bisher nicht isolieren ließ, vermutlich aufgrund deren Dimerisierung zu B_4H_8 .^[19] Frühe quantenchemische Rechnungen deuteten auf eine gegenüber der planaren D_{2h} -symmetrischen Geometrie energetisch bevorzugte, entlang der B–B-Bindung verdrehte Struktur mit D_{2d} -Symmetrie hin.^[20] Neuere *in silico* Studien zeigen, dass eine weitere, zweifach wasserstoffverbrückte Anordnung mit C_{2v} -Symmetrie ein weiteres lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt (Abbildung 1).^[21]

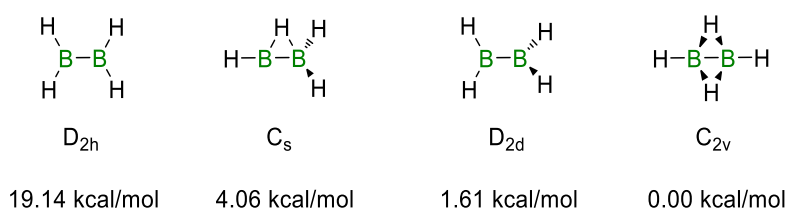


Abbildung 1: Mögliche Geometrien des Diborans B_2H_4 , geordnet nach sinkender relativer freier Energie auf dem BP86/TZVP-Niveau.^[21]

Wie bereits die hohe Reaktivität des Moleküls zeigt, handelt es sich bei B_2H_4 weiterhin um eine Elektronenmangelverbindung, die in der D_{2h} - und D_{2d} -Form über jeweils ein vakantes p_z -Orbital an den Borzentren verfügt. Isolierbare Spezies, die sich von diesem Stammdiboran ableiten lassen, können durch den Einsatz von Lewis-Basen (LB), wie etwa Phosphanen oder Aminen, dargestellt werden.^[22–24] Hier zeigt das bereits erwähnte Konzept zur Stabilisierung durch Donormoleküle seine Wirkung.

Im Gegensatz zu B_2H_4 handelt es sich beim isosteren Ethen um ein stabiles Molekül, das neben einer rotationssymmetrischen σ -Bindung auch über eine π -Bindung zwischen beiden Kohlenstoffatomen verfügt und dementsprechend mit einer Bindungsordnung von zwei mit einer D_{2h} -Symmetrie vorliegt. Die Betrachtung des Molekülorbitalschemas für Verbindungen des Typs E_2H_4 (D_{2h} -Symmetrie; E = B, C) zeigt, dass im Falle des Ethens die Grenzorbitale aus einer Linearkombination der beiden nicht-hybridisierten p_z -Orbitale aufgebaut werden. Dabei zeigt das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) eine bindende π -Symmetrie, während das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) eine antibindende π^* -Symmetrie aufweist. Aufgrund des Elektronenmangels im Diboran B_2H_4 handelt es sich dagegen bei dessen HOMO um ein π^* -symmetrisches Orbital aus der Linearkombination zweier hybridisierter sp^2 -Orbitale. Der berechneten Bindungslänge von 1.742 Å (MP2/6-31G**) entsprechend, liegt eine Bindungsordnung von eins vor (Abbildung 2).^[20]

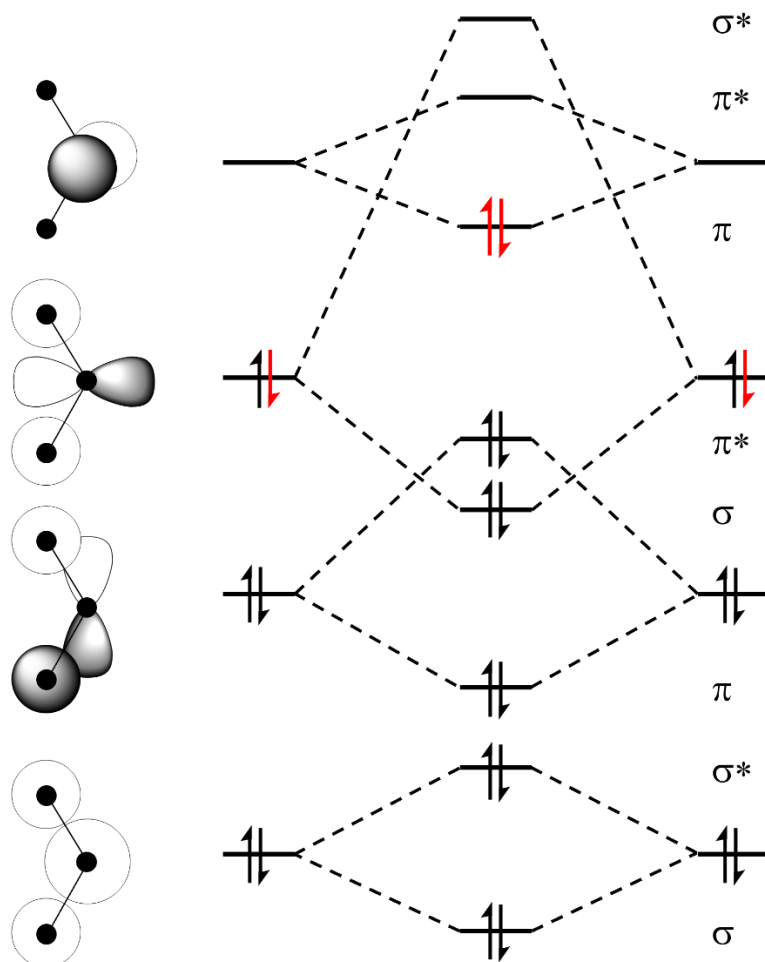


Abbildung 2: Qualitatives Molekülorbitalschema für B₂H₄ (schwarz) bzw. C₂H₄ (zusätzlich rot).

Das LUMO hingegen entspricht dem HOMO des Ethens und weist π -Symmetrie auf. Aufgrund des bindenden Charakters des LUMOs stellt sich die Frage, ob durch Reduktion ebenfalls eine Erhöhung der Bindungsordnung möglich ist und ein dem Ethen isoelektronisches [B₂H₄]²⁻ gebildet werden kann.

Quantenchemische Rechnungen zu der entsprechenden Dilithiospezies Li₂[B₂H₄] zeigten, dass eine planare Geometrie realisierbar sein sollte, die über eine berechnete Bindungslänge von 1.613 Å verfügt, was einer Bindungsverkürzung bzw. Erhöhung der Bindungsordnung entspricht.^[25]

Im Laufe des letzten halben Jahrhunderts gelang es verschiedenen Arbeitsgruppen, diese Theorie zu bestätigen und durch Reduktion sowohl anionische, homodinukleare Diborane (M[B₂R₄], M = Metall), als auch neutrale, homodinukleare Diborene (2LB·B₂R₂) mit Mehrfachbindungscharakter darzustellen.^[26,27] Darüber hinaus konnte die Gruppe um Braunschweig 2012 mit der Isolierung des ersten Diborins eine weitere Bindungserhöhung auf drei erreichen.^[28]

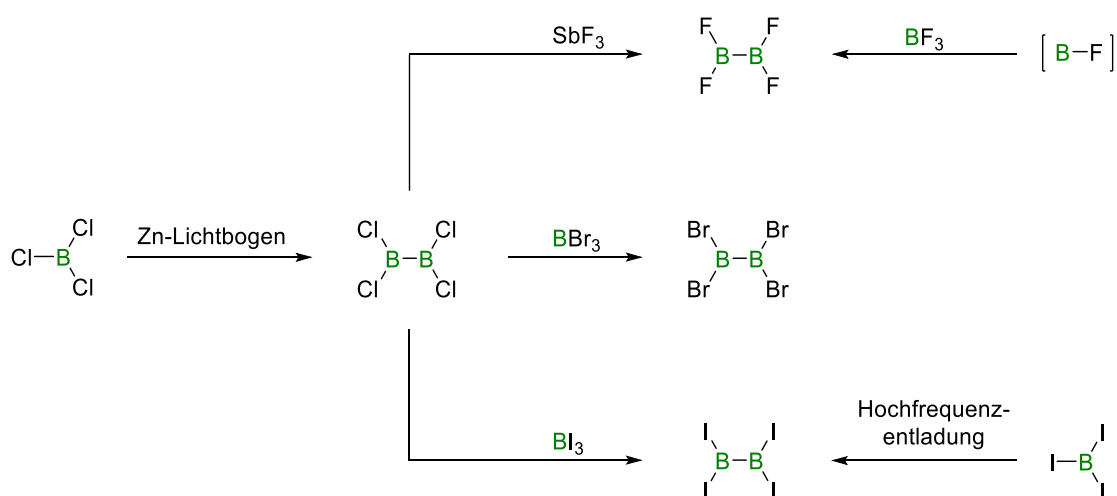
1.2.2 Historische Entwicklung der Diboran(4)-Chemie

Wie schon der Nachruf Egon Wibergs erahnen lässt,^[29] kann Alfred Stock zu den Gründervätern der modernen Borchemie gezählt werden. Seit 1909 beschäftigte er sich mit der Isolierung verschiedenster Vertreter der homologen Reihe der Borhydride und entwickelte neue, komplexe Apparaturen, die den Umgang mit den hochreaktiven, teils gasförmigen Verbindungen erlaubten.^[30]

Neben diesen Pionierarbeiten war es ihm auch beschieden, 1925 das erste Diboran(4) nachzuweisen und zu isolieren. Bei der elektrochemischen Reduktion von flüssigem Bortrichlorid an einem Zink-Lichtbogen konnte neben einer großen Menge elementaren Bors auch ein gewisser Anteil (1%) Tetrachlordiboran(4) (B_2Cl_4) nachgewiesen werden. Die dabei erzielten geringen Ausbeuten sind den harschen Reaktionsbedingungen und dem großen apparativen Aufwand geschuldet.^[31] Eine signifikante Erhöhung der Ausbeute (50%) konnte durch eine Verlagerung der Reduktion in die Gasphase und den Einsatz eines Quecksilber-Lichtbogens erreicht werden, wie Schlesinger 1949 berichtete.^[32]

In der gleichen Arbeit wurde auch die Umsetzung des B_2Cl_4 mit Bortribromid erwähnt, welche erste Hinweise auf die Synthese des Bromderivats lieferte. Basierend auf diesen Ergebnissen veröffentlichte Schlesinger fünf Jahre später eine gezielte Darstellung des Tetrabromdiborans(4) (B_2Br_4) aus B_2Cl_4 und BBr_3 .^[33]

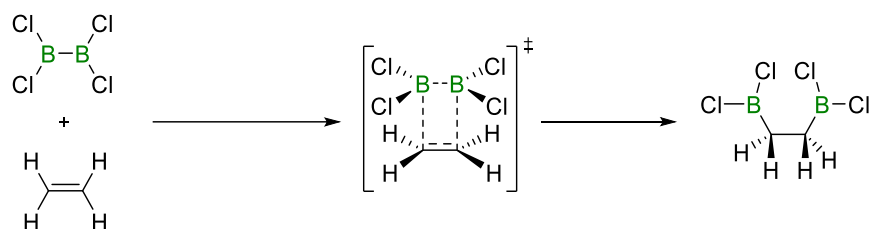
Das Iodderivat, namentlich Tetraioddiboran(4) (B_2I_4), konnte ebenfalls 1949 durch die Reduktion von Bortriiodid mittels einer Hochfrequenzentladung erzeugt werden.^[34] Alternativ erreichte Haubold 1983 über eine Transhalogenierung des Tetrachlordiborans(4) mit BI_3 – analog zur Synthese des Bromderivats – ebenfalls die Darstellung des B_2I_4 .^[35]



Schema 1: Erste Syntheserouten der Tetrahalogendiborane(4).

Die Gruppe der Tetrahalogendiborane(4) vervollständigend, gelang es ebenfalls Schlesinger ausgehend von B_2Cl_4 durch die Umsetzung mit SbF_3 das Tetrafluorderivat B_2F_4 darzustellen.^[36] Über einen direkten Zugang, ausgehend vom korrespondierenden Monoboran, berichtete 1967 Timms. Unter einem immensen apparativen Aufwand konnte das transiente Fluorborylen $[BF]$ in die Bor–Fluor-Bindung von BF_3 insertiert und damit ebenfalls das Tetrafluordiboran(4) erhalten werden (Schema 1).^[37]

Von welcher synthetischer Bedeutung diese Tetrahalogendiborane(4) sein können, wurde bereits 1954 von Schlesinger demonstriert.^[38] Durch die Umsetzung von B_2Cl_4 mit Ethen gelang eine Bisborylierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs unter Spaltung der Bor–Bor-Bindung zum entsprechenden vicinalen Diborylalkan. Die stereoselektive *cis*-Addition kann in diesem Fall durch einen viergliedrigen Übergangszustand erklärt werden (Schema 2).^[39]



Schema 2: *cis*-Addition von Tetrachlordiboran(4) an Ethen.

Wie diese Veröffentlichungen zeigen, kam in den frühen Jahren der Diboran(4)-Chemie dem Tetrachlordiboran(4) eine Schlüsselrolle bei der Synthese der weiteren Halogenderivate zu. Zudem erfolgte die zentrale Bor–Bor-Bindungsknüpfung in allen berichteten Fällen unter einem hohen apparativen Aufwand, harschen Reaktionsbedingungen und war zumeist von unzufriedenstellenden Ausbeuten geprägt.

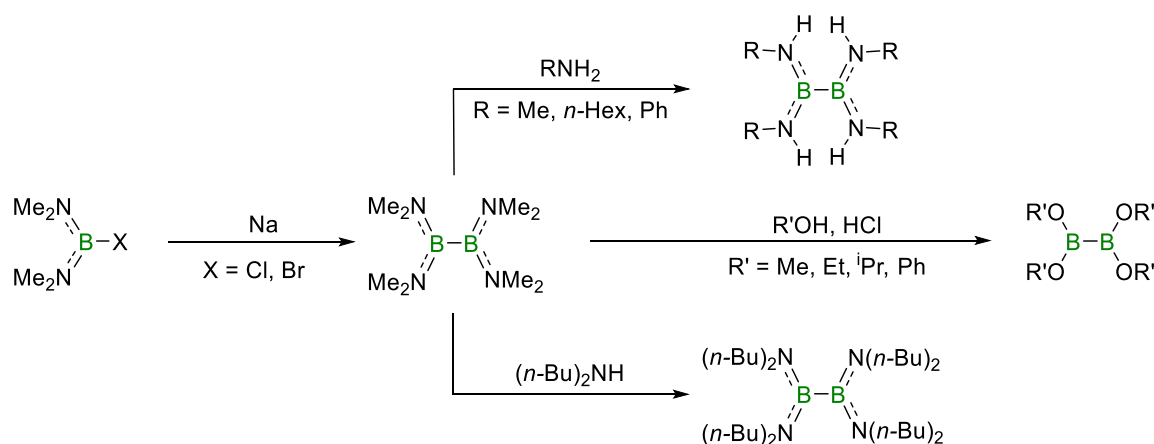
Eine deutliche Verbesserung der Herstellung der Diborane(4) wurde durch die erste nasschemische Reaktionsführung erreicht, über die 1937 von Wiberg berichtet wurde. In einer Heterowurtz-Kupplung konnten unter Verwendung von Natriumamalgam zwei Äquivalente eines Chlorboronsäureesters ($ClB(OR)_2$; $R = Me, Et$) reduktiv zum entsprechenden Tetraalkoxydiboran(4) $B_2(OR)_4$ verknüpft werden.^[40]

Das auf analoge Weise zugängliche Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) $B_2(NMe_2)_4$ führte zu einer weiteren Intensivierung der Diboran(4)-Forschung. Während erste Indizien zur Existenz dieser Verbindung bereits von Schlesinger durch die Umsetzung von Tetrachlordiboran(4) mit Dimethylamin gesammelt wurden,^[33] etablierte Brotherton 1960 die bis heute gängige, mit hervorragenden Ausbeuten verbundene Strategie zur Synthese des $B_2(NMe_2)_4$. Als Reduktionsmittel zur reduktiven Kupplung der eingesetzten Bis(dimethylamino)halogenborane

(XB(NMe₂)₂; X = Cl, Br) wurde auf fein-disperses, geschmolzenes Natrium zurückgegriffen. Durch Transaminierungsreaktionen wurde zudem ein Austausch der Dimethylaminofunktion gegen weitere primäre (RNH₂; R = Me, *n*-Hex, Ph) und sekundäre Amine ((*n*-Bu)₂NH) möglich (Schema 3).^[41]

Mit dieser Reaktionsführung wurde der enorme apparative Aufwand der B–B-Bindungsknüpfung umgangen und ausgehend von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) sollten nun weiterführende, einfache Syntheserouten zu den bereits aufgezählten Tetrahalogendiboranen(4) und darüber hinaus zu einer Vielzahl weiterer Diborane(4) veröffentlicht werden.

Vor allem die chemische Inertheit des Tetrakis(dimethylamino)diborans(4) erleichtert dessen Umgang immens. Durch den stabilisierenden Einfluss der vier Dimethylaminogruppen kann B₂(NMe₂)₄ in Gegenwart von Sauerstoff gelagert und verwendet werden, ganz im Gegensatz zu den Tetrahalogendiboranen(4), die sich zumeist unter Inertbedingungen bereits bei Raumtemperatur zersetzen. Hierfür verantwortlich ist neben der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen vor allem der π -Bindungscharakter der B–N-Bindung. So zeigt die spät publizierte Festkörperstruktur des B₂(NMe₂)₄ eine mittlere Bindungslänge (B–N) von 1.426(3) Å, die auf eine partielle Doppelbindung hinweist.^[42]

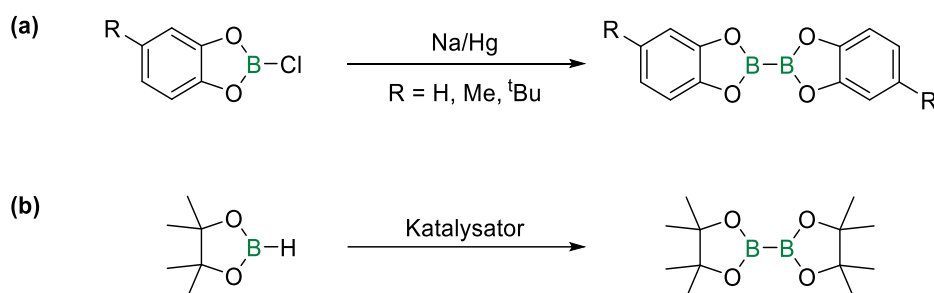


Schema 3: Darstellung des Tetrakis(dimethylamino)diborans(4) und dessen erste Folgereaktivitäten.

Dieser stabilisierende Effekt der Aminogruppen kann durch die Zugabe einer Brønsted-Säure gänzlich aufgehoben werden, da durch die Protonierung der Aminofunktion kein freies Elektronenpaar mehr für eine π -Bindung zur Verfügung steht. 1960 nutzte Brotherton diese Strategie, um das Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) durch Zugabe von verschiedenen Alkoholen (ROH; R = Me, Et, *i*Pr, Ph) in Gegenwart von etherischer Salzsäure in diverse Tetraalkoxydiborane(4) zu überführen (Schema 3).^[43] Auf gleiche Weise wurden wenige Jahre

später auch die beiden industriell äußerst bedeutsamen – bereits erwähnten – Verbindungen Bis(catecholato)diboran(4) (B_2Cat_2) und Bis(pinakolato)diboran(4) dargestellt.^[44–46]

Das große Interesse an diesen beiden Diboranen(4) zeigt sich auch darin, dass trotz dieser etablierten Synthese, ausgehend von $B_2(NMe_2)_4$, weitere, neuartige Darstellungsmethoden Ziel der Forschung sind. So berichtete Hartwig 2002 über die reduktive Kupplung (Reduktionsmittel: Na/Hg) speziell substituierter Halogenboranvorstufen zu den entsprechenden substituierten Bis(catecholato)diboranen(4) (Schema 4a).^[47] Wenig später zeigte Braunschweig, dass auch die Hydroboranvorstufen Catecholboran (HBCat) und Pinakolboran (HBPin) in einer übergangsmetallkatalysierten Dehydrokupplung zu den Tetraalkoxydiboranen(4) umgesetzt werden können (Schema 4b).^[48–50]

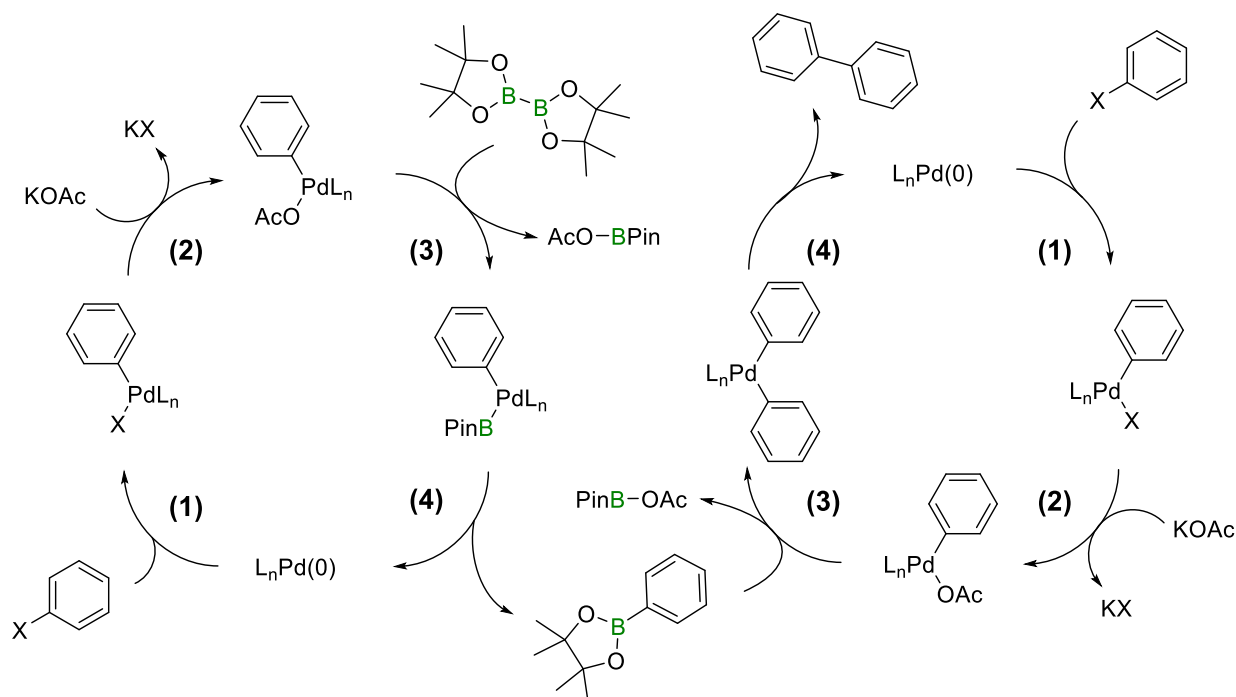


Schema 4: (a) Reduktive Kupplung zu substituierten Bis(catecholato)diboranen(4); (b) Übergangsmetallvermittelte Dehydrokupplung zu Bis(pinakolato)diboran(4).

Das Haupteinsatzgebiet der beiden Diborane(4) B_2Cat_2 und B_2Pin_2 stellt die Synthese von Boronsäureestern dar, welche wiederum in der eingangs erwähnten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung als Schlüsselreagenz Anwendung finden. Als fundamentale Methode zur Knüpfung von C–C-Bindungen ausgehend von Boronsäureestern und Organylhalogeniden wird der zugrunde liegende Katalysemechanismus im Rahmen eines kurzen Exkurses näher beleuchtet.

Dabei werden neben den entsprechenden Edukten ein Palladiumkatalysator – Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in der Originalvorschrift – und eine Hilfsbase eingesetzt.^[9] Der entsprechende Katalysezyklus (Schema 5, rechts) setzt sich aus verschiedenen Teilschritten zusammen und beginnt zunächst mit der oxidativen Addition der Aryl-, Alkenyl- oder Halogenspezies an das Metallzentrum (1). Daraufhin erfolgt der mit einer Salzmetathese verbundene Ligandenaustausch durch die Hilfsbase Kaliumacetat (KOAc) (2). Im Anschluss kommt es zur Transmetallierung, der eine Quaternisierung des Borylzentrums ebenfalls durch die Hilfsbase vorausgeht (3). Schlussendlich erfolgt die reduktive Eliminierung des gewünschten Zielmoleküls unter Regeneration des eingesetzten Katalysators (4).

Während in der frühen Phase die Zahl der zugänglichen Boronsäureester noch begrenzt war, sind inzwischen verschiedenste Struktur motive realisiert worden, nicht zuletzt dank der heutzutage großtechnisch dargestellten Tetraalkoxydiborane(4) B_2Cat_2 und B_2Pin_2 . Ganz analog zum bereits beschriebenen Katalysezyklus wird im Transmetallierungsschritt (3) statt des Boronsäureesters das entsprechende Diboran(4) eingesetzt. Anschließend wird dann der für die C–C-Knüpfung vorgesehene Boronsäureester reaktiv eliminiert (4). Vor allem die gute Regioselektivität sei an dieser Stelle hervorzuheben (Schema 5, links).^[10]

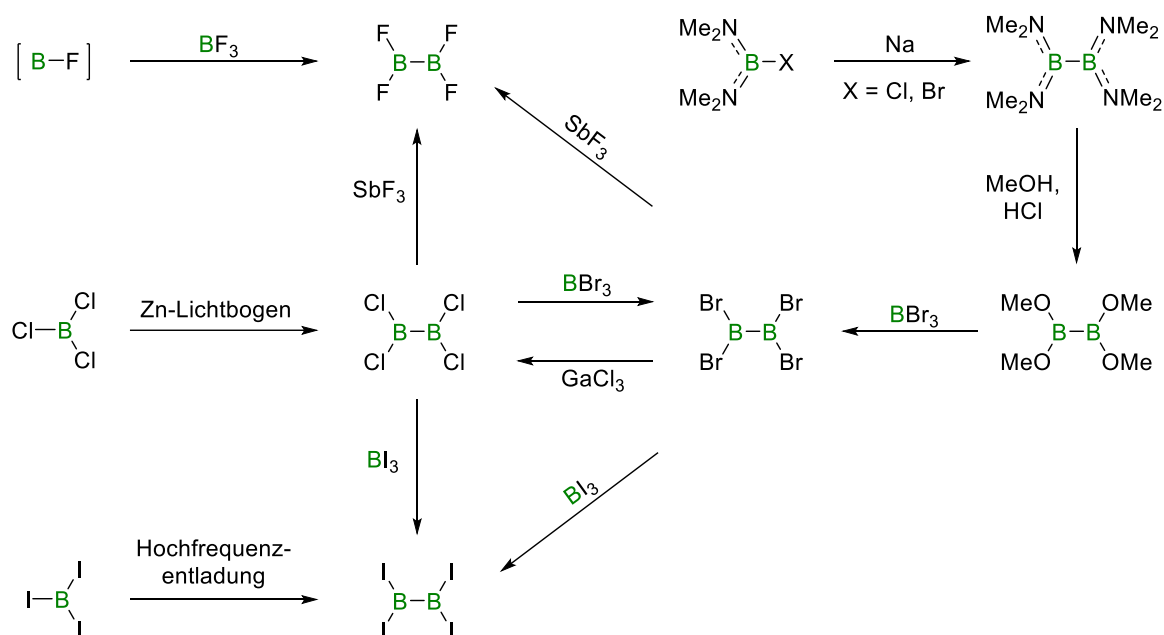


Schema 5: Gekoppelter Katalysezyklus einer Suzuki-Miyaura-Kupplung am Beispiel der Biphenylsynthese in Gegenwart von Bis(pinakolato)diboran(4) und Kaliumacetat (KOAc).

Die erhebliche Bedeutung der Suzuki-Miyaura-Kupplung in der Laborchemie, sowie in industriellen Prozessen, liegt in den vielfältigen Vorteilen dieser Methode im Vergleich zu anderen Kupplungsreaktionen begründet: kommen beispielsweise bei der Stille- und Negishi-Kupplung toxische Zinn- und Zinkorganyle zum Einsatz,^[11] werden in der Suzuki-Miyaura-Kupplung wenig toxische Borylfunktionen eingesetzt. Außerdem werden lediglich milde Reaktionsbedingungen benötigt, was eine breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ermöglicht und mit einer Kosten- und Energieersparnis in großindustriellen Prozessen einhergeht.^[11]

Unter der Verwendung speziell funktionalisierter Katalysatoren und Boronsäuren als Borylfunktionen ist sogar eine Reaktionsführung im wässrigen Medium möglich, ein weiterer Fortschritt mit Blick auf die Nachhaltigkeit.^[51]

Diesen Exkurs schließend konnten Tetraalkoxydiborane(4) durch Nöth, ebenfalls ein bedeutender Pionier der Diboran(4)-Chemie, 1981 zur Darstellung von B_2Br_4 eingesetzt werden. Mit der Umsetzung von $B_2(OMe)_4$ in Gegenwart eines vierfachen Überschusses an Bortribromid konnte so ein milder, nasschemischer Zugang etabliert werden, der zugleich unabhängig von B_2Cl_4 abläuft.^[52]



Schema 6: Überblick über die bekannten Darstellungsrouten der Tetrahalogendiborane(4).

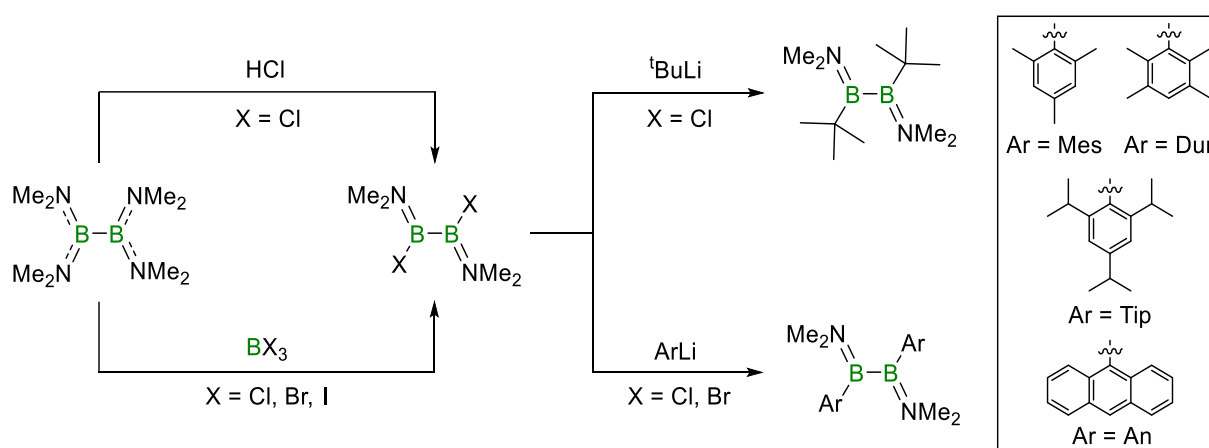
Den fehlenden Baustein zur Vermeidung der elektrochemischen Darstellung der anderen Tetrahalogendiborane(4) konnte Braunschweig 2017 liefern. Durch Transhalogenierungen mit SbF_3 , $GaCl_3$ bzw. BI_3 sind nun B_2F_4 , B_2Cl_4 bzw. B_2I_4 ausgehend von Tetrabromdiboran(4) in guten Ausbeuten generierbar (Schema 6).^[53]

Zusätzlich zu den bisher besprochenen homosubstituierten Diboranen(4), entwickelte sich auch ein reges Forschungsinteresse an Diboranen(4), die über mehr als einen Substituententypus verfügen. Bereits zwei Jahre nach der Publikation zur Synthese des Tetrakis(dimethylamino)diborans(4) zeigte Nöth, dass unter Einwirkung einer etherischen Chlorwasserstoff-Lösung $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ dargestellt werden kann.^[54] Wiederum zwei Jahre später wurde die Synthese insofern verbessert und erweitert, als dass durch eine Umsetzung mit BX_3 ($X = Cl, Br, I$) nun alle drei gängigen 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogendiborane(4) realisiert werden konnten (Schema 7).^[55]

Dieses gemischte Substitutionsmuster verbindet die Eigenschaften beider entsprechender Stammverbindungen miteinander, was sich auch in der chemischen Stabilität wiederfindet. Der stabilisierende Einfluss der Aminofunktionen ermöglicht eine kurzzeitige Handhabung bei

Raumtemperatur, wenn auch die Lagerung weiterhin, wie auch bei B_2Cl_4 , bei erniedrigten Temperaturen stattfinden muss.^[54]

Wenn auch die $B_2(NMe_2)_2X_2$ -Vertreter bereits unerwartete Reaktivitäten zeigen – die Umsetzung des Brom- bzw. Iodvertreterers mit Platin(0)-Komplexen führt nicht etwa zur Spaltung der zentralen Bor–Bor-Bindung, sondern zur oxidativen Addition der B–X-Bindung an das Metallzentrum^[56,57] – so stellen sie vor allem ein entscheidendes Zwischenprodukt auf dem Weg zu organisch-substituierten Diboranen(4) dar.



Schema 7: Synthese der 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dihalogenodiborane(4) und deren Umsetzung zu oxidations- und hydrolysestabilen 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diorganodiboranen(4).

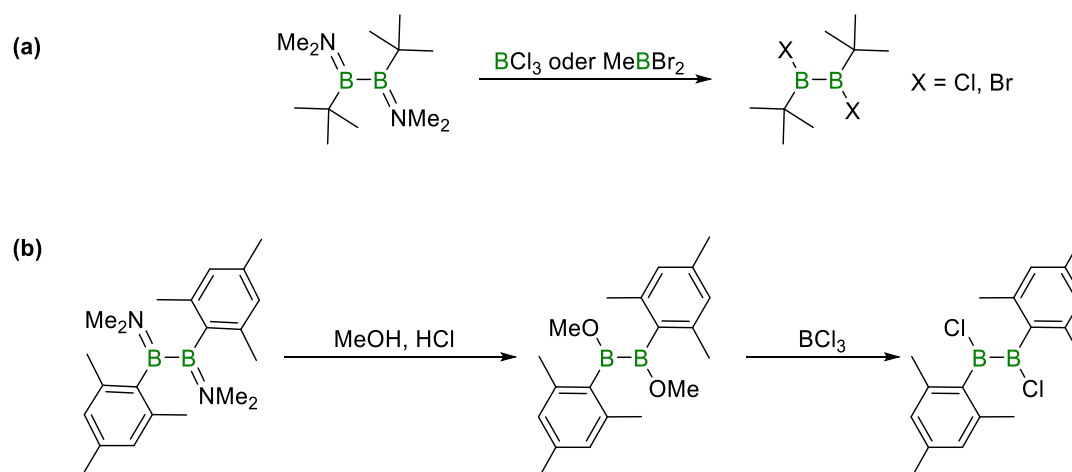
Nöth bediente sich zur Synthese der ersten 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dialkyldiborane noch der reduktiven Kupplung der entsprechenden Monoboran-Vorstufen in Gegenwart von Natrium oder Kalium und konnte so die ersten vier Vertreter der homologen Reihe der alkylsubstituierten Diborane darstellen.^[58] In den folgenden Jahren wurden dann vor allem Salzmetathesestrategien zur Darstellung weiterer organischer Substitutionsmuster etabliert. Die Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit einer tBuLi -Lösung führte so in guten Ausbeuten zum *tert*-Butyl-substituierten Derivat.^[59]

Darüber hinaus wurden auch Allyl-, Allenyl-, Alkynyl- und Arylfunktionen eingeführt.^[60–63] Unter den aromatisch funktionalisierten Bis(dimethylamino)diboranen(4) sind vor allem die sterisch anspruchsvollen Mesityl- (2,4,6-Trimethylphenyl), Duryl- (2,3,5,6-Tetramethylphenyl), Tripyl- (2,4,6-Tri(*isopropyl*)phenyl) und Anthracenylsubstituenten hervorzuheben, die mit ihrer räumlichen Abschirmung oxidations- und hydrolysestabile Vertreter zugänglich machen (Schema 7).^[64,65]

Die Reaktivitäten der Verbindungen mit diesem Substitutionsmuster ($B_2(NMe_2)_2R_2$) wurden bisher wenig untersucht. Eines der wenigen Beispiele lieferte Power 1992 mit der Reduktion des $B_2(NMe_2)_2Ph_2$ zu der korrespondierenden dianionischen Spezies. Es kommt zur eingangs

erwähnten Populierung des bindenden LUMOs und dementsprechend zu einer Verkürzung der B–B-Bindung. Diese nun zu einem Alken isoelektronische Verbindung bestätigt damit die postulierte Theorie zur Bindungsverstärkung in Diboranen(4).^[66]

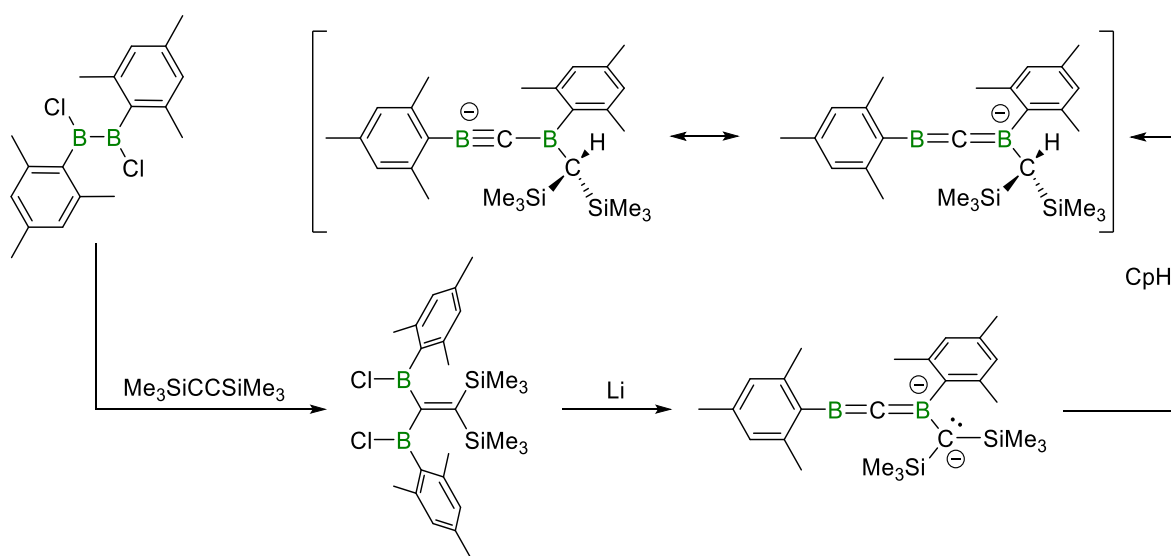
Die kinetische Inertisierung, die von den raumfassenden Substituenten ausgeht, erlaubt zudem den Austausch der Dimethylaminofunktionen gegen schwächere π -Donoren. Zwar sammelte Timms 1968 bereits erste Hinweise, dass Diborane(4) der Summenformel $B_2X_2R_2$ generiert werden können, allerdings konnten erst durch sterisch anspruchsvolle Reste entsprechende Verbindungen isoliert werden.^[67] So zeigte Nöth, dass durch Verwendung von BCl_3 bzw. $MeBBR_2$ eine direkte Halogenierung zum 1,2-Dihalogen-1,2-di(*tert*-butyl)diboran(4) möglich ist (Schema 8a). Darüber hinaus können, analog zur bereits beschriebenen säurekatalysierten Methanolyse, die Dimethylaminogruppen durch Methoxyfunktionen ersetzt werden und anschließend ebenfalls durch den Einsatz des entsprechenden Trihalogenborans in Halogene überführt werden (Schema 8b).^[59,68,69]



Schema 8: (a) Direkter Amin–Halogen-Austausch zu 1,2-Dihalogen-1,2-di(*tert*-butyl)diboranen(4); (b) Darstellung des 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) über eine Methoxyzwischenstufe.

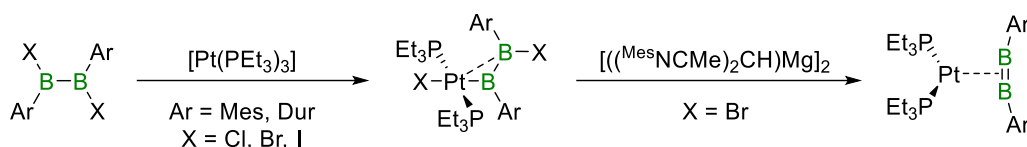
Durch den Austausch der Aminofunktionen gegen die synthetisch wertvollen Halogenidsubstituenten sind diese Verbindungen auch für Folgereaktivitäten nutzbar. Bei der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) mit dem sterisch anspruchsvolleren Bis(trimethylsilyl)acetylen konnte Berndt eine oxidative Addition des Diborans erreichen. Im Gegensatz zur bereits beschriebenen Anlagerung des Tetrachlordiborans(4) an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, erfolgt in diesem Fall eine 1,1-Addition unter Migration eines Silylrestes und der Ausbildung einer C–C-Doppelbindung. Durch die Reduktion des entstandenen zweifach terminal borylierten Olefins kommt es zu einer endgültigen Bindungsspaltung der Kohlenstoffbindung durch die Insertion eines der beiden Borylfragmente in eben diese. Eine

anschließende, einfache Protonierung mit Cyclopentadien führt zu einer linearen, anionischen Struktur, die als isoelektronisches Äquivalent eines Allenylkations beschrieben werden kann. Besonders auffällig bei diesem System ist der Abstand zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem mit nur einem Mesitylrest substituierten Borzentrum. Die Bindungslänge ist mit 1.339(6) Å auffallend kurz. Die B–B-Bindungen vergleichbarer Systeme, wie das von Nöth publizierte Amino(9-fluorenylid)boran mit einer Bindungslänge von 1.424(3) Å,^[70] fallen deutlich länger aus. Dies legt die Vermutung nahe, dass das von Berndt dargestellte System über eine B–C-Bindung mit partiellem Dreifachbindungscharakter verfügt und durch eine entsprechende mesomere Grenzstruktur beschrieben werden kann (Schema 9).



Schema 9: Syntheseroute zu einer partiellen Bor–Kohlenstoff-Dreifachbindung ausgehend von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4). Die Lithiumkationen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Darüber hinaus sind auch Reaktivitäten bekannt, in denen die zentrale Bor–Bor-Bindung intakt bleibt. Analog zur bereits beschriebenen oxidativen Addition von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diaryldiboranen(4) an ein Platin(0)-Zentrum, können auch ausgehend von Diaryldihalogenidiboranen die entsprechenden Komplexe gebildet werden. Die fehlenden Aminogruppen und die damit einhergehende geringe elektronische Stabilisierung der Borzentren ermöglicht unter dem Verlust beider Halogenatome eine Reduktion der B–B-Bindung durch das Reduktionsmittel „Mg(I)“ ($[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]\text{Mg}_2$), die zu einem Diborenplatinkomplex führt (Schema 10).^[71]



Schema 10: Oxidative Addition von 1,2-Diaryl-1,2-dihalogendiborane(4) an ein Platinzentrum und anschließende Reduktion zu einem *side-on* koordinierten 1,2-Diaryldiboren.

Im Gegensatz zu vergleichbaren *side-on*-Komplexen der Alkine des Typs $\text{L}_2\text{Pt}(0)(\text{C}_2\text{R}_2)$ weist der Diborenkomplex eine andere Symmetrie auf, die dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD-Modell) widerspricht, wobei die Ursache in der elektronischen Struktur begründet liegt.^[72,73] In der Regel kommt es zu einer Schwächung der Dreifachbindung im Alkin, durch eine π -Rückbindung vom besetzten $d_{x^2-y^2}$ Orbital des Metalls in das unbesetzte, antibindende π^* -Orbital des Alkins, dessen Knotenebene in der gleichen Ebene wie die beiden Reste der Dreifachbindung liegt. Die Verringerung der Bindungsordnung führt deshalb zu einer Abwinkelung dieser Reste. Im Falle des Diborens mit einer um zwei reduzierten Elektronenzahl, erfolgt die π -Rückbindung in ein unbesetztes, bindendes π -Orbital, sodass die Bindungsachse des Diborens orthogonal zur $\text{L}_2\text{Pt}(0)$ -Ebene steht und nicht coplanar, wie im Falle des Alkins. Durch die Populierung des bindenden Orbitals kommt es sogar – im Widerspruch zum DCD-Modell – zu einer Erhöhung der Bindungsordnung (Abbildung 3).^[71]

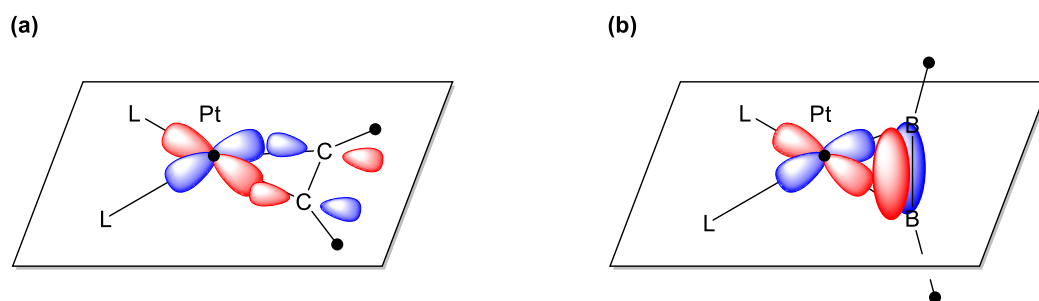


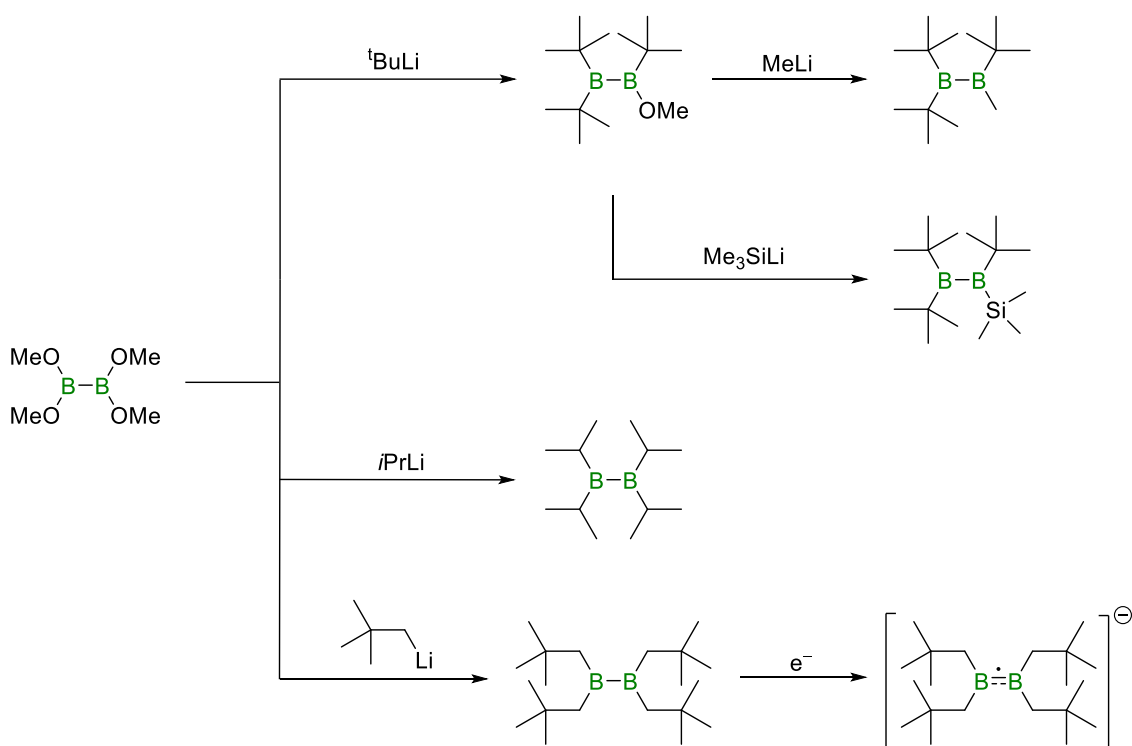
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bindungssituation (a) in einem *side-on* Alkincomplex und (b) in einem *side-on* Diborenkomplex. Darstellung in Anlehnung an die entsprechende Veröffentlichung.^[71]

Auch die Tetraorganyldiborane(4) zeigen im Vergleich zu den isosteren Alkenen unterschiedliche Eigenschaften, sodass seit den 80er Jahren auch vermehrt an der Synthese eben dieser geforscht wird. Da durch die organischen Substituenten in aller Regel keine elektronische Stabilisierung der B–B-Bindung erfolgen kann, müssen diese Reste über eine große sterische Abschirmung verfügen, um eine Disproportionierung des Diborans(4) zu Monoboranen zu vermeiden.

Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1980 von Nöth durch nukleophile Substitution des Tetramethoxydiborans(4) erreicht. Dabei konnten drei Methoxygruppen gegen

tert-Butyl-Funktionen ersetzt werden. Die vierte Substitution konnte allerdings nur mit dem deutlich kleineren Methylolithium erreicht werden. Alternativ erwies sich auch eine Silylierung mit Trimethylsilyllithium als erfolgreich. Während $B_2(CMe_3)_3Me$ bis 50 °C stabil ist, kann der oxidationsunempfindliche Silylvertreter $B_2(CMe_3)_3(SiMe_3)$ sogar bis 80 °C erhitzt werden, ohne Zersetzungsspuren zu zeigen.^[59]

Wird als Metallorganyl Isopropyllithium eingesetzt, so ist im Gegensatz zum *tert*-Butyl-Vertreter auch eine Peralkylierung zum $B_2(iPr)_4$ möglich. Die verringerte sterische Abschirmung wird durch die erniedrigte Zersetzungstemperatur von ca. 40 °C deutlich.^[74]

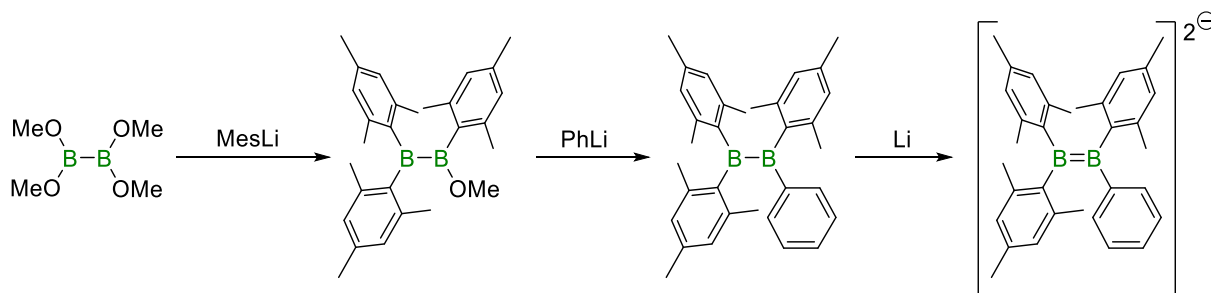


Schema 11: Salzmetatheserouten zu den ersten Tetraalkyldiboranen(4).

In der Reihe der Tetraalkyldiborane(4) ist noch der Neopentylvertreter zu nennen, dessen einfach reduzierte Spezies, das Radikalanion $[B_2(neop)_4]^-$, von Nöth 1981 als erster Hinweis auf Diboransysteme mit Mehrfachbindungscharakter ESR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (Schema 11).^[75]

Etwa zehn Jahre später konnte Power den ersten dianionischen Vertreter isolieren, der zudem über eine erhöhte Bindungsordnung verfügte. Angelehnt an die bereits beschriebene, von Nöth veröffentlichte Synthese, stellte er durch mehrstufige Substitutionsreaktion ausgehend von Tetramethoxydiboran(4) das erste vierfach arylierte Diboran(4), B_2Mes_3Ph , dar, welches sich verglichen mit den Tetraalkyldiboranen(4) durch eine erhöhte thermische Stabilität auszeichnet.^[76] Durch die zweifache Reduktion mittels elementarem Lithium konnte dann das

entsprechende Dianion, $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$, isoliert werden. Dass die Bindungsordnung der zentralen Bor–Bor-Bindung erhöht wurde, kann durch eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-spektroskopischen Signals um ca. 75 ppm sowie durch eine nachweisbare Bindungsverkürzung im Festkörper von 1.706(12) Å im neutralen Diboran(4) zu 1.636(11) Å in der zweifach reduzierten Spezies belegt werden. Darüber hinaus führt die doppelte Besetzung des vormaligen LUMOs in $\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}$ zu einer deutlichen Verringerung des Abstandes zwischen HOMO und LUMO in $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$, wodurch Letztere, im Gegensatz zur farblosen Neutralverbindung eine intensiv rote Färbung aufweist (Schema 12).^[26]

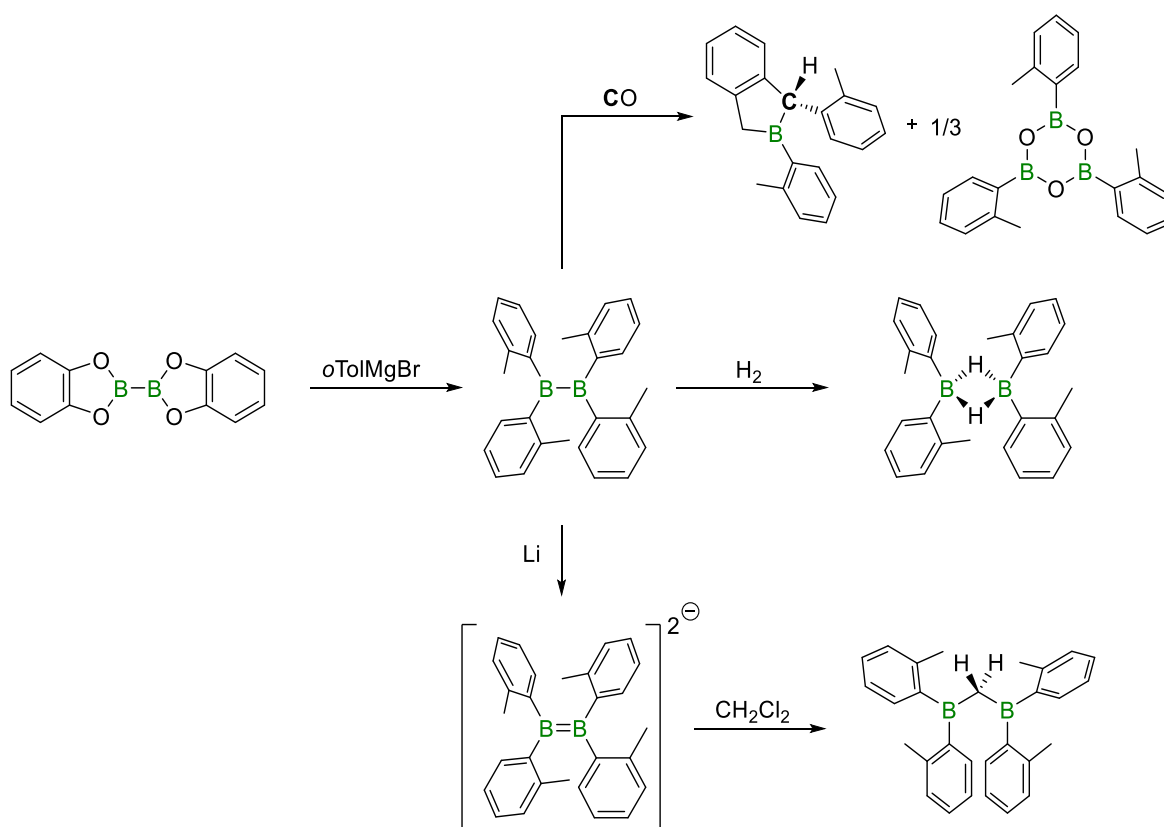


Schema 12: Synthese des ersten Tetraaryldiborans(4) und dessen Reduktion zum entsprechenden Dianion. Die Lithiumkationen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Verglichen mit dem B–B-Abstand der neutralen Diborenspezies (1.561(18) Å) von Robinson aus dem Jahr 2007 fällt diese Verkürzung zwar kleiner aus als vielleicht für eine Bor–Doppelbindung erwartet, dies kann allerdings mit der elektrostatischen Abstoßung der beiden negativen Ladungen im Dianion erklärt werden.^[27]

Es dauerte über 20 Jahre bis neue Impulse das Feld der Tetraaryldiboran(4)-Chemie wieder belebten. 2017 etablierte Yamashita den ersten identisch substituierten Arylvertreter, das $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$, und untersuchte dessen Reaktivität. Es konnte gezeigt werden, dass sich derartige Diboransysteme zur Aktivierung niedermolekularer Verbindungen (H_2 , CO) eignen, oder deren reduzierte Spezies als Syntheseäquivalent eines Borylanions eingesetzt werden kann.^[77–79] Die Addition des molekularen Wasserstoffs läuft unter milden Bedingungen ab. DFT-Rechnungen zeigten, dass es zunächst zu einer Koordination des H_2 -Moleküls an eines der Borzentren kommt, gefolgt von einer Pyramidalisierung eben dieses Zentrums. Im nächsten Schritt folgt die Spaltung der Bor–Bor-Bindung, die mit einer Protonenmigration verbunden ist. Wie für solche Systeme bereits bekannt, dimerisiert das entstandene Diarylboran zu einem Tetraaryl(dihydrido)diboran(6).^[77] Darüber hinaus kann das dargestellte Tetra(*ortho*-tolyl)diboran(4) auch zu einer vollständigen Spaltung der C–O-Dreifachbindung des Kohlenstoffmonoxids eingesetzt werden. Auch hier äußert sich die starke Lewisacidität des Diborans in milden Reaktionsbedingungen, so dass die Reaktion bei Raumtemperatur und unter

Normaldruck abläuft. Dabei wird die zentrale Bor–Bor-Bindung gespalten, das Sauerstoffatom des Kohlenmonoxids wird in ein Oxoboran-System implementiert, welches zu dem entsprechenden tolylsubstituierten Boroxin trimerisiert. Das Kohlenstoffatom konnte hingegen durch ^{13}C -Markierungsexperimente als Teil eines Boraindan-Systems identifiziert werden. Die Koordination des CO-Moleküls über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom, gefolgt von einer Insertion des Kohlenstoffatoms in die Bor–Bor-Bindung und mehreren Umlagerungsreaktionen, die schlussendlich in einer C–O-Bindungsspaltung resultieren, erscheinen als Mechanismus, gestützt auf DFT-Berechnungen, plausibel.^[78]

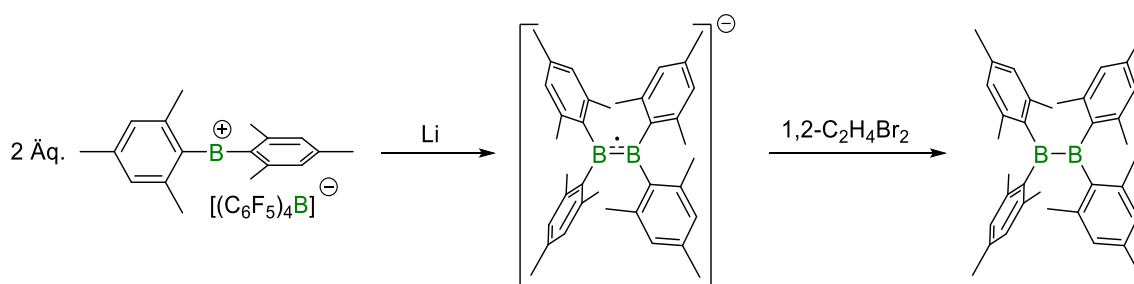


Schema 13: Synthese eines homosubstituierten Tetraaryldiborans(4) und dessen Folgereaktivität. Die Lithiumkationen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Im Gegensatz zu dem Trimesitylphenyldiboran(4)-Dianion, untersuchte Yamashita auch die Reaktivität des aus $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$ dargestellten Dianions. Die Umsetzung der reduzierten Spezies mit Dichlormethan führte zur Ausbildung eines symmetrischen, bisborylierten Methanderivates. Dabei handelt es sich um ein Produkt, das ebenfalls aus einer zweifachen Salzmetathese des Dichlormethans mit zwei Äquivalenten des hypothetischen Di(*ortho*-tolyl)borylanions resultieren könnte, sodass die reduzierte Spezies $\text{Li}_2[\text{B}_2(o\text{-Tol})_4]$ auch als Syntheseäquivalent eines Borylanions bezeichnet werden kann. So führte eine Umsetzung mit

elementarem Schwefel unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Schwefel–Bor–Heterocycluses ebenfalls zu einer Spaltung der Bor–Bor-Bindung (Schema 13).^[79]

Erst kürzlich veröffentlichte Shoji zudem einen neuen synthetischen Zugang zu den Tetraaryldiboranen(4), durch den das bisher nicht zugängliche Tetramesityldiboran(4) realisiert werden konnte. Die Knüpfung der zentralen Bor–Bor-Bindung erfolgte hier durch die Reduktion zweier Äquivalente des Dimesitylboroniumkations mittels Lithium. Das dabei entstehende Radikalanion $[\text{B}_2\text{Mes}_4]^{-}$ wurde durch die Zugabe von Dibromethan zur neutralen Spezies oxidiert. Neben der, vermutlich auf der großen sterischen Abschirmung beruhenden, Stabilität gegenüber Hydrolyse und Oxidation mit Luftsauerstoff, zeigt das Molekül auch überraschende elektronische Eigenschaften. Abhängig von der Geometrie des angeregten Zustandes S_1 , der eine planare oder eine verdrehte Struktur annehmen kann, erreicht die emittierte Strahlung unterschiedliche Wellenlängen und zeigt dementsprechend blaue oder orangene Fluoreszenz (Schema 14).^[80]



Schema 14: Synthese des homosubstituierten Tetramesityldiborans(4). Das Lithiumkation wurde zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Gerade diese neuen Ergebnisse beweisen, dass von diesen vermeintlich einfachen Molekülen abhängig vom gewählten Substitutionsmuster vielfältige Reaktionspfade eingegangen werden können und mit Gewissheit deren volles Potential noch nicht ausgeschöpft wurde. Mit Blick auf den Trend zur grünen Chemie und Nachhaltigkeit bieten sich solche in der Regel nicht toxischen Organoborylverbindungen an, die bereits jetzt in großtechnischen Prozessen aber auch als hoch spezifische Substrate in der Grundlagenforschung Anwendung finden.

1.3 Borhaltige Makromoleküle

Aufgrund seiner einzigartigen elektronischen Eigenschaften und der damit einhergehenden Sonderstellung im Periodensystem der Elemente stellt Bor auch ein begehrtes Element zur Funktionalisierung von makromolekularen Systemen dar. In seiner elementaren Form wird es unter anderem als Faser zur Verstärkung von Kunststoffen eingesetzt.^[66] In gebundener Form sind ebenso zahlreiche Anwendungsbeispiele bekannt. So werden etwa Polyaminoborane als Vorstufen für Bornitridkeramiken verwendet.^[81]

Vor einer eingehenderen Betrachtung bietet sich eine systematische Klassifizierung borhaltiger Polymere an. Zu den klassischen anorganischen Polymeren werden Moleküle gezählt, deren Wiederholungseinheiten sich aus einem Boratom und einem Heteroatom zusammensetzen (B–X-Systeme). Die bereits erwähnten Polyaminoborane, die vor allem über Dehydropolymerisationen dargestellt werden,^[82,83] zählen zu dieser Kategorie. Zudem sind auch Systeme bekannt, bei denen Stickstoff durch das höhere Homolog Phosphor ersetzt wird. Diese Polyphosphinoborane können ebenfalls über eine Dehydropolymerisation synthetisiert werden,^[84] noch höhere Molmassen werden allerdings durch eine metallfreie Thermolyse Lewis-Basen-stabilsierter Phosphinoborane erreicht.^[85] Wie auch die Polyaminoborane werden die Phosphorderivate als Keramikvorstufen eingesetzt und auch Anwendungen als Elastomere und Flammschutzmittel werden diskutiert.^[85] Ein ebenso intensiv bearbeitetes Feld stellen anorganische/organische Hybridpolymere da, die vor allem aus Kohlenstoff und Bor bestehen (B–C-Systeme). Letztere können weiter unterteilt werden in Makromoleküle, deren Wiederholungseinheit sich aus Kohlenstoffatomen und Boratomen zusammensetzt, und Kohlenstoffketten, die in ihren seitlichen Substituenten über Borfunktionen verfügen. Während die postsynthetische Modifikation von organischen Polymeren mit Borylierungsreagenzien eine gängige Methode zur Funktionalisierung darstellt, sind Organoborpolymere, die ihre Boratome in der Hauptkette tragen, weitaus schwieriger zugänglich und deren Anzahl deutlich limitiert.^[86]

Zu diesem Gebiet konnte in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts Chujo erhebliche Beiträge beisteuern. Als Synthesestrategie zur B–C-Bindungsknüpfung wurde hierbei auf Salzmetathesen zurückgegriffen. So konnte durch die Umsetzung elektronenreicher, aromatischer, bifunktionaler Grignardreagenzien mit sterisch anspruchsvollen Aryl(dimethoxy)boranen eine Verkettung erreicht werden (Schema 15). Als entscheidend für eine erfolgreiche Synthese erwies sich der Elektronenreichtum des Arylverknüpfungsreagenz.

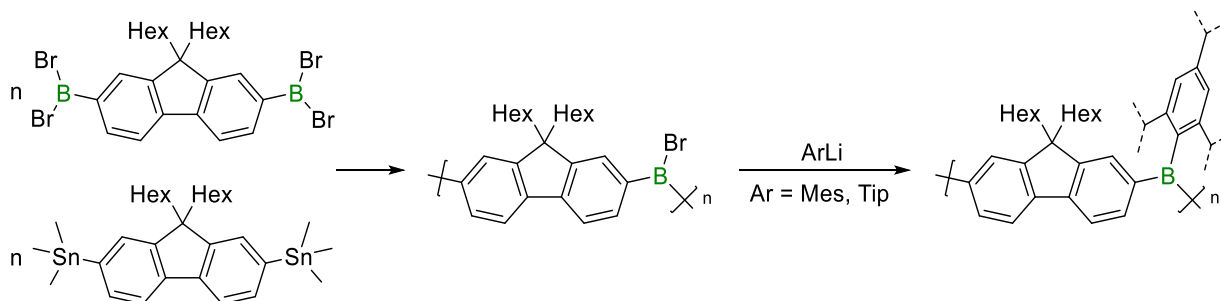
Wurde als Edukt für die Grignardverbindung 1,4-Dibrombenzol gewählt, konnte keine Umsetzung beobachtet werden.^[87]



Schema 15: Polymerisation von Aryldimethoxyboranen mit bifunktionellen Grignardreagenzien.

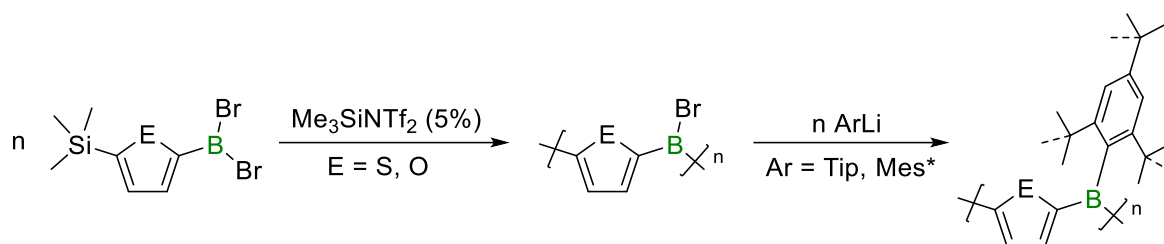
Chujo berichtete weiter über Organolithiumverbindungen, die ebenfalls zur Verkettung eingesetzt wurden, allerdings limitierte die hohe Reaktivität der eingesetzten metallorganischen Reagenzien häufig einen kontrollierten Aufbau der Makromoleküle.^[88]

Besser kontrollierbare Reaktionsbedingungen konnte Jäkle erreichen, indem er auf Zinnorganyle zur Salzeliminierung zurückgriff, die nicht *in situ* generiert werden mussten, sondern als isolierte Feststoffe eingesetzt wurden. Dabei wurde für die Borylspezies, wie auch für die Stannanverbindung das gleiche Design des Verknüpfungsreagenzes auf Fluorenylbasis gewählt (Schema 16).^[89]



Schema 16: Verkettung mittels Zinn–Bor-Austausch und postsynthetische Arylierung der Borzentren.

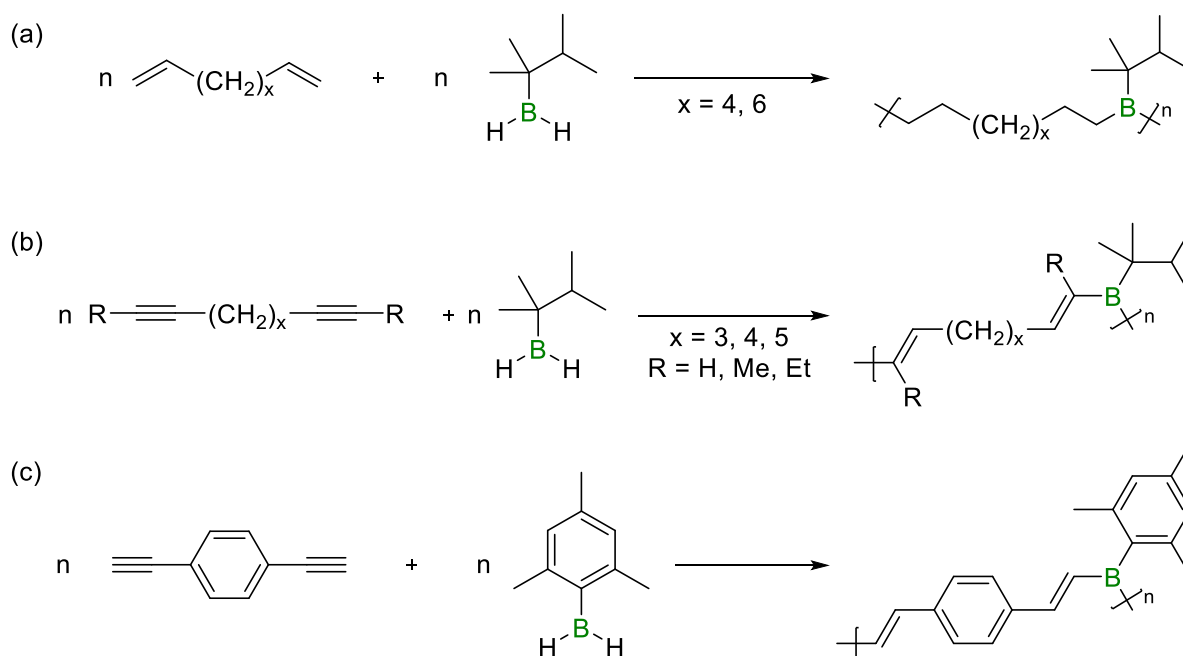
Problematisch für kommende Anwendungen der so dargestellten Systeme könnte die hohe Toxizität der eingesetzten Zinnorganyle sein. Durch den Einsatz des leichteren Homologs – das ungiftige Silicium – konnte Helten diesen Nachteil beheben. Allerdings läuft der propagierte Silicium–Bor-Austausch nicht unter vergleichbar milden Bedingungen ab, sodass der Einsatz des Katalysators Trimethylsilyltriflimid ($\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$) von eminenter Wichtigkeit für die Verknüpfung der Monomere ist. Während das von Jäkle publizierte System aus zwei unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut wurde, setzte Helten borylierte Heteroarylsilane ein, die beide an der Reaktion beteiligte Gruppen in einem Molekül beinhalten. (Schema 17).^[90]



Schema 17: Oligomerisierung unsymmetrisch funktionalisierter Heteroaromaten durch Silicium–Bor-Austausch ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tris}(tert\text{-butyl})\text{phenyl}$).

Bei den bisher gezeigten Strategien zur Synthese borhaltiger Polymere handelt es sich in allen Fällen um Kondensationsreaktionen, die dementsprechend ein kleines Eliminierungsprodukt generieren. In der organischen Chemie werden bevorzugt auch Additionsstrategien zur Darstellung makromolekularer Systeme eingesetzt. Eine ebenfalls etablierte Funktionalisierung im niedermolekularen Bereich stellt die Hydroborierung dar, die sich durch eine hohe Selektivität und sehr gute Ausbeuten auszeichnet.^[11]

Chujo gelang es, solche Hydroborierungsreaktionen als Schlüsselschritt zur Darstellung von Organoboranpolymeren zu nutzen. Zunächst wurden Alkylborane mit bifunktionellen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt und es wurden entsprechende, borhaltige Polyethen- und Polyethinderivate erhalten (Schema 18a,b).^[91,92]



Schema 18: Oligomerisierung verschiedener Borane mit ungesättigten Verknüpfungsreagenzien *via* Hydroborierung.

Die so gewonnenen Systeme erwiesen sich allerdings als zersetzungsanfällig gegenüber einer Oxidation mit Luftsauerstoff. Eine deutliche Verbesserung konnte durch ein verändertes Substitutionsmuster beider Bausteine erreicht werden. So konnte die Stabilität der dargestellten

Makromoleküle durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Arylboranen genauso erhöht werden, wie durch die Verwendung funktionalisierter Dialkynylare (Schema 18c).^[93]

Da es sich bei diesen Systemen zusätzlich über eine durchweg sp^2 -hybridisierte Hauptkette handelt, ist eine π -Konjugation möglich. Experimentell kann dies durch die Beobachtung einer starken Fluoreszenz im blauen Bereich bestätigt werden.^[93]

Die gezeigten Beispiele beschränken sich alle auf Systeme, die lediglich Monoborane in den Wiederholungseinheiten tragen. Diboranfragmente als Bausteine sind dagegen bisher unbekannt. Dabei könnten durch die Lewis-aciden B_2 -Einheiten neue optoelektronische Eigenschaften ermöglicht und neue synthetische Stellschrauben etabliert werden.

II. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Kontrollierte Oligomerisierung von Diboranen(4) mit B(sp²)-B(sp²)-Einheiten

Aufbauend auf Chujos Konzept zur Polymerisierung ungesättigter Arylsysteme mittels Hydroborierung^[93] sollte eine analoge Strategie auf Diboran(4)-Systeme angewandt werden. Chujo gelang durch die Umsetzung von 1,4-Diethinylbenzol mit Mesitylboran die Synthese eines oligomeren Systems mit einer zahlenmittleren Kettenlänge von 25 Wiederholungseinheiten.^[93] Der ungesättigte Baustein sollte nun so in der Gestalt modifiziert werden, dass die Verkettung unter analogen Bedingungen abläuft und ein entsprechendes Diboran(4)-haltiges Makromolekül entsteht (Abbildung 4a). Um dies zu erreichen, ist die Darstellung entsprechender Diboran(4)-Bausteine notwendig. Als Strukturmotiv wurden 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-diaryldiborane(4) gewählt, deren Aromaten in *para*-Position zum Borylsubstituenten mit Ethinylgruppen funktionalisiert sind (Abbildung 4b). Derartige Systeme sind in der Literatur bisher nicht bekannt und müssen deshalb zunächst dargestellt werden.

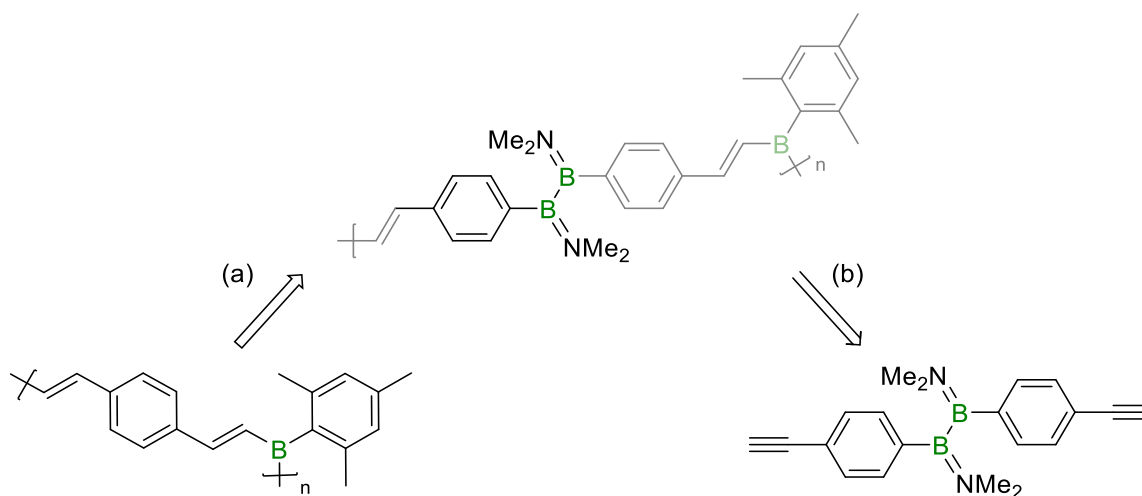
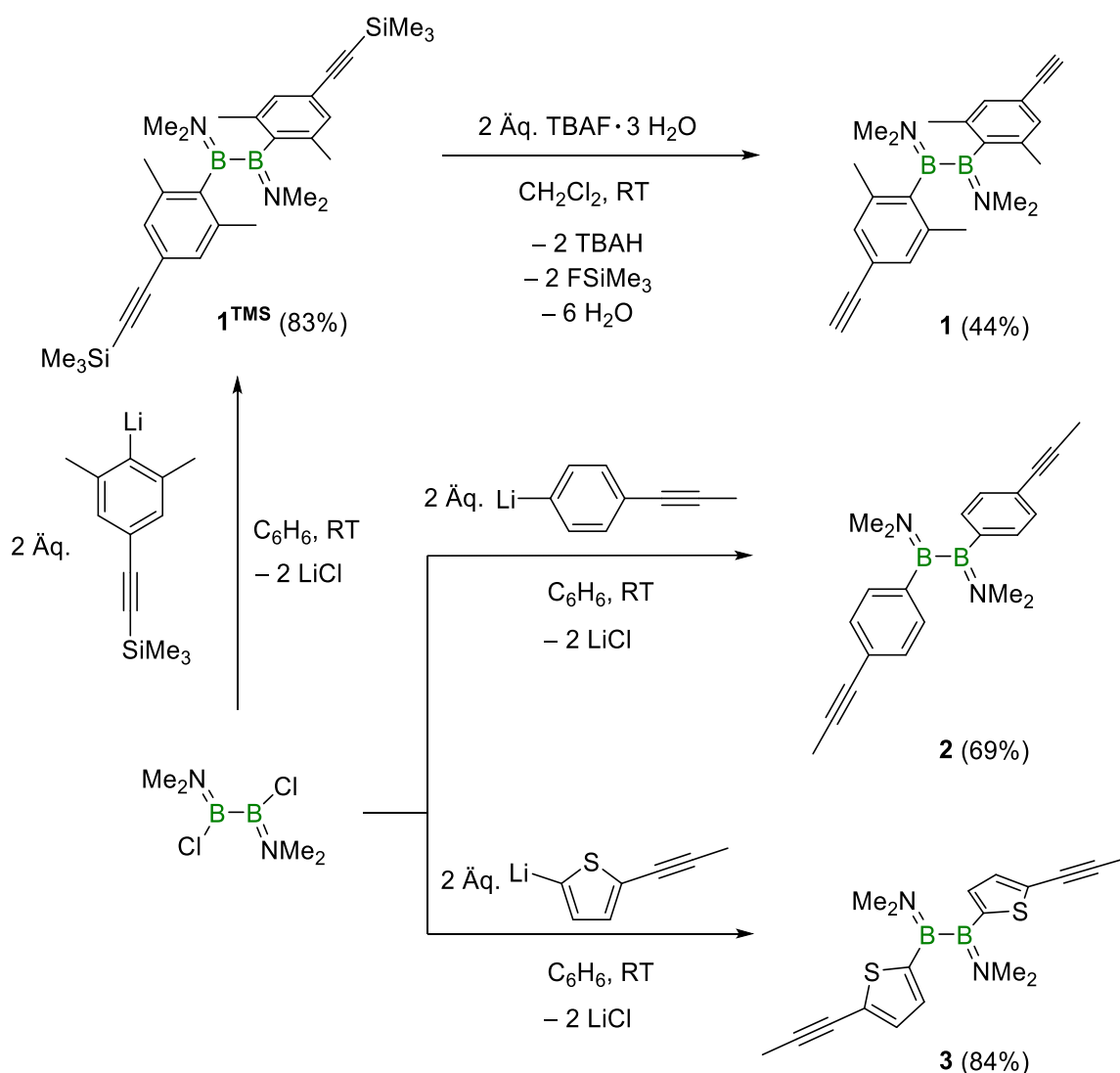


Abbildung 4: (a) Geplante Modifizierung von Chujos Oligomer; (b) Ableitung des entsprechenden monomeren Bausteins.

2.1.1 Synthese Alkinyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4)

Im Rahmen der Masterarbeit gelang bereits die Synthese eines geeigneten Monomers, die zur Vollständigkeit hier nochmal aufgegriffen werden soll (Schema 19). Durch eine Salzmetathese-Strategie konnte das gewünschte Diboran(4) **1**^{TMS} in guten Ausbeuten erhalten werden.^[1] Für eine erfolgreiche Reaktion ist es wichtig, kein Substrat mit einem terminalen Alkin einzusetzen, da sonst die Bildung des Lithiumorganyls nicht möglich wäre. Der pK_S-Wert eines terminalen

Alkins beträgt circa 25,^[94] sodass die verwendete Base lediglich das Ethinderviat deprotonieren würde. Würde der Li-X-Austausch dennoch gelingen, käme es trotzdem zu einer Deprotonierung des terminalen Protons der Dreifachbindung, da Benzole einen pK_s -Wert von circa 43 besitzen.^[94] Im vorliegenden Fall wurde deshalb ein silyliertes Alkin eingesetzt, welches im Anschluss an die B–C-Bindungsknüpfung durch eine Fluorodesilylierung entschützt werden kann.^[1] Dies ist möglich, da sich **1**^{TMS} als unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation erwiesen hat, wie es auch bereits für das Mesitylderivat bekannt war.^[64]



Schema 19: Synthese neuartiger Alkynyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4) (TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid, TBAH = Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid).

Aufbauend auf dieser Synthese wurden nun weitere Struktur motive realisiert. Wie ebenfalls bereits bekannt, können die in 2- bzw. 6-Position methylierten aromatischen Ringe nicht frei um deren B–C-Bindungsachse rotieren.^[1,64] Um eine solche Rotation zu ermöglichen, wurde analog zur vorherigen Reaktion ein in *para*-Position lithiiertes Phenylacetylderivat

eingesetzt, um Verbindung **2** darzustellen. Diesmal wurde als ungesättigter Rest am Aromaten eine Propinylfunktion gewählt, da eine anschließende Entschützung einer silylierten Spezies aufgrund der erwarteten Hydrolyseempfindlichkeit des Produkts nicht in Frage kam.

Um die elektronische Bandbreite der Zielsysteme weiter zu variieren, sollten zudem auch heteroaromatisch substituierte Diborane(4) synthetisiert werden. Zunächst wurde durch den Einsatz von 2-Thienyllithium der unsubstituierte Vertreter 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dithienyldiboran(4) **4** dargestellt. Die Synthese erfolgte analog zu den beiden arylierten Diboranen(4) **1**^{TMS} und **2**, sodass diese Route ebenfalls für die anschließende Darstellung der ungesättigten Verbindung **3** ausgehend von 2-Lithio-5-(propin-1-yl)thiophen angewandt wurde.

Für die Moleküle **1**^{TMS}, **1** und **2** wird eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) \approx 50$ ppm detektiert, die typisch für derartige Systeme ist.^[64] Im Gegensatz dazu weisen die beiden Heteroarylvertreter **3** und **4** eine um etwa 5 ppm ins Hochfeld verschobene Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 45$ ppm auf. Diese lässt auf eine erhöhte Elektronendichte an den Borylzentren schließen, die mit der Substitution durch die Thienylfragmente einhergeht. Diese Beobachtung steht ebenfalls im Einklang mit der Literatur.^[95,96]

Die erwähnte Rotationsbarriere entlang der B–C-Bindungsachse in den Molekülen **1**^{TMS} und **1** kann ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Bei Raumtemperatur zeigen die beiden Resonanzen der *ortho*-Methylgruppen des Arylsubstituenten ein äußerst breites, nicht klar voneinander getrenntes Singulett ($\delta(^1\text{H}) = 1.82$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 274$ Hz). Die Resonanzen der beiden *meta*-Protonen liegen ebenfalls als breites Singulett ($\delta(^1\text{H}) = 6.94$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 8.42$ Hz) vor. Eine Messung bei -30 °C liefert für die Methylfunktionen wie auch für die Protonen jeweils zwei scharfe Singuletts am unteren Ende des Koaleszenzbereiches.

Im Gegensatz zu Aromaten und Doppelbindungen, die aufgrund ihrer π -Bindungen einen Entschirmungseffekt gegenüber Kernen in deren Knotenebene aufweisen, zeigen Alkine aufgrund ihrer radialsymmetrischen Elektronenverteilung entlang der Bindungsachse einen starken Abschirmungseffekt, sodass im Falle von **1** das Signal des terminalen Protons bei $\delta(^1\text{H}) = 3.00$ ppm detektiert werden kann.^[97]

Neben der NMR-Spektroskopie können für Verbindungen, die ungesättigte Mehrfachbindungen enthalten, auch schwingungsspektroskopische Daten gesammelt werden. C≡C-Dreifachbindungen sind als empfindliche spektroskopische Sonden bekannt.^[98] So liefern die Verbindungen **1**^{TMS}, **1**, **2** und **3** typische Streckschwingungsresonanzen der Dreifachbindung im Bereich von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2099\text{--}2255$ cm⁻¹, die im IR-Spektrum moderat und

im Ramanspektrum sehr gut detektiert werden können.^[98] Zusätzlich zeigt das Diboran(4) **1**, das über zwei Ethinfragmente verfügt, eine Streckschwingung der terminalen C–H-Bindung bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3280 \text{ cm}^{-1}$.^[98] Diese Schwingungen sind zu erwarten und stellen zu einem späteren Zeitpunkt (Kapitel 2.1.3 – 2.1.6) darüber hinaus wichtige Vergleichswerte zur Reaktionskontrolle dar.

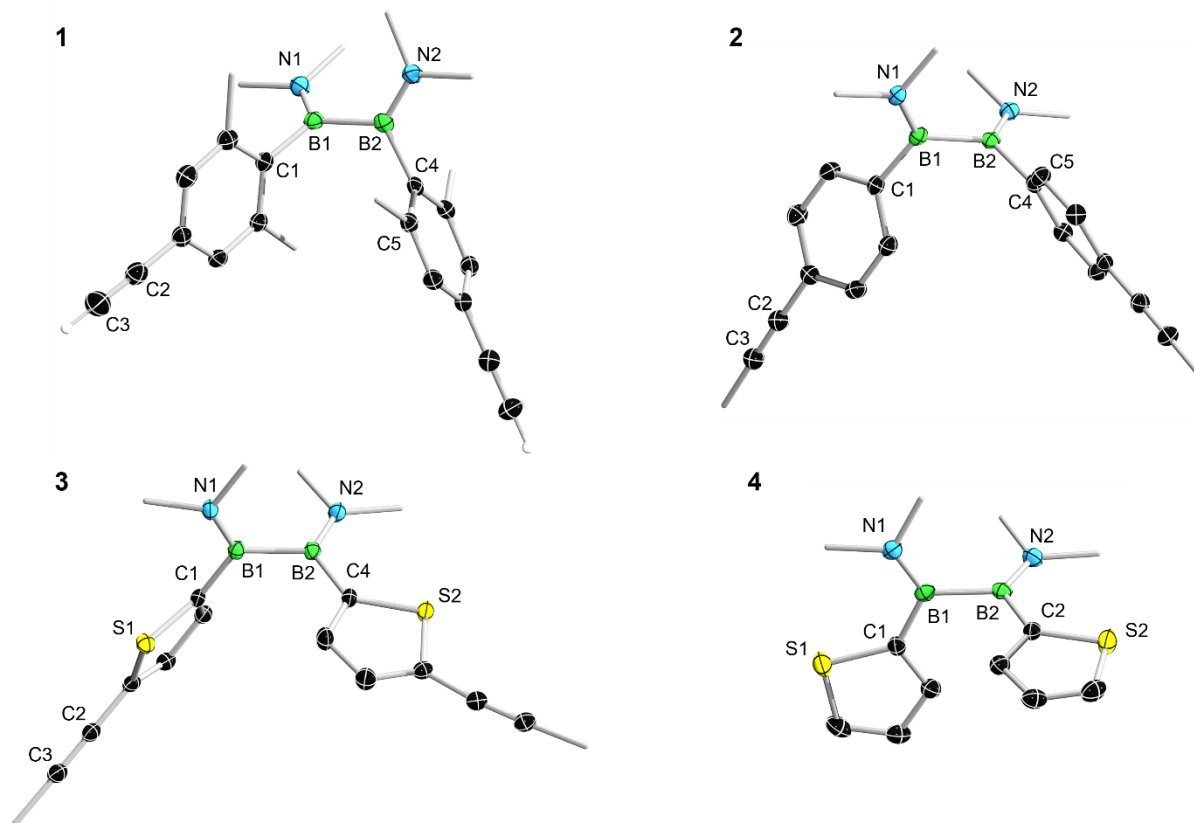


Abbildung 5: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **1** (oben links), **2** (oben rechts), **3** (unten links) und **4** (unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1**: B1–B2 1.716(2), B1–C1 1.593(2), B1–N1 1.394(2), C2–C3 1.186(3), C1–B1–B2–C4 57.4(2), N2–B2–C4–C5 100.8(2); **2**: B1–B2 1.713(3), B1–C1 1.591(3), B1–N1 1.397(3), C2–C3 1.194(3), C1–B1–B2–C4 86.8(2), N2–B2–C4–C5 118.6(2); **3**: B1–B2 1.723(2), B1–C1 1.584(2), B1–N1 1.393(2), C2–C3 1.193(2), C1–B1–B2–C4 81.2(2), N1–B1–C1–S1 48.5(2), N2–B2–C4–S2 1.2(2); **4**: B1–B2 1.721(3), B1–C1 1.569(2), B1–N1 1.401(2), C1–B1–B2–C4 83.5(2), N1–B1–C1–S1 2.9(2).

Zusätzlich konnten die Verbindungen **1–4** auch röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden (Abbildung 5). Dabei zeigen sich in allen vier Fällen typische Bor–Bor-Bindungslängen mit einer Bindungsordnung von eins (1.713(3)–1.723(2) Å) sowie ein starker mesomerer Donationseffekt der Stickstoffatome, der mit einem B–N-Abstand von 1.393(2) Å bis 1.401(2) Å im Bereich einer Doppelbindung liegt.^[99] Für die Verbindungen **1–3** wird zudem eine typische Dreifachbindungslänge der Atome C2 und C3 beobachtet (1.186(3)–

1.194(3) Å).^[19] Beide Borylfragmente der Diborane(4) sind darüber hinaus gegeneinander verdreht (C1–B1–B2–C4 57.4(2)–86.8(2)°). Während die Arylringe der Moleküle **1** und **2** jeweils außerhalb der B–N-Ebene der Borylfragmente liegen (N2–B2–C4–C5 **1**: 100.8(2)°, **2**: 118.6(2)°), wird für die Heteroaromaten von **3** und **4** das Gegenteil beobachtet. Im Falle von Verbindung **4** erweisen sich die Thienylringe als annähernd coplanar zur B–N-Ebene (N1–B1–C1–S1 2.9(2)°). Im Gegensatz dazu kommt es in **3** zu zwei unterschiedlichen Torsionswinkeln. In einem Teil des Moleküls liegt der Heteroaromat in der Ebene der B–N-Bindung (N2–B2–C4–S2 1.2(2)°), im anderen Teil dreht sich der Heteroaromat ebenfalls deutlich aus der entsprechenden Ebene heraus (N1–B1–C1–S1 48.5(2)°). Diese Ausrichtung von Heteroaromaten in homodinuklearen Borverbindungen ist ein bekanntes Phänomen, das bisher allerdings nicht eindeutig erklärt werden konnte.^[100]

Um Details über die elektronische Situation in den vier Diboranen(4) zu erhalten, wurden in Kooperation mit Dr. Felipe Fantuzzi zudem quantenchemische Berechnungen auf Basis der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau durchgeführt (Abbildung 6). Für die Verbindungen **1–3** ist zu erkennen, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO signifikante Anteile an den verschiedenen funktionellen Gruppen der Moleküle hat. Einzige Ausnahme bildet das HOMO von **3**, welches keine Elektronendichte zwischen den beiden Boratomen zeigt. Die Dreifachbindung erfüllt also durch die Teilhabe an den Grenzorbitalen die elektronische Voraussetzung für die geplanten Hydroborierungen. Tendenziell führt eine Verringerung des sterischen Anspruchs der alkylierten Arylfragmente zu einer energetischen Absenkung des LUMOs beziehungsweise zu einer energetischen Anhebung des HOMOs und somit zu einer Verringerung des HOMO–LUMO-Abstandes. Ein Vergleich der Grenzorbitallage zwischen dem alkylierten Diboran(4) **3** und dem unsubstituierten Vertreter **4** zeigt ebenfalls eine Absenkung bzw. eine Anhebung des LUMOs bzw. eine Anhebung des HOMOs durch die Einführung der Alkylsubstituenten.

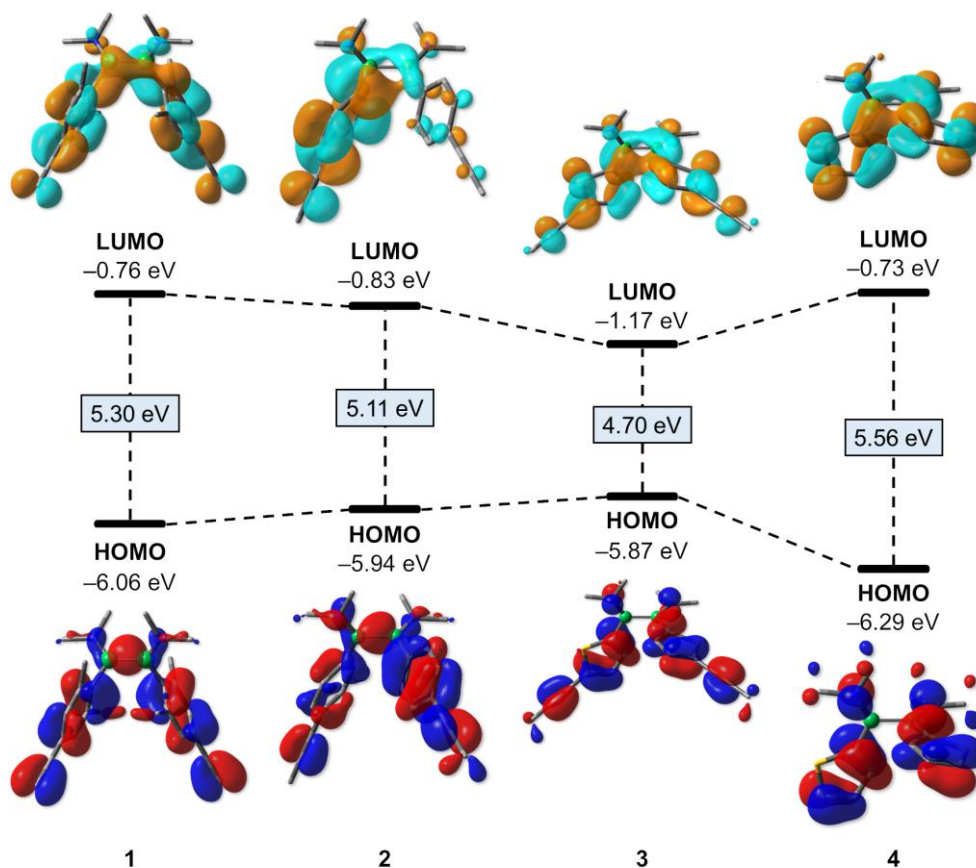


Abbildung 6: Grenzorbitale der Verbindungen **1–4** auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau. Die Orbitalenergien sind in eV angegeben. Isowert: 0.03.

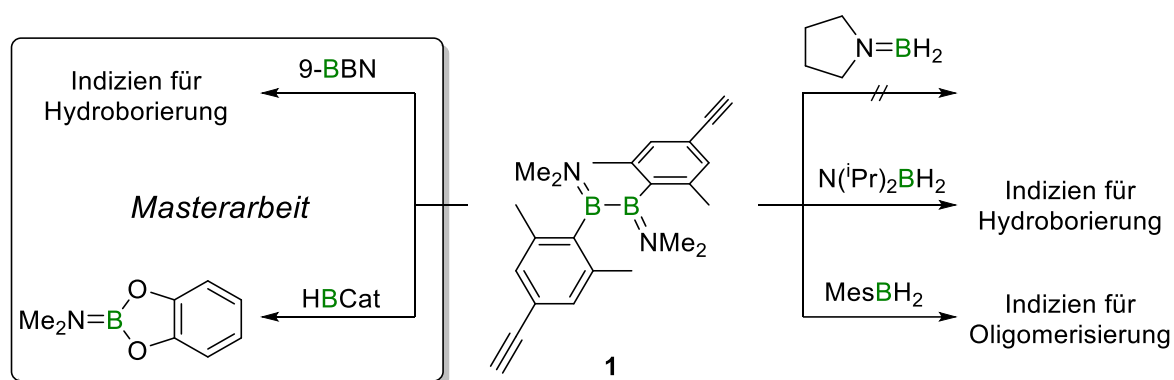
2.1.2 Vorversuche zur Hydroborierung der dargestellten Diborane(4)

Mit den drei alkynylsubstituierten Diboranen(4) in Händen wurde zunächst deren Eignung für Hydroborierungen untersucht. Im Rahmen der Masterarbeit wurde bereits die Reaktivität von Verbindung **1** gegenüber Reagenzien wie Catecholboran und 9-BBN (9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) untersucht (Schema 20). Dabei wurde bei der Umsetzung von **1** mit 9-BBN bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion beobachtet, die neben dem ^{11}B -NMR-spektroskopischen Signal der Bor–Bor-Einfachbindung bei ungefähr $\delta(^{11}\text{B}) \approx 50$ ppm weitere Resonanzen im Bereich von Trialkylboranen zeigte ($\delta(^{11}\text{B}) = 87.6, 79.4$ ppm). Allerdings gelang keine Isolierung eines entsprechenden Hydroborierungsproduktes.^[1]

Im Gegensatz dazu zeigte die Umsetzung mit Catecholboran bei Raumtemperatur keine Reaktion. Erst eine erhöhte Temperatur von 80 °C induzierte die Konversion der Edukte in neue Spezies. Dabei wurde allerdings kein Hydroborierungsprodukt beobachtet oder isoliert, sondern das Produkt einer σ -Bindungsmetathese, namentlich Catechol(dimethylamino)boran, erhalten (Schema 20).^[1] Eine ausführliche Diskussion dieser unerwarteten Reaktivität erfolgt im Rahmen von Kapitel 2.1.5 dieser Arbeit.

Neben diesen monofunktionellen Hydroborierungsreagenzien wurden auch bifunktionelle Reagenzien getestet. Einerseits wurden aminofunktionalisierte Borane untersucht, andererseits, angelehnt an die Arbeiten von Chujo,^[93] kamen auch arylierte Borane zum Einsatz.

Als Aminoboranvertreter wurden (Diisopropylamino)boran und *N*-Pyrrolidinyboran jeweils mit einem Äquivalent des Diborans **1** umgesetzt. In beiden Fällen konnte wie schon bei Catecholboran keine Umsetzung beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf die Stabilisierung des freien p_z -Orbitals des Borans durch den +M-Effekt des Stickstoffs zurückzuführen. Erst durch erhöhte Temperaturen von 80 °C konnte eine langsame Konversion über mehrere Tage hinweg beobachtet werden. Im Falle des *N*-Pyrrolidinyborans wurde lediglich die Intensitätsabnahme der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Resonanz des Borans beobachtet, während das Signal der Diboran(4)-Einheit erhalten blieb. Darüber hinaus konnten durch das ^1H -NMR-Spektrum keine aussagekräftigen Informationen gesammelt werden, da keine klar abgegrenzten und zuzuordnenden Signale vorlagen. Die Umsetzung des (Diisopropylamino)borans erwies sich erst nach zehn Tagen als vollständig. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten zwar zwei neue Resonanzen als Dubletts (beide $^3J_{\text{HH}} = 17.6 \text{ Hz}$) bei $\delta(^1\text{H}) = 7.06 \text{ ppm}$ und $\delta(^1\text{H}) = 6.73 \text{ ppm}$ detektiert werden, die typisch für (*E*)-konfigurierte Alkene sind,^[97] allerdings war weiterhin bei $\delta(^1\text{H}) = 2.96 \text{ ppm}$ ein Signal mit gleicher Intensität zu erkennen, welches einem terminalen Alkinproton zugeordnet werden kann. Deshalb ist davon auszugehen, dass keine nennenswerte Verkettung stattgefunden hat (Schema 20).



Schema 20: Übersicht der durchgeführten Vorversuche zur Hydroborierung (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan).

Aufgrund der langen Reaktionszeiten und den nicht zufriedenstellenden Ergebnissen der aminofunktionalisierten Borane wurden diese Kandidaten für eine weitere Oligomerisierung verworfen.

Gänzlich anders verlief die Umsetzung des Diborans **1** mit einem Äquivalent Mesitylboran. Bereits nach wenigen Minuten wurden keine Resonanzen mehr im ^{11}B -NMR-Spektrum

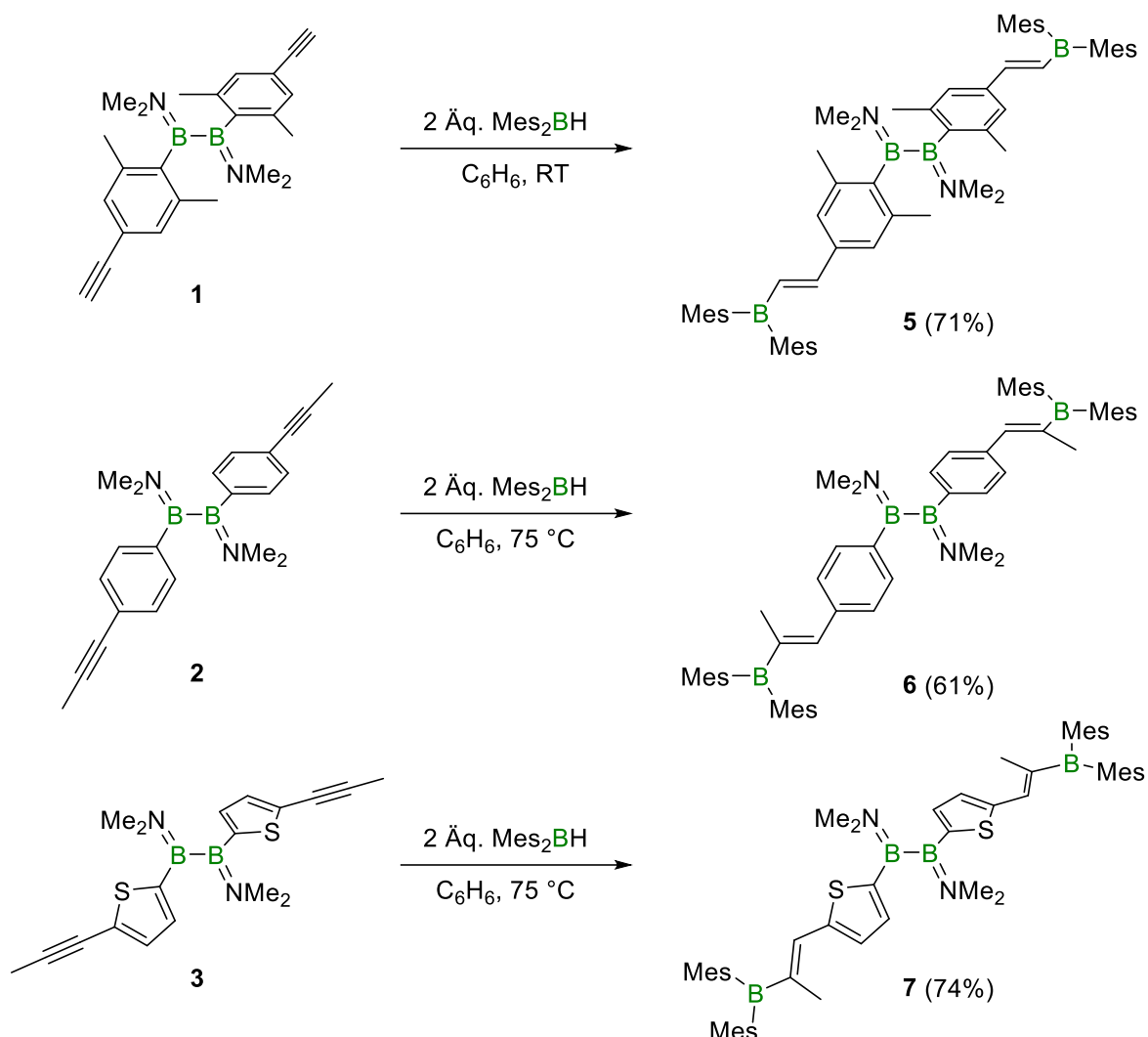
detektiert und das ^1H -NMR-Spektrum zeigte stark verbreiterte Signale. Diese Verbreiterung der Signale könnte auch die scheinbare Abwesenheit von Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum erklären. Durch seine Eigenschaft als Quadrupolkern kann eine potentielle Verkettung der Borzentren zu einer ungleich stärkeren Verbreiterung führen (Schema 20). Diese vielversprechenden ersten Ergebnisse wurden als Basis für eine genauere Untersuchung und darauf aufbauende Versuche genutzt, die im Folgenden diskutiert werden.

2.1.3 Synthese von Modellverbindungen *via* Hydroborierung mit Diarylboranen

Bevor die Oligomerisierungsreaktionen weiter erläutert werden, galt es zunächst, geeignete Modellverbindungen darzustellen, um die Eigenschaften und Charakterisierungsmöglichkeiten der Makromoleküle besser abschätzen und anschließend vergleichen zu können.

Aus diesem Grund wurden die Diborane(4) **1–3** mit zwei Äquivalenten des monofunktionellen Hydroborierungsreagenzes Dimesitylboran umgesetzt (Schema 21). Dabei zeigte sich, dass Verbindung **1** bereits bei Raumtemperatur reagierte, während die Moleküle **2** und **3** erst bei erhöhten Temperaturen (75 °C) in die entsprechenden Hydroborierungsprodukte überführt werden konnten. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der generell erhöhten Reaktivität terminaler Alkine gegenüber ihren internen Derivaten.^[101]

NMR-spektroskopisch lässt sich die erfolgreiche Hydroborierung eindeutig nachvollziehen. Angefangen bei den detektierten Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum bleibt in allen drei Fällen die Diboran(4)-Einheit erhalten (**5**: $\delta(^{11}\text{B}) = 50.2$ ppm, **6**: $\delta(^{11}\text{B}) = 49.0$ ppm, **7**: $\delta(^{11}\text{B}) = 44.4$ ppm). Die etwas breiteren Signale der vinylgebundenen Borylfunktionen wurden in einem Bereich detektiert, der typisch für trivalente Borane ist, die ausschließlich sp^2 -hybridisierte Organyle als Bindungspartner besitzen ($\delta(^{11}\text{B}) \approx 75$ ppm).^[102] Der Übergang von einem Alkin zu einem Alken wird auch besonders durch die stark ins Tieffeld verschobene Resonanz des ehemaligen terminalen Alkinprotons der Verbindung **1** deutlich. Der bereits angesprochene Anisotropiekegel ist nun nicht mehr linear entlang der Bindungsachse ausgerichtet, sondern steht nun orthogonal auf dieser, sodass das jetzige Alkenproton bei $\delta(^1\text{H}) = 7.22$ ppm und somit ca. 4 ppm bei tieferem Feld detektiert werden kann als das ursprüngliche Alkinproton ($\delta(^1\text{H}) = 3.00$ ppm). Darüber hinaus weisen beide Protonensignale des Alkens eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 17.7$ Hz auf, wie sie typisch für *trans*-ständige Alkenprotonen ist. Dementsprechend kann hier von einer stereoselektiven Hydroborierung ausgegangen werden, die das (*E*)-Isomer liefert.



Schema 21: Darstellung der Modellverbindungen **5**, **6** und **7** via Hydroborierung.

Für die Moleküle **6** und **7** fällt die Tieffeldverschiebung der terminalen Methylgruppe des Alkins deutlich geringer aus. Dafür kann auch in diesen Fällen eine Kopplung des durch Hydroborierung eingeführten Protons zur ehemals terminalen, nun *trans*-ständigen Methylgruppe beobachtet werden (**6**: $^4J_{\text{HH}} = 1.50 \text{ Hz}$, **7**: $^4J_{\text{HH}} = 1.35 \text{ Hz}$).

An dieser Stelle kann darauf hingewiesen werden, dass alle drei Modellverbindungen in gleicher Weise hydroboriert werden und in allen drei Fällen die Alkeneinheiten *trans*-konfiguriert vorliegen. Durch die beiden unterschiedlichen Substituenten ergibt sich jedoch aus der Priorisierung der Substituenten ($\text{CH}_3 > \text{H}$) gemäß der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention für **5** eine (*E*)-Konfiguration, wohingegen **6** und **7** als (*Z*)-Isomer bezeichnet werden.^[103] Um die Gemeinsamkeiten aller drei Strukturen hervorzuheben, werden sie deshalb entgegen der CIP-Nomenklatur im Folgenden weiterhin als *trans*-Isomere bezeichnet. Eine vollständige Hydroborierung konnte auch schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Sowohl in

den IR- als auch in den Raman-Spektren können keine Streckschwingungsresonanzen einer Dreifachbindung detektiert werden. Dafür zeigen alle drei Verbindungen Signale einer Valenzschwingung einer C=C-Doppelbindung im Bereich von $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1564 \text{ cm}^{-1}$ bis 1598 cm^{-1} .

Es war darüber hinaus möglich, die Struktur von **6** im Festkörper röntgendiffraktometrisch zu charakterisieren (Abbildung 7).

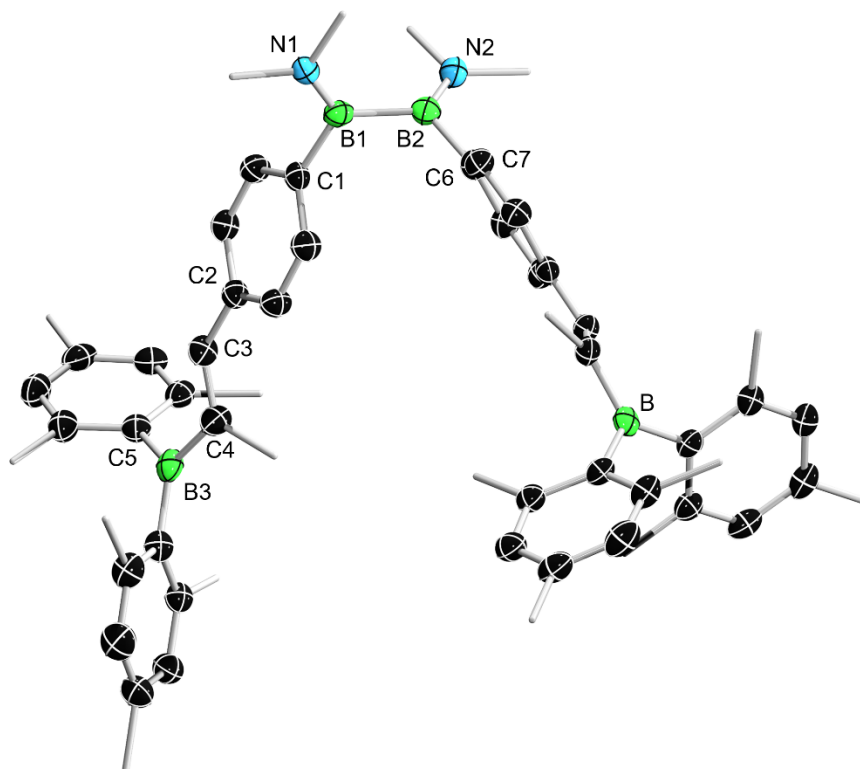


Abbildung 7: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **6**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.716(4), B1–C1 1.584(4), B1–N1 1.390(3), C3–C4 1.355(3), B3–C4 1.560(4), B3–C5 1.582(4), C1–B1–B2–C6 79.4(3), N2–B2–C6–C7 100.6(3), C2–C3–C4–B3 170.5(2).

Wie bereits durch das ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt, bleibt die zentrale Diboran(4)-Einheit gegenüber den Werten der Vorstufe **2** nahezu unverändert. Dies wird sowohl in der B–B-Bindungslänge mit $1.716(4) \text{ Å}$ (**2**: $1.713(3) \text{ Å}$), wie auch in den B–N-Bindungen mit $1.390(3) \text{ Å}$ (**2**: $1.397(3) \text{ Å}$) und den B–C-Bindungen mit $1.584(4) \text{ Å}$ (**2**: $1.591(3) \text{ Å}$) deutlich. Der Torsionswinkel C1–B1–B2–C6 entlang der zentralen Bor–Bor-Bindung verkleinert sich nur geringfügig von $86.8(2)^\circ$ in **2** auf $79.4(3)^\circ$ in **6** und wird wahrscheinlich durch die beiden eingeführten, raumgreifenden Borylreste beeinflusst.

Die verringerte Bindungsordnung der borylierten C=C-Doppelbindung in **2** wird auch durch den entsprechenden Abstand widerspiegelt (C3–C4 1.355(3) Å).^[19] Auffällig ist hier eine Abweichung dieser Doppelbindung von der Planarität um ca. 10° auf einen Torsionswinkel C2–C3–C4–B3 von 170.5(2)°, die ebenfalls in sterischen Effekten der räumlich anspruchsvollen Substituenten begründet liegt.

Um ein besseres Verständnis der elektronischen Eigenschaften dieser Modellverbindungen zu erhalten, wurden an Verbindungen **5–7** quantenchemische Berechnungen in Kooperation mit Dr. Felipe Fantuzzi mittels der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau durchgeführt (Abbildung 8).

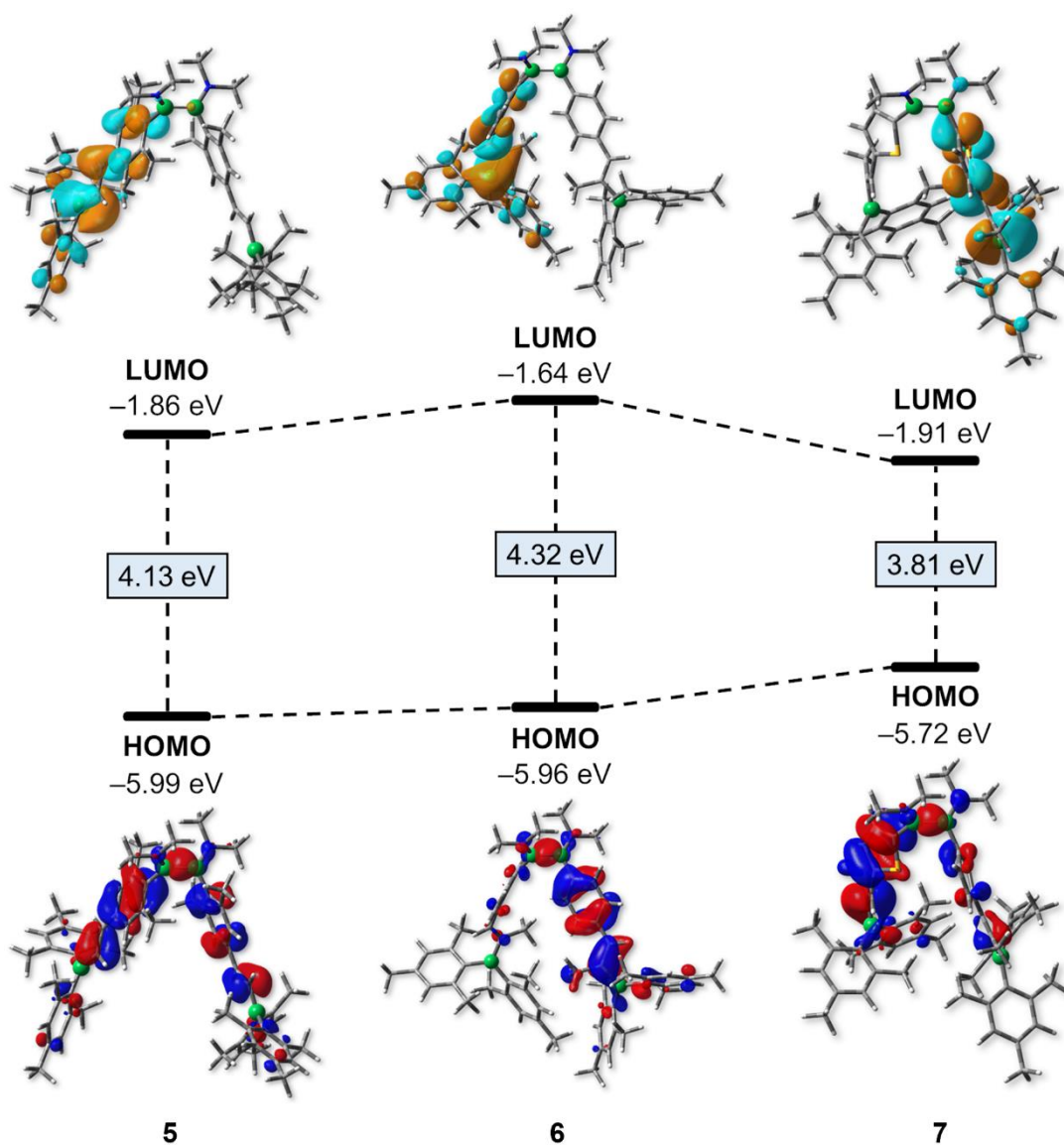
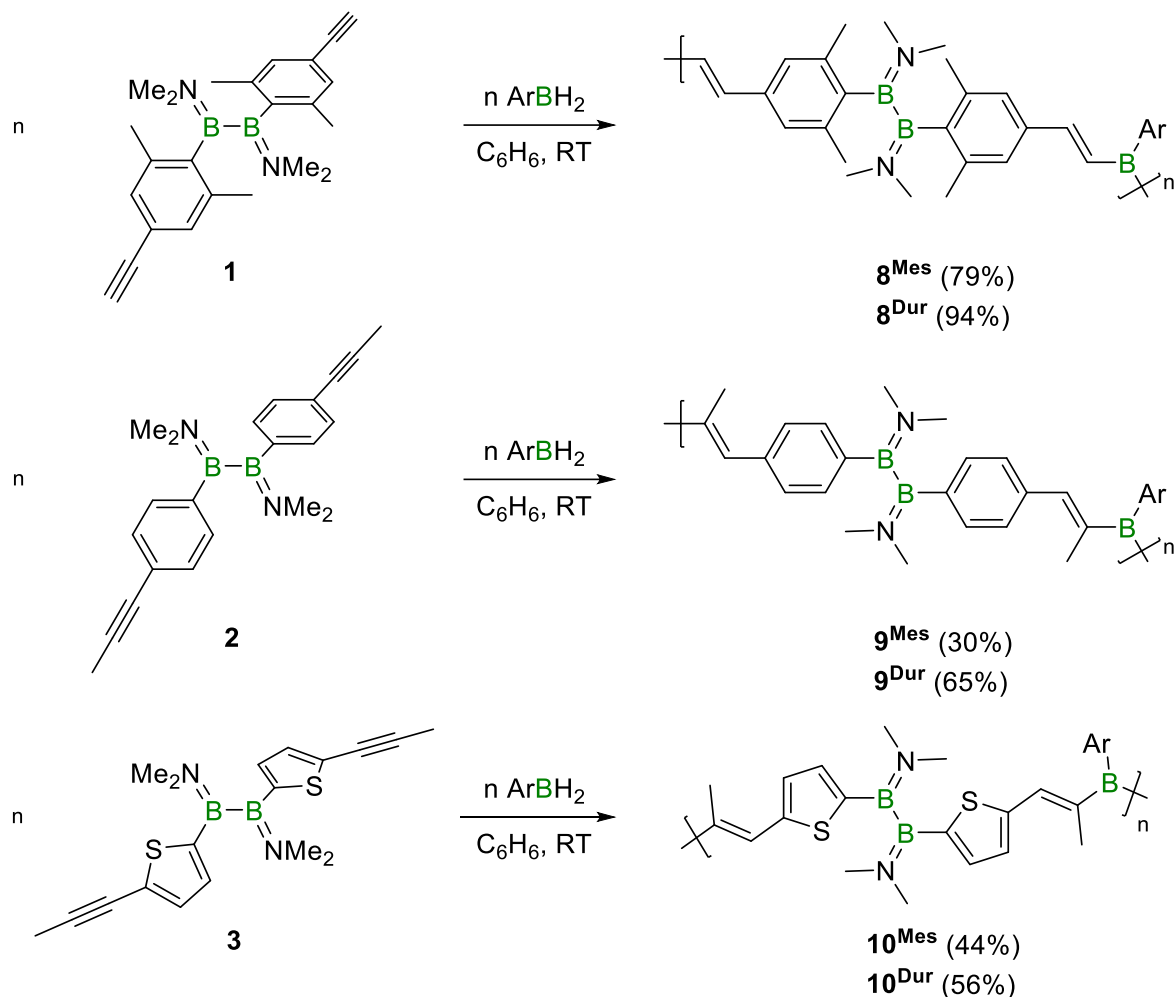


Abbildung 8: Grenzorbitale der Modellverbindungen **5**, **6** und **7** auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau. Die Orbitalenergien sind in eV angegeben. Isowert: 0.03.

In allen drei Fällen weisen die Modellverbindungen kleinere HOMO–LUMO-Abstände auf als ihre Diboran(4)-Vorstufen. Diese Beobachtung wird durch die Absorptionsmaxima in den UV-Vis-Spektren der nicht-borylierten Spezies im Vergleich mit den Modellverbindungen ebenfalls sichtbar (siehe Abb. 49, 50 im Anhang). Exemplarisch sei hier die Differenz zwischen Verbindung **1** ($\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$) und dessen borylierter Spezies **5** ($\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$) genannt. Allerdings setzt sich der zuvor beobachtete Trend der Verbindungen untereinander nicht fort. Während die Grenzorbitallücke von **5** deutlich größer ist als die des Heteroaryl-substituierten Moleküls **7**, fällt diese Differenz verglichen mit der Situation in **6** etwas geringer aus. Alle drei LUMOs sind jeweils nur auf einer Hälfte der Moleküle lokalisiert, die LUMOs+1 sind allerdings zu diesen energetisch nahezu entartet ($\Delta E \approx 0.02 \text{ eV}$) und komplementär angeordnet. Dabei konzentriert sich der Hauptanteil der Orbitale auf die neu eingeführten Borylgruppen. Erst bei der Betrachtung des LUMOs+2 werden die für Diborane(4) typischen π -Anteile entlang der B–B-Bindung sichtbar (siehe Abb. 53 im Anhang).

2.1.4 Oligomerisierung der dargestellten Diborane(4) *via* Hydroborierung mit Arylboranen

Wie bereits erwähnt, erwiesen sich die ersten Experimente zur Hydroborierung der Verbindung **1** mit einem Arylboran als äußerst vielversprechend. Deshalb wurden die alkinylierten Diborane(4) **1** – **3** mit jeweils einem Äquivalent Arylboran (ArBH_2 ; Ar = Mes, Dur) umgesetzt (Schema 22). Während die Hydroborierung zu den zuvor gezeigten Modellverbindungen nur teilweise bei Raumtemperatur stattfinden, laufen die gezeigten Oligomerisierungsreaktionen gänzlich ohne eine Temperaturerhöhung ab. Im Falle der Umsetzung des Edukts **1** mit den beiden Arylboranen Mesitylboran und Durylboran ist jeweils nach kurzer Reaktionszeit ($< 1 \text{ h}$) im ^{11}B -NMR-Spektrum keine Resonanz mehr detektierbar. Wie bei den Vorversuchen bereits erwähnt, liegt die Ursache vermutlich in einer äußerst starken Verbreiterung der durch das Quadrupolmoment des Borokerns ohnehin breiten Resonanzen begründet. Im Gegensatz dazu zeigen die ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzungen von **2** und **3** mit MesBH_2 und DurBH_2 ein einzelnes Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 42 \text{ ppm}$, dessen zugehörige Verbindung allerdings während der Aufarbeitung mit Hexan aus dem verbleibenden Produkt gewaschen werden konnte.



Schema 22: Oligomerisierung der Diborane(4) **1**, **2** und **3** via Hydroborierung mit Arylboranen (Ar = Mes, Dur).

Die Verbreiterung der Resonanzen in den Oligomerisierungsprodukten konnte ebenfalls in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet werden. Aufgrund fehlender Kopplungen geben die Signale aber nur bedingt Informationen für eine exakte Zuordnung der Atome preis. Der Vergleich mit den Spektren der korrespondierenden Modellverbindungen **5–7** zeigt jedoch, dass keine nennenswerten Verschiebungen der Signale detektiert werden ($\emptyset \Delta\delta(^1\text{H}) = 0.05 \text{ ppm}$), sodass von einer erfolgreichen Hydroborierung ausgegangen werden kann. Exemplarisch seien hier die ^1H -NMR-spektroskopischen Resonanzen der Dimethylaminogruppen in den Molekülen **5** und **8^{Mes}** genannt, die annähernd bei gleicher Frequenz beobachtet werden (**5**: $\delta(^1\text{H}) = 3.09, 2.52 \text{ ppm}$; **8^{Mes}**: $\delta(^1\text{H}) = 3.14, 2.57 \text{ ppm}$).

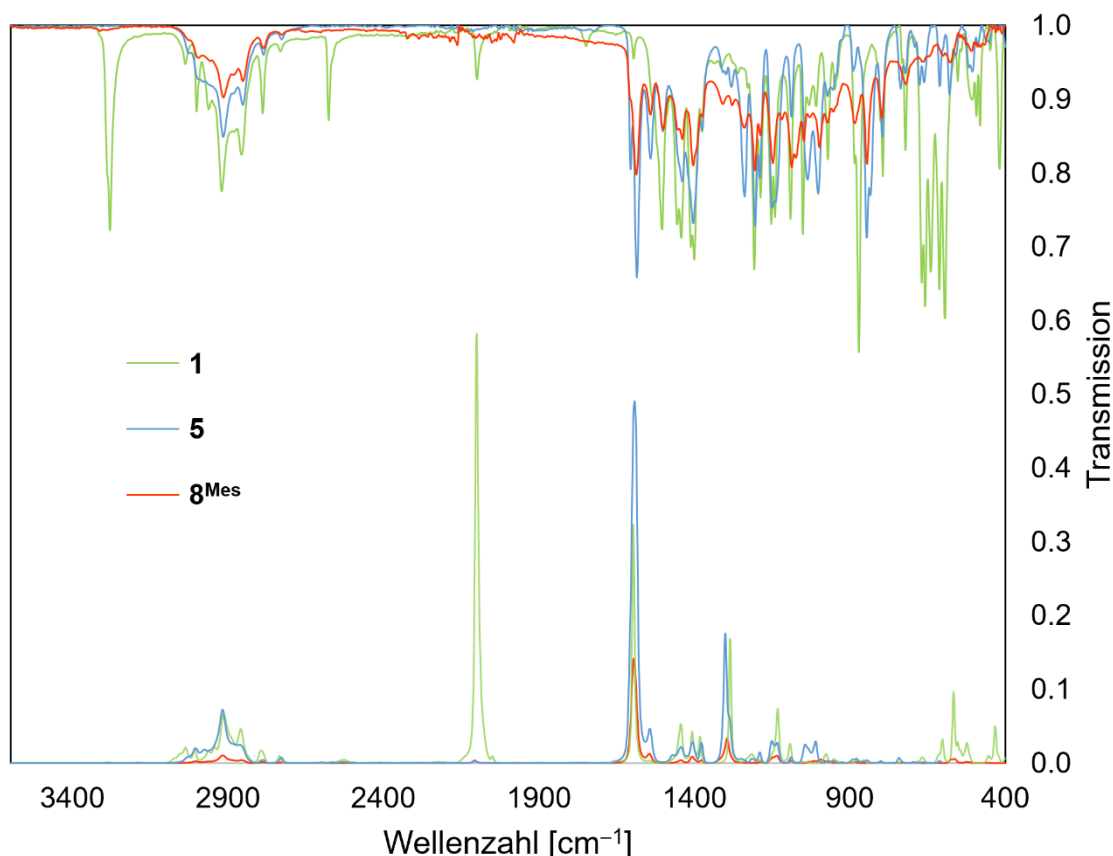


Abbildung 9: IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) der Verbindungen **1**, **5** und **8^{Mes}**.

Die auftretenden Schwächen der Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie an dieser Stelle können hier durch die Schwingungsspektroskopie kompensiert werden. Wie bereits bei den Modellverbindungen **5–7** beobachtet, kann eine Verschiebung der C–C-Streckschwingung durch die Verringerung der Bindungsordnung von drei auf zwei zu niedrigeren Wellenzahlen detektiert werden, wie es beispielhaft die Schwingungsspektren des Eduktes **1**, der Modellverbindung **5** und des Oligomers **8^{Mes}** offenbaren (Abbildung 9). Alle gemessenen Wellenzahlen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die ursprüngliche Streckschwingungsresonanz der terminalen C–H-Bindung in **1** bei $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3280 \text{ cm}^{-1}$ wird nicht mehr detektiert und, übereinstimmend mit der gemessenen C=C-Streckschwingung in allen drei Modellverbindungen, weisen die Oligomere **8^{Ar}**, **9^{Ar}** und **10^{Ar}** nahezu identische Resonanzen auf. Verglichen mit den von Chujo veröffentlichten, strukturell sehr ähnlichen Poly(organylboranen) zeigen sich auch ähnliche Streckschwingungen (IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1589 \text{ cm}^{-1}$) zu den experimentell bestimmten Schwingungsresonanzen.^[93] All die erhaltenen schwingungsspektroskopischen Daten weisen so auf eine vollständige Hydroborierung hin.

Tabelle 1: Schwingungsspektroskopische Daten der Diborane **1**, **2**, **3**, der Modellverbindungen **5**, **6**, **7** und der oligomeren Spezies **8^{Ar}**, **9^{Ar}** und **10^{Ar}** (n. d. = nicht detektiert).

	IR [cm ⁻¹]		Raman [cm ⁻¹]			IR [cm ⁻¹]		Raman [cm ⁻¹]	
	C≡C	C=C	C≡C	C=C		C≡C	C=C	C≡C	C=C
1	2099	–	2101	–	9^{Mes}	–	1580	–	1599
5	–	1585	–	1593	9^{Dur}	–	1580	–	1598
8^{Mes}	–	1587	–	1595	3	n. d.	–	2230	–
8^{Dur}	–	1586	–	1595	7	–	1564	–	1567
2	n. d.	–	2255	–	10^{Mes}	–	1563	–	1568
6	–	1580	–	1598	10^{Dur}	–	1564	–	1568

Um einen genaueren Einblick in die Qualität der Verkettung zu erhalten, wurden verschiedene Methoden untersucht, um typische makromolekulare Kenngrößen wie die Polydispersität, die Kettenlänge und die Molmassenverteilung zu ermitteln.

Von den verwendeten Methoden, darunter MALDI-TOF-Massenspektrometrie, dynamische Lichtstreuung (DLS) und Gelpermeationschromatographie (GPC), führte lediglich Letztere zu belastbaren Ergebnissen. Die GPC-Messungen wurden in absolutiertem Tetrahydrofuran mit Toluol als internem Standard gegenüber Polystyrol-Standards durchgeführt. Hier zeigten sich unterschiedliche Resultate zwischen der Oligomerisierung des luftstabilen Diborans(4) **1** und der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Vorstufen **2** und **3**. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Falle der beiden farblosen Systeme **8^{Mes}** und **8^{Dur}** kann von einer erfolgreichen Verkettung ausgegangen werden, die zu Oligomeren mit einer zahlenmittleren beziehungsweise mit einer massenmittleren Kettenlänge von zehn und neun bzw. 18 und 20 Wiederholungseinheiten führt (Abbildung 10). Die zahlenmittlere Kettenlänge der von Chujo publizierten Organoborylpolymeren liegt mit vier bis 25 Wiederholungseinheiten, abhängig vom eingesetzten Dialkynylarylreagenz, in einem vergleichbaren Bereich.^[93] Zu einem ähnlichen Ergebnis führt darüber hinaus der Vergleich mit den durch Silicium–Bor-Austausch dargestellten Oligo(heteroarylboranen) mit Kettenlängen von vier bis zehn Bausteinen, die 2017 von Helten veröffentlicht wurden.^[90] Und auch die von Jäkle publizierten Fluorenyl-basierten Polyborane erreichten Kettenlängen in einem ähnlichen Bereich von 16 bis 19 Wiederholungseinheiten.^[89] Bemerkenswert ist die Toleranz der beiden dargestellten Systeme **8^{Ar}** gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. So wurden beide Oligomere mehrere Tage bei Raumtemperatur der Umgebungsluft ausgesetzt, ohne dass danach ¹H-NMR-spektroskopisch eine Zersetzung beobachtet werden konnte.

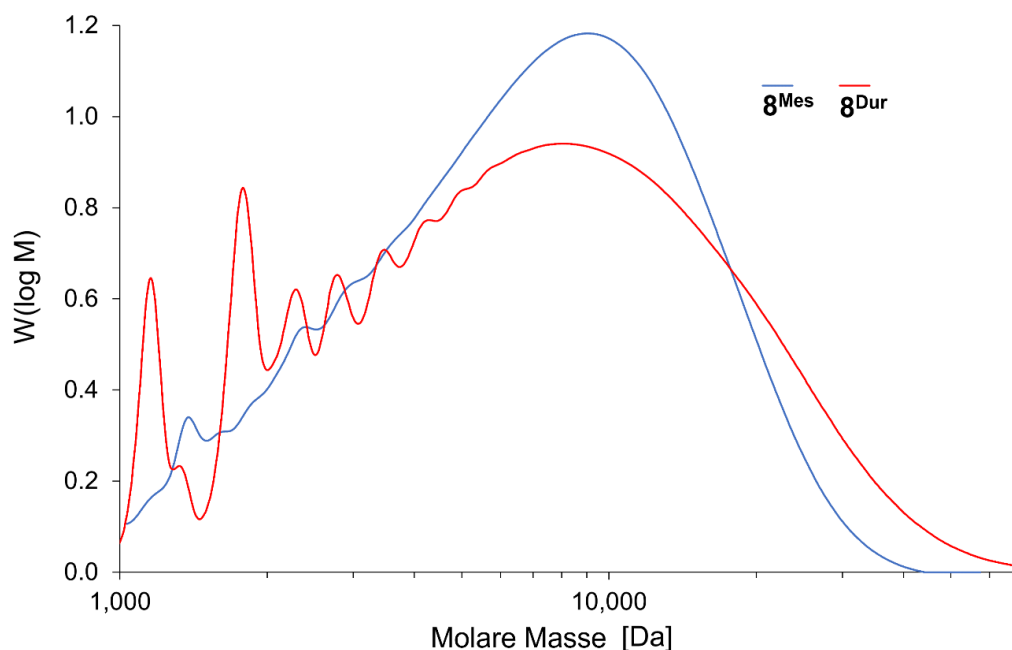


Abbildung 10: Molmassenverteilung der Oligomere 8^{Mes} und 8^{Dur} , ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

Anders verhielt es sich für die isolierten Verbindungen 9^{Ar} und 10^{Ar} . Die heteroaromathaltigen Systeme zeigten als einzige Vertreter eine intensiv dunkelgrüne Färbung, deren Ursprung nicht weiter untersucht wurde (siehe UV-Vis-Spektren im Anhang, Abb. 51). Bei einer Exposition gegenüber der Raumluft entfärbten sich beide Verbindungen, ein Indiz dafür, dass diese, wie schon ihre niedermolekularen Vorstufen, oxidations- und hydrolyseempfindlich sind.

Tabelle 2: Gesammelte Daten der Gelpermeationschromatographie der Verbindungen 8^{Ar} , 9^{Ar} und 10^{Ar} . [a] Daten der übergangsmetallkatalysierten Versuche (vgl. Kap. 2.1.6).

	M_n [Da]	M_w [Da]	PDI	DP_n	DP_w
8^{Mes}	4824	8551	1.78	10	17
8^{Dur}	4400	9644	2.19	9	19
9^{Mes}	1041	2458	2.37	2	5
9^{Dur}	1048	2080	1.98	2	4
10^{Mes}	1473	2960	2.01	3	6
10^{Dur}	603	884	1.47	1	2
9^{Dur} [a]	1330	2281	1.71	3	5
10^{Mes} [a]	1517	3239	2.14	3	7

Die Analyse mittels GPC lieferte für die vier genannten Systeme **9^{Mes}**, **9^{Dur}**, **10^{Mes}** und **10^{Dur}** ernüchternde Resultate. Die entsprechenden Graphen der Molmassenverteilung weichen teilweise stark von einem idealtypischen Verlauf ab und die erhaltenen Kenngrößen liefern zahlen- beziehungsweise massenmittlere Kettenlängen von eins bis drei beziehungsweise von zwei bis sechs Wiederholungseinheiten (siehe GPC-Daten im Anhang, Abb. 45-48).

Ursächlich hierfür könnte die auftretende Nebenreaktion sein, deren Entstehung zu einem späteren Zeitpunkt detailliert diskutiert wird (Kapitel 2.1.5). Es gelingt zwar, das unerwünscht entstehende Nebenprodukt durch Waschen mit Hexan abzutrennen, allerdings können die eingesetzten Edukte nicht mehr stöchiometrisch miteinander reagieren, was eine frühe Termination zur Folge hat.

Generell ist es bei Stufenwachstumsreaktionen wichtig, ein möglichst genaues stöchiometrisches Verhältnis während des Reaktionsverlaufes einzuhalten. Geschieht dies nicht, kommt es zu deutlichen Einbußen bei der Kettenlänge der Zielmoleküle, da einer der beiden Reaktionspartner im Überschuss vorliegt und für eine frühere Termination des Stufenwachstums sorgt.^[104]

2.1.5 Nähere Untersuchungen zur auftretenden Nebenreaktion

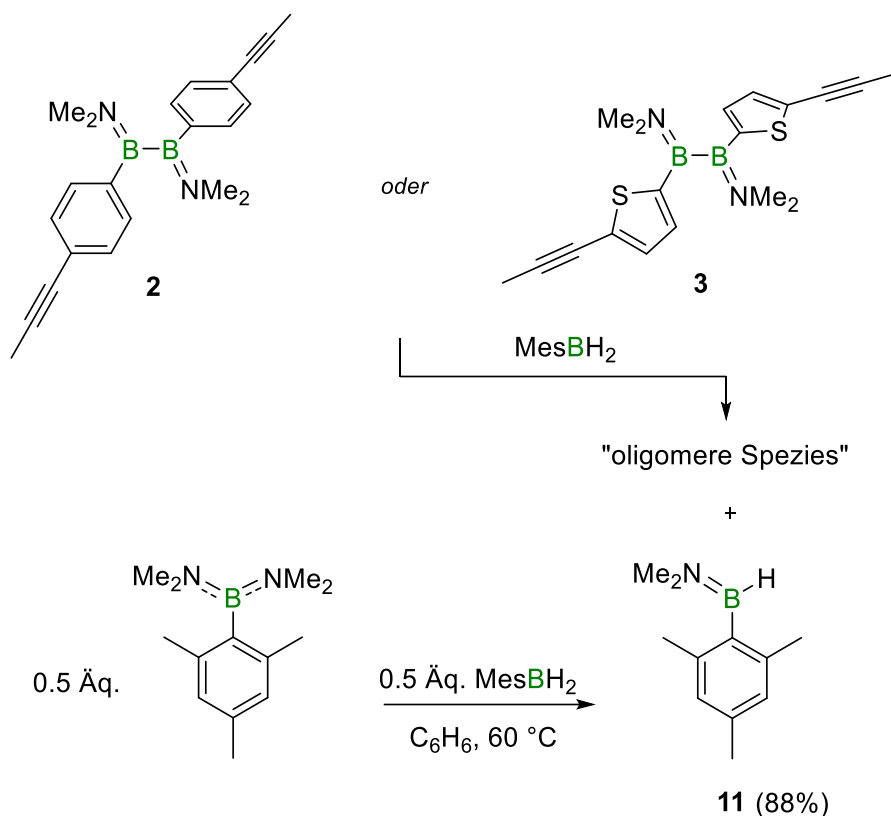
Um eine effizientere Verkettung der Diborane(4) **2** und **3** zu ermöglichen, ist eine genauere Untersuchung der auftretenden Nebenreaktion notwendig. Der Übersichtlichkeit halber wurden an diesem Punkt lediglich die Umsetzungen von **2** und **3** mit Mesitylboran untersucht, die gewonnenen Erkenntnisse können allerdings analog auf die Reaktionen mit Durylboran übertragen werden. Dazu konnte zunächst das entstehende Nebenprodukt mittels Hexan extrahiert und dessen Natur aufgeklärt werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde ein scharfes Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 41.5$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 109.3$ Hz detektiert, die im typischen Bereich für terminale Bor–Wasserstoff-Bindungen liegt. Diese Vermutung wurde auch durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, in welchem ebenfalls ein breites 1:1:1:1-Quartett mit einem Integral von eins bei einer Verschiebung von $\delta(^1\text{H}) = 5.41$ ppm beobachtet wurde, welches durch ein ¹H{¹¹B}-NMR-Entkopplungsexperiment zu einem Singulett reduziert werden konnte und somit ebenfalls die Existenz einer Bor–Wasserstoff-Bindung nahe legt. Darüber hinaus zeigten sich lediglich Resonanzen, die einer Mesitylgruppe sowie einer Dimethylaminofunktion zugeordnet werden konnten. Das entstandene Nebenprodukt entpuppte sich somit als Dimethylamino(mesityl)boran (HB(NMe₂)Mes) (**11**). Analog wird bei der Verwendung von

Durylboran dann auch das Dimethylamino(duryl)boran ($\text{HB}(\text{NMe}_2)\text{Dur}$) gebildet. Ein Vergleich des Mesitylvertreter mit dem literaturbekannten Phenylisomer zeigt eindeutige ^{11}B -NMR-spektroskopische Übereinstimmungen ($\delta(^{11}\text{B}) = 39.4 \text{ ppm}$).^[105] Neben der Charakterisierung durch HRMS zeigte auch das IR-Spektrum eine typische Wellenzahl einer B–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{B–H}) = 2445 \text{ cm}^{-1}$.

Wie bereits im Falle der Umsetzung des Diborans(4) **1** mit Catecholboran diskutiert (Kapitel 2.1.2), kam es zu einer σ -Bindungsmetathese zwischen der B–N-Bindung der betroffenen Diborane(4) und der B–H-Bindung des Monoborans und somit zur Übertragung einer Dimethylaminofunktion auf die Monoboran-Einheit. Interessanterweise wird dies für Mesityl- bzw. Durylboran nur bei den Vorstufen **2** und **3**, nicht aber bei **1** beobachtet. Neben der B–B-Bindung und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, muss also auch die B–N-Bindung als reaktive Stelle der Moleküle angesehen werden. Ein Blick auf die Grenzorbitale der eingesetzten Diborane(4) zeigt, dass alle Grenzorbitale auch gewisse Anteile an der angesprochenen B–N-Bindung besitzen (Kapitel 2.1.1; Abbildung 6).

Diverse Literaturquellen weisen darauf hin, dass derartige Bindungsmetathesen für Aminoborane und Borane durchaus bekannt sind. So zeigten Arbeiten von Burg, dass bereits der einfache Vertreter Dimethylaminoboran zu solchen Austauschreaktionen neigt und dass auch eine Umsetzung des Tris(dimethylamino)borans mit steigenden Äquivalenten Boran zur schrittweisen Substitution der Dimethylaminogruppen durch Hydride führt.^[106,107] Wenig später berichtete Keller über den Nutzen einer solchen Bindungsmetathese bei dem Aufbau eines cyclischen Triborans, ausgehend von Bis(dimethylamino)boran und Diboran B_2H_6 .^[108] Erst kürzlich diente Braunschweig der Austausch von Dimethylaminogruppen mit Hydriden zur Synthese des ersten Monohydro- und *cis*-1,2-Dihydrodiborans(4).^[109]

Mit diesen genannten Beispielen im Hinterkopf wurde nun versucht, den vermuteten Reaktionsmechanismus durch eine gezielte Synthese des Nebenprodukts **11** nachzuweisen. Dafür wurde Bis(dimethylamino)mesitylboran mit einem Äquivalent des auch zur Oligomerisierung eingesetzten Mesitylborans umgesetzt und nach einer kurzen Reaktionszeit (1 h) wurde das erwartete Komproportionierungsprodukt **11** erhalten. Es zeigt sich folglich, dass Mesitylboran in Gegenwart von aminoboranhaltigen Systemen zur σ -Bindungsmetathese neigt (Schema 23).



Schema 23: Bei der Oligomerisierung der Diborane(4) **2** und **3** auftretende Nebenreaktion, sowie gezielte Synthese des Nebenprodukts **11**.

Damit wird deutlich, dass das stöchiometrische Verhältnis zwischen den Diboranen(4) **2** bzw. **3** und den Arylboranen Mesitylboran bzw. Durylboran deutlich beeinflusst wird. Das jeweilige Diboran verfügt über zwei B–N-Bindungen und kann dementsprechend mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Arylborane reagieren. In der Folge kommt es zu einer frühen Termination der gleichzeitig ablaufenden Stufenwachstumsreaktion, sobald die Diborane im Überschuss vorliegen.

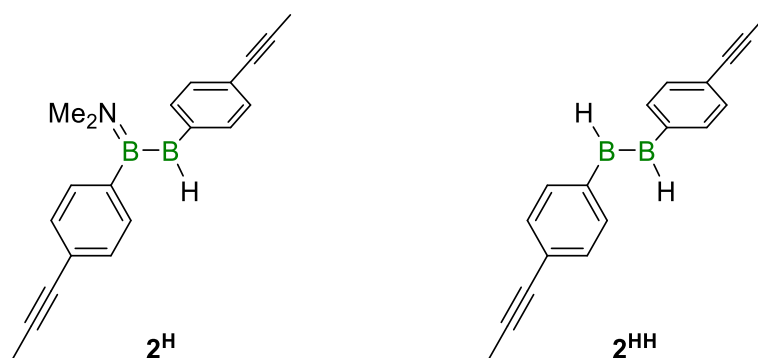


Abbildung 11: Strukturmotive der möglicherweise auftretenden Metatheseprodukte am Beispiel des Diborans(4) **2**.

Es fällt zusätzlich auf, dass bei der Oligomerisierung (Schema 23) lediglich eine neue Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden kann. Aus der ebenfalls ablaufenden Komproportionierungsreaktion gehen allerdings mehrere borhaltige Produkte hervor. Neben den detektierten Nebenprodukten Dimethylamino(mesityl)boran bzw. Dimethylamino(duryl)boran sollten auch die entsprechenden einfach oder zweifach hydrierten Diborane(4) 2^{H} und 2^{HH} (Abbildung 11) bzw. 3^{H} und 3^{HH} entstehen.

Bisher gelang es nicht, deren Bildung nachzuweisen. Ihrer Struktur zu Folge hätten sie das Potential, mit weiteren Äquivalenten Arylboran oder Diboran(4) reagieren zu können.

Durch quantenchemische Rechnungen in Kooperation mit Dr. Felipe Fantuzzi an den Verbindungen **2** bzw. 2^{H} wird deutlich, dass eine Substitution einer Dimethylaminogruppe durch ein Hydrid zu einer deutlichen Verringerung des Grenzorbitalabstandes führt (**2**: $\Delta E = 5.11$ eV, 2^{H} : $\Delta E = 4.20$ eV) und das LUMO energetisch deutlich abgesenkt wird (**2**: -0.76 eV, 2^{H} : -1.93 eV), was zur erwähnten höheren Reaktivität führen könnte (Abbildung 12). Dies wird auch dadurch erkennbar, dass das LUMO einen großen Anteil an der B–H-Bindung besitzt.

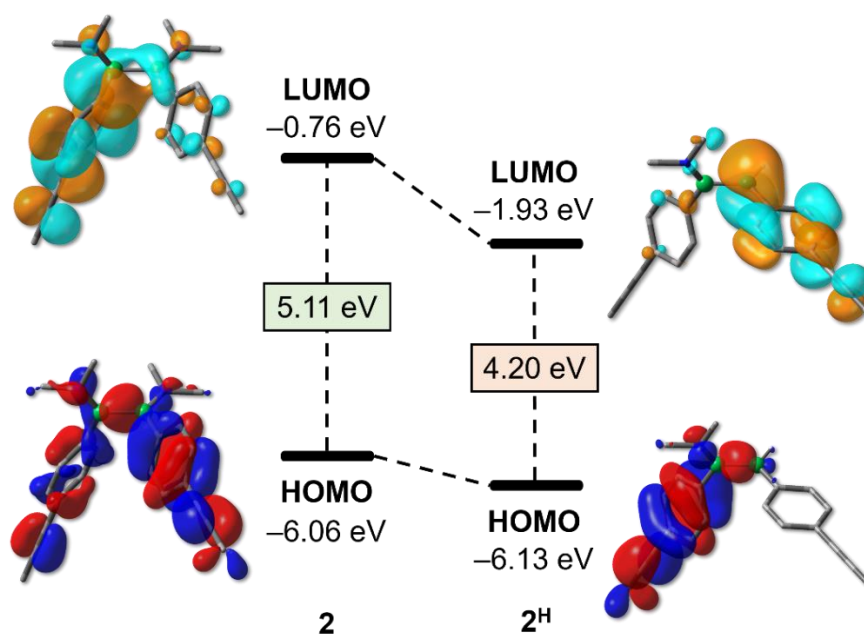


Abbildung 12: Vergleich der Grenzorbitale des Eduktes **2** und des möglichen Metatheseproduktes 2^{H} .

Zusammenfassend zeigen diese Beobachtungen, dass bei der Umsetzung der Diborane(4) **2** und **3** mit den Arylboranen Mesityl- oder Durylboran zwei Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Einerseits kommt es zur erwünschten Verkettung durch die Hydroborierung, andererseits findet eine σ -Bindungsmetathese statt. Durch Letztere entstehen die entsprechenden Amino(aryl)borane, welche im Fall von **11** auch isoliert wurden, sowie vermutlich verschiedene Hydrodiboran(4)-Spezies, die bisher nicht weiter charakterisiert werden konnten. Die Bildung

dieser unterschiedlichen Moleküle verschiebt das stöchiometrische Verhältnis der beiden Edukte und sorgt somit für eine frühe Termination der Stufenwachstumsreaktion.

Es stellt sich nun noch die Frage, aus welchem Grund diese Nebenreaktion im Falle der Verbindungen **2** und **3** stattfindet, nicht aber bei Umsetzung von **1** mit den Arylboranen. Da die gleichen Arylborane zur Verkettung eingesetzt wurden, muss diese Ursache in der Natur des Diborans(4) selbst begründet liegen. Der offensichtliche Unterschied zwischen **1** und **2** bzw. **3** liegt im Substitutionsmuster des (Hetero)arylfragments. Es liegt nahe, dass im Falle von **1** die Methylgruppen, die sich in *ortho*-Position befinden, nicht nur die Rotation des aromatischen Restes einschränken, sondern auch die B–N-Bindung sterisch abschirmen. Dementsprechend steigt vermutlich die Aktivierungsenergie der Bindungsmetathese derart an, dass die zur Verkettung eingesetzte Hydroborierung bevorzugt abläuft und keine Nebenprodukte gebildet werden, da die Alkinfunktion nun deutlich leichter zugänglich ist als die B–N-Bindung. Nicht unerwähnt sollte auch das veränderte Substitutionsmuster der Dreifachbindung bleiben. In Verbindung **1** liegt ein terminales Alkin vor, während in **2** und **3** lediglich methylierte, also interne Alkine den Angriffspunkt des Hydroborierungsreagenzes darstellen. Es kann also gemutmaßt werden, dass diese beiden sterischen Effekte kooperativ zu einer leichteren Verkettung und einer erschwerten Bindungsmetathese bei **1** führen.

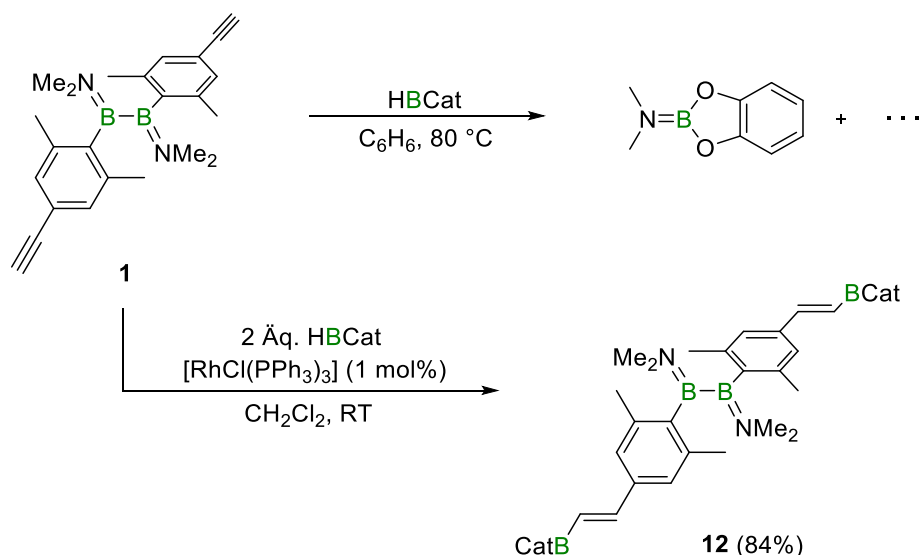
2.1.6 Untersuchung zur Unterdrückung der σ -Bindungsmetathese durch Katalyse

All die gewonnenen Erkenntnisse zur störenden Nebenreaktion sollen nun genutzt werden, um die σ -Bindungsmetathese zu unterbinden und somit eine vollständige Oligomerisierung zu ermöglichen. Zur näheren Untersuchung wurde zunächst die bereits bekannte Umsetzung des Diborans(4) **1** mit Catecholboran herangezogen. Wie zuvor erwähnt findet eine Reaktion erst bei erhöhten Temperaturen statt, die dann allerdings nur als unerwünschte Bindungsmetathese abläuft, in der bevorzugt die B–N-Bindung anstelle der terminalen Alkineinheit angegriffen wird (Kapitel 2.1.2). Es ist folglich notwendig, die Reaktivität des Alkins derart zu erhöhen, dass die Hydroborierung bevorzugt abläuft. Ein gängiges Konzept zur Aktivierung niedermolekularer Verbindungen, und vor allem auch ungesättigter Kohlenstoffverbindungen, ist die Koordination an ein Übergangsmetall.^[11,110,111] Im Falle des Alkins kommt es dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell entsprechend zu einer Populierung des antibindenden π^* -Orbitals der Dreifachbindung durch die Elektronen des Metallzentrums und somit zu einer

Verringerung der Bindungsstärke, was eine Abschwächung der Aktivierungsenergie zur Folge hat.^[11]

Arbeiten von Nöth aus dem Jahre 1985 zeigen, dass sich der Wilkinson-Katalysator ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$) als geeignet erwiesen hat, um die Chemoselektivität einer Hydroborierung steuern zu können.^[112] Die mechanistischen Details wurden 2000 durch quantenchemische Rechnungen von Grützmaier näher untersucht.^[113] Dabei zeigte sich, dass neben der η^2 -Koordination der ungesättigten Kohlenstoffverbindung auch eine oxidative Addition der B–H-Bindung an das Rhodium-Zentrum und somit auch eine Aktivierung des Hydroborierungsreagenzes stattfindet. Es werden also beide Reaktionspartner aktiviert.

Durch die Zugabe von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ zur Reaktionslösung von **1** und Catecholboran in Benzol konnte bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion beobachtet werden. Die gewünschte Hydroborierung zum zweifach borylierten Diboran(4) **12** gelang dabei ohne die Bildung von Nebenprodukten in guten Ausbeuten (Schema 24).



Schema 24: Reaktion von **1** mit Catecholboran in Abwesenheit und Gegenwart des Wilkinson-Katalysators.

Die erfolgreiche Hydroborierung wurde durch eine breite Resonanz der B_2 -Einheit bei $\delta(^{11}\text{B}) = 50.0$ ppm und eines ebenfalls breiten Signals bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.0$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt. Die letztgenannte Verschiebung liegt damit in dem für Vinylboronsäureester typischen Bereich, wie ein Vergleich mit dem strukturell ähnlichen 1-Hexenylcatecholboran zeigt ($\delta(^{11}\text{B}) = 31.4$ ppm).^[114] Wie schon für die Modellverbindung **5** können auch hier im ^1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 18.5$ Hz detektiert werden, die ebenfalls eine *trans*-Konfiguration indizieren.

Die schwingungsspektroskopische Analyse zeigt auch hier keine Absorptionen mehr, die einer C≡C-Dreifachbindung zugeordnet werden können, dafür werden die für eine entsprechende Doppelbindung typischen Streckschwingungen beobachtet (IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1619, 1548 \text{ cm}^{-1}$; Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1621, 1598 \text{ cm}^{-1}$).

Folglich gelang es, die σ -Bindungsmetathese durch die Zugabe eines geeigneten Katalysators zu unterbinden und somit eine erfolgreiche Hydroborierung unter milden Reaktionsbedingungen durchzuführen. Ermutigt durch dieses Resultat sollten nun auch die Oligomerisierungen der Verbindungen **2** und **3** unter diesem Aspekt erneut durchgeführt werden. Dafür wurden mehrere Versuche durchgeführt, bei denen sowohl die Katalysatorladung (1-10 mol%) als auch die Reaktionstemperatur ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$ bis RT) variiert wurden. Unglücklicherweise wurde in allen Fällen weiterhin im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal des Nebenprodukts **11** beobachtet. Auch die Gelpermeationschromatographie der isolierten Produkte zeigte im Vergleich zu den unkatalysierten Umsetzungen keine erhöhte Kettenlänge, sondern lediglich ähnliche Werte (vgl. letzten beiden mit [a] markierten Einträge der Tabelle 2).

2.1.7 Untersuchungen zum reduktiven Verhalten der Modellverbindungen und Oligomere

Wie eingangs bereits erwähnt, werden Diborane(4) aufgrund ihres LUMOs mit bindendem Charakter häufig als Oxidationsmittel eingesetzt. Power zeigte,^[66] dass die Reduktion eines 1,2-Bis(dimethylamino)diborans(4) prinzipiell möglich ist, die Aminofunktionen führen allerdings zu einer guten Stabilisierung der Borzentren und somit zu einer erschwerten Reduktion des Systems (Kapitel 1.2.2).

Mit Blick auf Organoborane bietet auch hier das vakante p_z -Orbital die Möglichkeit einer Populierung mit Elektronendichte. Aufgrund ihres Elektronensextetts stellen Organoborane ein isoelektronisches Pendant der Carbeniumionen dar. Dementsprechend handelt es sich bei den einfach bzw. zweifach reduzierten Boranspezies um Analoga von Alkylradikalen bzw. Carbanionen. Im Gegensatz zu diesen organischen Vertretern erweisen sich die entsprechenden anionischen Borane als deutlich reaktiver. Dies kann durch die niedrigere Elektronegativität des Bors verglichen mit Kohlenstoff erklärt werden.^[115]

Aufgrund einer möglichen partiellen Reduktion der Borylfunktionen genießen oligomere und polymere Systeme, die diese enthalten, ein gesteigertes Forschungsinteresse und sind mit der Suche nach möglichen Anwendungen wie etwa in OLEDs verbunden, sodass auch die

elektrochemische Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten monomeren und oligomeren Systeme attraktiv erscheint.^[116,117]

Die dargestellten, zweifach borylierten Modellverbindungen **5**, **6** und **7** verfügen sowohl über eine B₂-Einheit als auch über zwei Monoboranzentren. Beide funktionellen Einheiten sind durch vollständig sp²-hybridisierte Kohlenstoff-Fragmente verbunden. Es bieten sich also gleich drei mögliche Reduktionsziele, die zentrale B₂-Einheit und die beiden Borylgruppen, an. Um deren elektrochemisches Verhalten genauer zu untersuchen, wurden die Redoxpotentiale aller drei Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Dabei zeigen die Cyclovoltammogramme abhängig von der untersuchten Verbindung eine unterschiedliche Anzahl an Reduktionswellen (Abbildung 13).

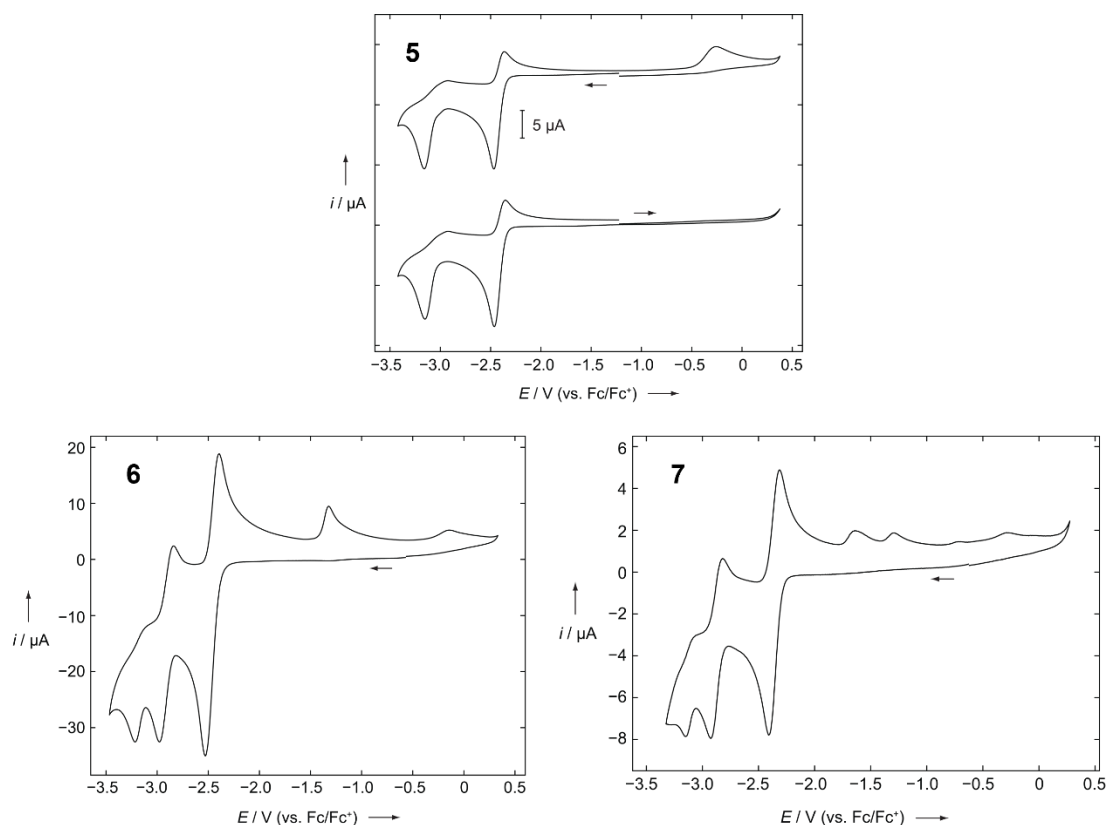
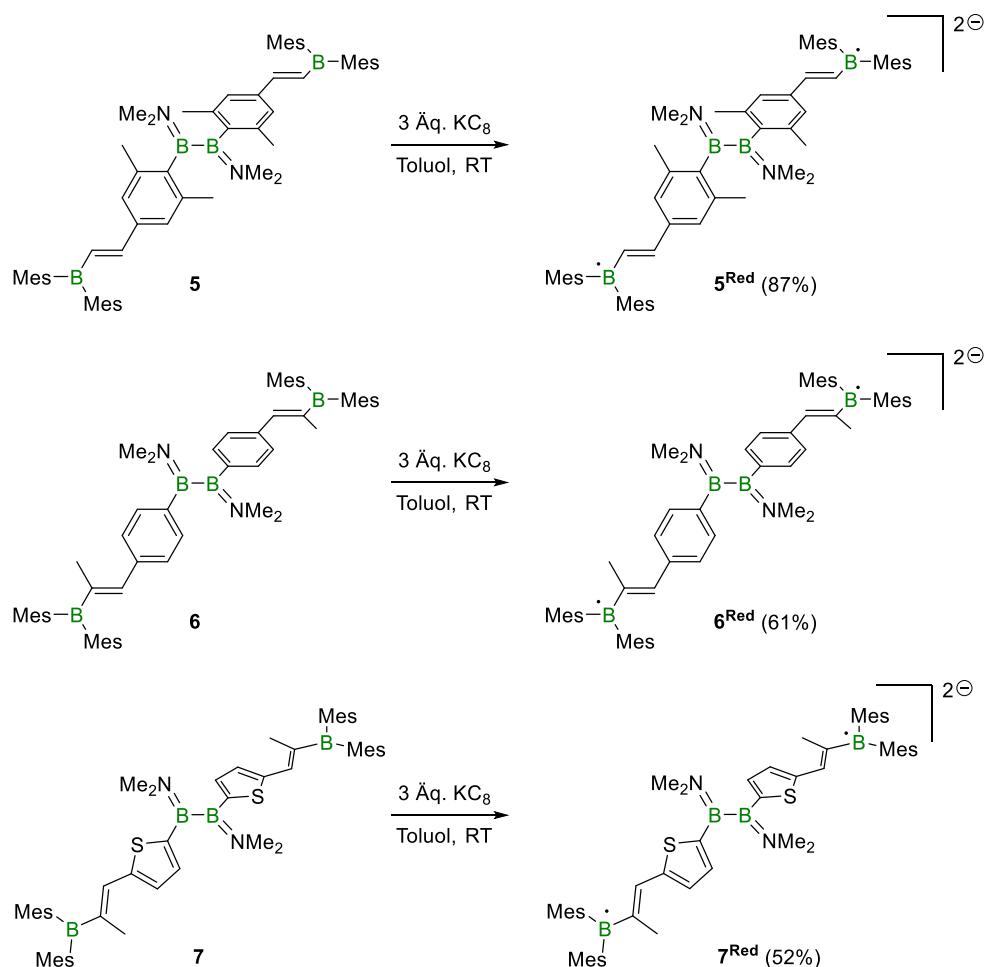


Abbildung 13: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **5**, **6** und **7** in Tetrahydrofuran (0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Im Falle von Verbindung **5** ist eine reversible Reduktionswelle ($E_{1/2} = -2.38$ V) und eine irreversible Reduktionswelle ($E_{pc} = -3.11$ V), zu der ein korrespondierendes Oxidationsereignis gehört ($E_{pa} = -3.11$ V), erkennbar. Die irreversible Oxidation tritt nicht auf, wenn die Scanrichtung umgekehrt wird, sodass diese Oxidation eindeutig der irreversiblen Reduktionswelle zugeordnet werden kann. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **6** und **7** zeigen ebenfalls jeweils eine reversible Reduktionswelle (**6**: $E_{1/2} = -2.46$ V, **7**: $E_{1/2} =$

-2.31 V). Im Unterschied zur Verbindung **5** finden sich allerdings auf diese Reduktionswelle folgend zwei weitere Ereignisse, von denen das mit dem höheren Reduktionspotential ebenfalls reversibel ist (**6**: $E_{1/2} = -2.91$ V, $E_{pc} = -3.22$ V; **7**: $E_{1/2} = -2.81$ V, $E_{pc} = -3.09$ V). Es wird vermutet, dass in allen drei Fällen zunächst gleichzeitig zwei Einelektronenreduktionen der Borylzentren stattfinden und die entsprechenden Borylradikale erzeugt werden. Das bedeutet, dass es zur Ausbildung von dianionischen, diradikalischen Modellverbindungen kommen würde.



Schema 25: Reduktion der Modellverbindungen **5–7** mit Kaliumgraphit (KC_8). Die Kaliumkationen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Ob es bei den weiteren Reduktionsereignissen zur Ausbildung der Borylanionen oder zu einer Generierung einer partiellen Doppelbindung an der Diboraneinheit kommt, kann allerdings nur gemutmaßt werden und soll deshalb an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

Um auch synthetisch die reduzierten Spezies zu erhalten, wurden Verbindungen **5–7** mit jeweils drei Äquivalenten Kaliumgraphit (KC_8) in Benzol umgesetzt (Schema 25). Nach wenigen Minuten stellte sich eine intensive Färbung ein, im Falle von **5^{Red}** ein intensives Grün, für die beiden anderen Systeme **6^{Red}** und **7^{Red}** wurde eine intensiv dunkelviolette Farbe beobachtet.

Alle drei dargestellten Moleküle erwiesen sich als äußerst sensitiv gegenüber Oxidation, zersetzten sich in Lösung innerhalb von 30 Minuten und konnten lediglich als Feststoff bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über wenige Tage gelagert werden. Aufgrund dieser Labilität, die sich in hochverdünnten Lösungen noch erhöht, konnte die Farbigkeit mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie nicht näher untersucht werden.

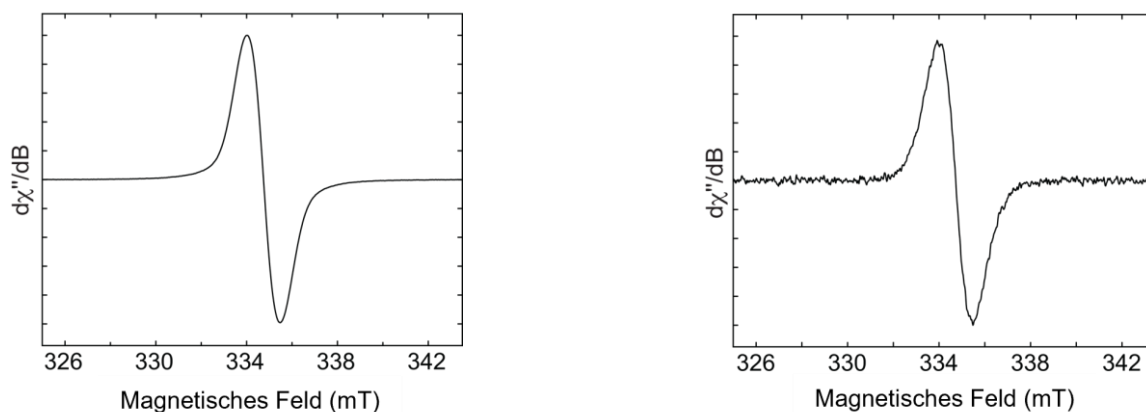


Abbildung 14: Links: Experimentelles *Continuous-Wave* (CW) X-Band ESR-Spektrum der Verbindung **6^{Red}** in Toluol bei Raumtemperatur. Der g_{iso} -Wert beträgt $g_{\text{iso}} = 2.0026$, die *peak-to-peak* Linienbreite beträgt 1.8 mT. Rechts: Experimentelles *Continuous-Wave* (CW) X-Band ESR-Spektrum der Umsetzung von **8^{Mes}** mit Kaliumgraphit in Toluol bei Raumtemperatur. Der g_{iso} -Wert beträgt $g_{\text{iso}} = 2.0023$, die *peak-to-peak* Linienbreite beträgt 1.5 mT.

Der radikalische Charakter konnte mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden, wie am Beispiel von **6^{Red}** erkennbar ist (Abbildung 14, links); die ESR-Spektren der Verbindungen **5^{Red}** und **7^{Red}** sind nahezu identisch. Da keine Hyperfeinkopplung beobachtet werden konnte, war es nicht möglich, eine genaue Lokalisierung der ungepaarten Elektronen anzugeben, jedoch wird davon ausgegangen, dass sie sich vorwiegend lokalisiert an den Borylzentren befinden und keine Delokalisierung von Elektronendichte bis zur B_2 -Einheit stattfindet. Dies lässt sich aus der ersten einfachen Reduktionswelle der Modellverbindungen schließen, die die gleichzeitige Reduktion beider Monoboranfragmente beschreibt.

Aufbauend auf diesen Resultaten wurden die oligomeren Systeme **8^{Mes}** und **8^{Dur}** mit Kaliumgraphit umgesetzt. Dies führte in beiden Fällen zu einer intensiv blaugrünen Färbung der Reaktionslösung und es konnte eine Resonanz im ESR-Spektrum detektiert werden (Abbildung 14, rechts). Auch diese Systeme erwiesen sich als äußerst reaktiv, sodass eine Isolierung nicht gelang.

Alle aufgeführten Reaktionen zeichnen sich durch die Bildung von kinetisch labilen Produkten aus, was eine eingehende Charakterisierung und mögliche Anwendung verhindert. Durch eine weitreichende Delokalisierung im Molekül der aufgenommenen negativen Ladung könnte die Inertheit der Produkte erhöht werden. Dem wirkt der elektronenschiebende Effekt der

Stickstoffatome entgegen, sodass eine Substitution der Aminofunktionen eventuell eine bessere Ladungsverteilung begünstigen und so die reduzierten Spezies stabilisieren könnte.

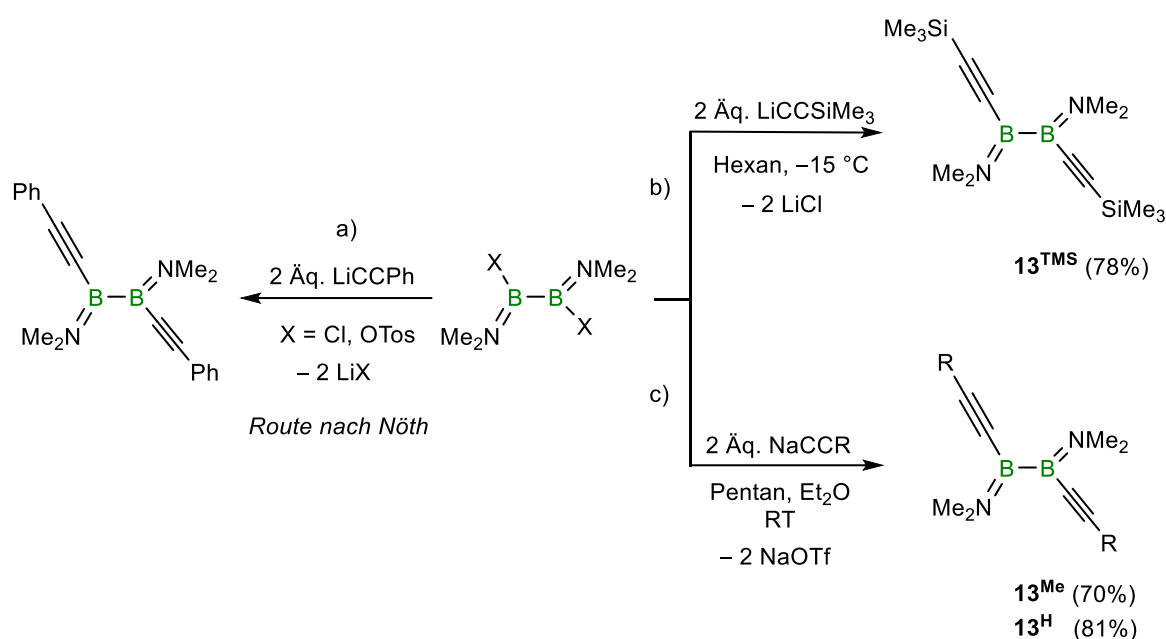
2.2 Synthese und Reaktivität neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4)

Bei der Arbeit mit den im vorigen Kapitel diskutierten alkinhaltigen Aryldiboranen(4) stellte sich heraus, dass die Zahl der bekannten Diborane, die über Alkinfunktionalitäten verfügen, sehr begrenzt ist, vor allem wenn die ungesättigten Fragmente direkt an die Borzentren gebunden sein sollen. Zu den wenigen Beispielen zählt ein von Himmel publiziertes Diboran(6), welches neben denen für diese Arbeitsgruppe typischen bicyclischen Guanidinato-Liganden pro Boratom über eine Phenylethinyleinheit verfügt.^[118] Daneben gelang es Nöth bereits Anfang der neunziger Jahre, das erste 1,2-Dialkynyl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) mittels Salzeliminierung darzustellen.^[62] Erstaunlicherweise wurde diese Verbindung bisher nicht weiter auf deren Reaktivität untersucht. Die Verknüpfung dieser ungesättigten Funktionen mit Diboransystemen sollte aufgrund deren unterschiedlichen Reaktivitäten jedoch eine Vielzahl an neuen synthetischen Möglichkeiten im Grenzbereich der organisch-anorganischen Hauptgruppenchemie eröffnen.

2.2.1 Synthese und Charakterisierung neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4)

Für die Synthese des ersten Vertreters dieser Verbindungsklasse setzte Nöth das Lithiumorganyl (Phenylethynyl)lithium in einer Salzmetathese mit der entsprechenden 1,2-Bis(dimethylamino)diboran(4)-Vorstufe um. Dabei wurden als Abgangsgruppen Chlorid oder Tosylat (OTos) eingesetzt (Schema 26a). In Anlehnung daran wurde (Trimethylsilylethynyl)lithium mit $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ zur Reaktion gebracht. In der Folge konnte das silylierte Derivat **13^{TMS}** gewonnen werden, allerdings nur mit mäßigen Ausbeuten (Schema 26b). Nichtsdestotrotz wurde auf gleiche Weise versucht, die sterisch deutlich weniger anspruchsvollen Vertreter **13^{Me}** und **13^H** darzustellen, was mit Schwierigkeiten verbunden war. Die entsprechenden lithiumorganischen Vorstufen (LiCCMe, LiCCH) wurden zunächst in unpolaren Lösungsmitteln *in situ* generiert und daraufhin das zugehörige Diboran(4)-Edukt zugegeben, allerdings ohne eine nennenswerte Umsetzung zu beobachten. Es wird vermutet, dass diese Metallorganyle aufgrund ihres kleinen, starren, organischen Restes sehr stabile Aggregate bilden, die das nukleophile Zentrum stark abschirmen.^[119] Wurden polare, koordinierende Lösungsmittel, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, oder Dekomplexierungsagenzien, wie etwa Tetramethylethylendiamin, zugegeben, konnte hingegen

ein äußerst unselektives Reaktionsverhalten beobachtet werden. Eine Isolierung der gewünschten Verbindungen gelang dabei nicht.



Schema 26: Literaturbekannte Synthese für 1,2-Dialkynyldiborane(4) nach Nöth (a), sowie neue Routen (b,c) zu bisher unbekanntem 1,2-Dialkynyldiboranen(4) (Tos = Tosyl).

Es wurde nun versucht, durch Variation der Edukte die Diborane(4) **13^R** (R = Me, H) dennoch zugänglich zu machen. Dafür wurden zunächst *in situ* etwas weniger nukleophile Grignard-Reagenzien generiert und mit den verschiedenen Diboranvorstufen umgesetzt. Auch hier zeigte sich nur ein unselektiver Reaktionsverlauf. Darüber hinaus zeigten anschließende Versuche eines Zinn–Bor-Austausches keine Umsetzung.

Letzten Endes erwies sich die Kombination des entsprechenden Natriumacetylids beziehungsweise Natriumpropynylids mit 1,2-Ditriflato-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) als erfolgversprechend. Für eine vollständige Reaktion war der Zusatz eines koordinierenden Lösungsmittels, in diesem Fall Diethylether, zur unpolaren Reaktionsmischung als Dekomplexierungsagens essentiell. So konnten die beiden Diborane(4) **13^{Me}** und **13^H** nun in guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 26c).

Es sollte Erwähnung finden, dass **13^H** sich durch einen niedrigen Sublimationspunkt auszeichnet, was bei der Aufarbeitung berücksichtigt werden sollte. Bei einem angelegten Vakuum von 10⁻³ mbar kann bereits bei 40 °C eine signifikante Sublimation beobachtet werden, die sich auch zur analysenreinen Isolation des Produkts eignet. Für **13^{Me}** und **13^{TMS}** hingegen wurde bei gleichem Vakuum auch bei deutlich erhöhten Temperaturen (bis 150 °C) keine Sublimation beobachtet.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für alle drei Verbindungen jeweils ein Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 37$ ppm, das in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Nöth publizierten Derivat steht ($\delta(^{11}\text{B}) = 37.1$ ppm).^[62] Verglichen mit anderen organischen Diboranen(4) (i.d.R. $\delta(^{11}\text{B}) \approx 50$ ppm) ist auch hier, wie für Alkinsubstituenten typisch, eine Verschiebung ins Hochfeld erkennbar, die durch die positiven Bereiche des Anisotropiekegels der Dreifachbindung erklärt werden kann.^[59–61,63] Dieser Effekt wird auch im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **13^H** durch das ebenfalls stark ins Hochfeld verschobene Signal des terminalen Alkinprotons ($\delta(^1\text{H}) = 2.94$ ppm) deutlich. Die Wellenzahl der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung aller drei Alkinyldiborane(4) liegt mit Werten zwischen $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2041$ cm^{-1} und $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2171$ cm^{-1} im erwarteten Bereich.^[98] Für Verbindung **13^H** wird zusätzlich noch die $\text{C}-\text{H}$ -Streckschwingung der Bindung zum terminalen Proton bei $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3255$ cm^{-1} beobachtet. Ein Vergleich mit einem typischen organischen Alkin wie etwa Phenylacetylen, zeigt sehr ähnliche Werte ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2110$ cm^{-1} , $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3306$ cm^{-1}),^[120] sodass nicht davon auszugehen ist, dass es zu einer Delokalisierung von π -Elektronendichte an die Borzentren kommt. Dies könnte dem starken +M-Effekt der Aminogruppen geschuldet sein. Diese Vermutungen können auch durch röntgendiffraktometrische Messungen bestätigt werden (Abbildung 15).

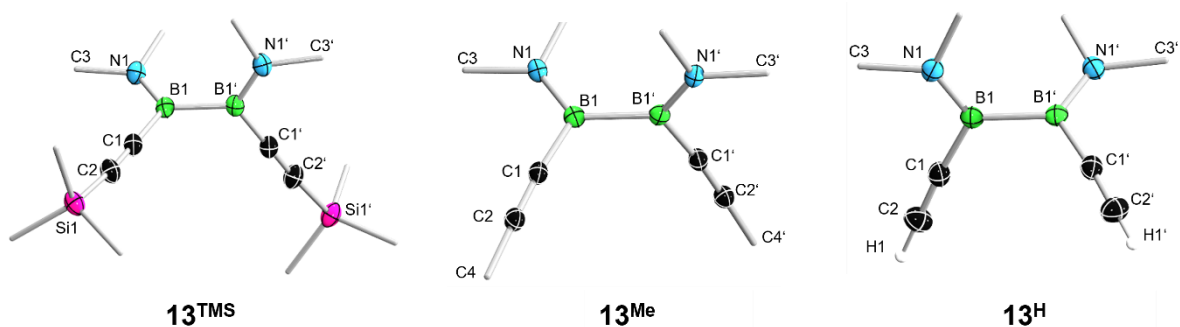


Abbildung 15: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **13^{TMS}** (links), **13^{Me}** (mittig), **13^H** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: **13^{TMS}**: B1–B1' 1.720(2), B1–C1 1.550(2), B1–N1 1.393(2), C1–C2 1.214(2), C1–Si1 1.842(2), C1–B1–B2–C1' 86.8(2); **13^{Me}**: B1–B1' 1.725(2), B1–C1 1.547(2), B1–N1 1.391(2), C1–C2 1.204(2), C1–C4 1.463(2), C1–B1–B2–C1' 81.1(1); **13^H**: B1–B1' 1.715(2), B1–C1 1.551(2), B1–N1 1.391(2), C1–C2 1.193(2), C1–B1–B2–C1' 71.1(1).

So weisen die Strukturen aller drei Verbindungen eine Bindungslänge der Dreifachbindung $\text{C1}-\text{C2}$ zwischen 1.193(2) \AA und 1.214(2) \AA auf, die im Einklang mit den röntgendiffraktometrischen Daten der Verbindungen **1–3** steht (Kapitel 2.1.1). Der Trend zu

einer leichten Aufweitung des Abstandes korreliert mit der Größe des terminalen Substituenten. Die zentrale Bor–Bor-Bindung (1.715(2)–1.725(2) Å) liegt im typischen Bereich einer entsprechenden Einfachbindung und unterscheidet sich nicht von anderen Diboranen(4).^[65,99] Neben der Bindungslänge der Dreifachbindung, beeinflusst die Größe des eingesetzten Alkynylsubstituenten auch den Torsionswinkel C1–B1–B2–C1' der beiden Borylfragmente. Mit einem fallenden sterischen Anspruch, verringert sich auch der zugehörige Winkel (**13**^{TMS}: 86.8(2)°, **13**^{Me}: 81.1(1)°, **13**^H: 71.1(1)°).

Für ein besseres Verständnis der elektronischen Situation in den dargestellten Systemen **13**^R sowie dem literaturbekannten Beispiel **13**^{Ph} wurden quantenchemische Berechnungen in Kooperation mit Dr. Felipe Fantuzzi auf Basis der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau durchgeführt (Abbildung 16).

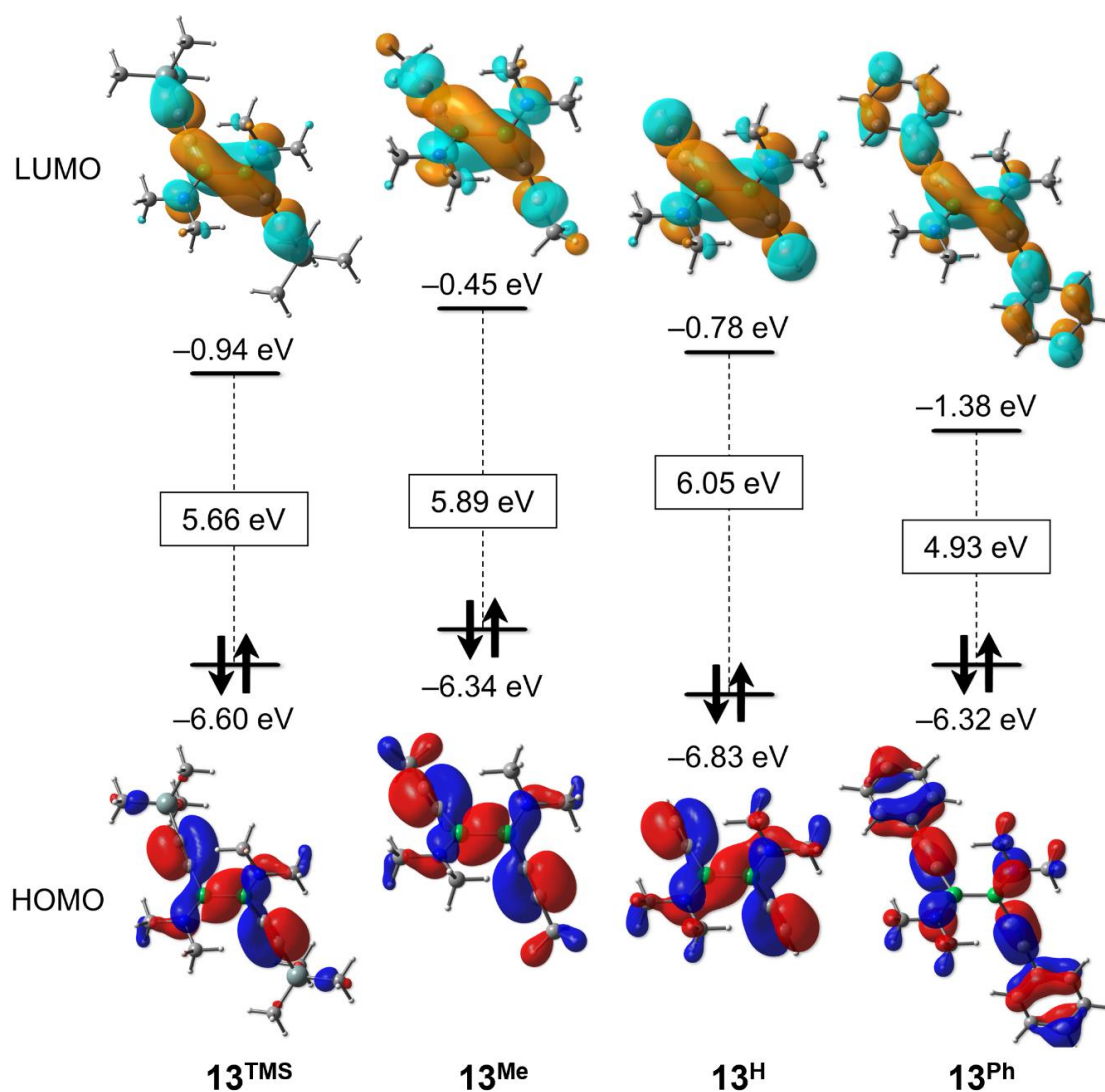


Abbildung 16: Grenzorbitale der Verbindungen **13**^{TMS}, **13**^{Me}, **13**^H und **13**^{Ph} auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP-Niveau. Die Orbitalenergien sind in eV angegeben. Isowert: 0.03.

Alle Grenzorbitale sind mit großen Anteilen sowohl an der zentralen Bor–Bor-Bindung – mit Ausnahme des HOMOs in $\mathbf{13}^{\text{Ph}}$ – lokalisiert, als auch Ligand-zentriert. Im Hinblick auf die in Kapitel 2.1.5 diskutierte σ -Bindungsmetathese, sollte nicht unerwähnt bleiben, dass auch die B–N-Bindung ebenfalls in allen vier Molekülen Anteile an den Grenzorbitalen hält und dies bei entsprechenden Reaktionen berücksichtigt werden sollte. Generell wird aus den Orbitaldarstellungen deutlich, dass sowohl die zentrale Einfachbindung, als auch die C \equiv C-Dreifachbindung als reaktive Stellen des Moleküls betrachtet werden können.

Darüber hinaus zeigt sich ein leichter Trend im Grenzorbitalabstand, der von der elektronischen und sterischen Natur des terminalen Alkynylsubstituenten abzuhängen scheint. So kommt es beim Gang von der Silylfunktion in $\mathbf{13}^{\text{TMS}}$ über den Methylrest in $\mathbf{13}^{\text{Me}}$ hin zum terminalen Proton in $\mathbf{13}^{\text{H}}$ zu einer sukzessiven Aufweitung des Abstandes der jeweiligen Grenzorbitale. Dieser Verlauf geht mit einem abnehmenden +I-Effekt und einer Absenkung des sterischen Anspruchs einher. Der kleinste HOMO–LUMO-Abstand wird allerdings für das phenylsubstituierte Diboran(4) $\mathbf{13}^{\text{Ph}}$ beobachtet. Die Phenylgruppe verfügt über einen leichten –I-Effekt und liegt mit dem zugehörigen sterischen Anspruch zwischen dem der Silylfunktion und dem terminalen Proton.

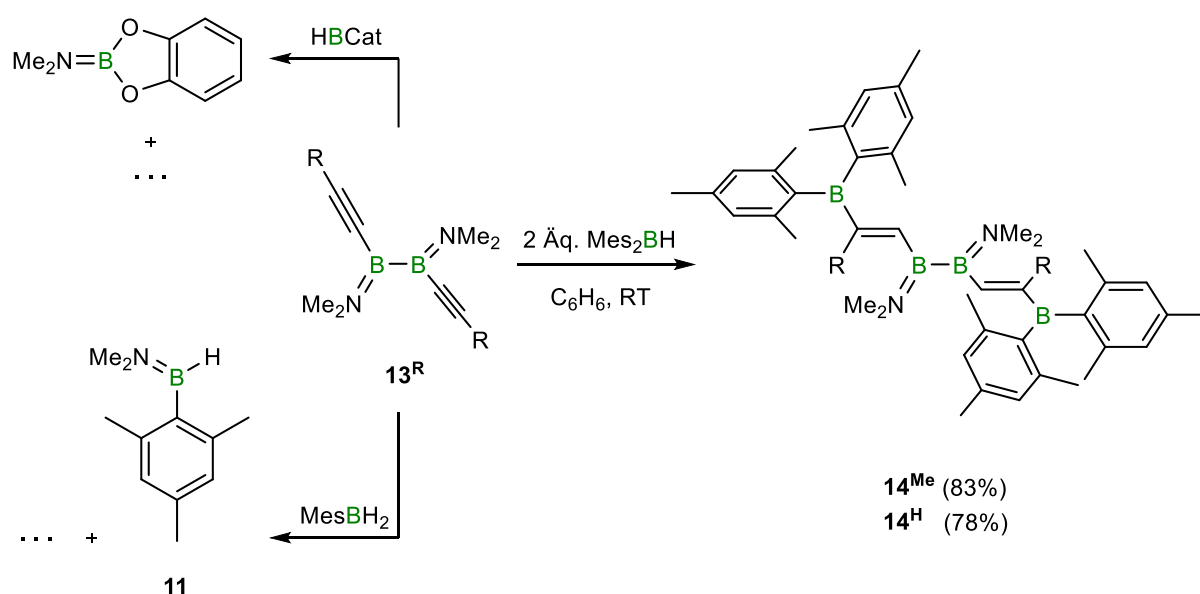
Agrund der Verteilung der Grenzorbitale über die verschiedenen funktionellen Gruppen kann eine genaue Voraussage über die Reaktivität der Moleküle gegenüber unterschiedlichen Reagenzien nicht pauschal getroffen, sondern nur durch Einzelfallstudien ergründet werden. Deshalb soll nun im Nachfolgenden das Reaktionsverhalten gegenüber Reaktionspartnern der Haupt- und Nebengruppenverbindungen mit unterschiedlichem sterischen Anspruch untersucht werden. Dabei sind vor allem solche Systeme von Interesse, die bekanntermaßen sowohl mit homodinuklearen Bor–Bor-Bindungen als auch mit ungesättigten Kohlenstoff-Einheiten interagieren.

2.2.2 Reaktivität der Dialkinyldiborane(4) gegenüber Hydroborierungsreagenzien

Nachdem in Kapitel 2.1 die Hydroborierung alkinhaltiger Diborane(4) bereits intensiv diskutiert wurde, soll dieses Thema auch in diesem Kapitel zu Anfang aufgegriffen werden. Neben der obligatorischen typischen Addition an kohlenstoffhaltige Mehrfachbindungssysteme können B–H-Spezies auch, wie bereits erwähnt, eine Bindungsmetathese mit Aminoboranfunktionen eingehen. Je leichter diese BN-Einheiten zugänglich sind, umso leichter erfolgte die Bindungsmetathese. Ob dieses reaktive Verhalten durch die direkte Bindung von Alkynleinheiten an das Borzentrum beeinflusst wird und wie groß die

Konkurrenz der unterschiedlichen funktionellen Gruppen der dargestellten Dialkinyldiborane(4) gegenüber den Reagenzien ist, soll im Folgenden erörtert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür die Hydroborierungsreagenzien Catecholboran, Mesitylboran und Dimesitylboran untersucht (Schema 27). Im Falle der Umsetzungen von 13^R ($R = \text{SiMe}_3, \text{Me}, \text{H}$) mit Catecholboran konnte bei Raumtemperatur eine zügige Reaktion beobachtet werden. Durch die niedrigere sterische Abschirmung in 13^R im Gegensatz zu den Diboranen mit alkylierten Arylresten liegt eine deutliche Präferenz zur σ -Bindungsmetathese vor. Im Gegensatz zu **1** verändert auch die Zugabe des Wilkinson-Katalysators nicht das Ergebnis der Umsetzung.



Schema 27: Umsetzung der Dialkinyldiborane(4) 13^R mit unterschiedlichen Hydroborierungsreagenzien ($R = \text{Me}, \text{H}$).

Wird versucht, analog zur Oligomerisationsstrategie in Kapitel 2.1, durch eine Umsetzung mit Mesitylboran, eine Verkettung der Dialkinyldiborane(4) zu erreichen, wird ebenfalls nur das Produkt der Bindungsmetathese, (Dimethylamino)mesitylboran (**11**), NMR-spektroskopisch beobachtet. Wie im Falle des Catecholborans verhindert vermutlich auch hier die geringe sterische Abschirmung der B–N-Funktion eine erfolgreiche Oligomerisierung. Bei beiden Reaktionen kommt es zudem zu einem sehr unselektiven Reaktionsverlauf, es können neben den angesprochenen Produkten eine Vielzahl an nicht zugeordneten ^{11}B -NMR-spektroskopischen Signalen beobachtet werden. Durch die kinetische Labilität der anderen Metatheseprodukte der Summenformel $\text{B}_2\text{H}_n(\text{NMe}_2)_{2-n}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($n = 1, 2$) können diese komplexen Reaktionsmischungen erklärt werden.

Anders verhält sich die Umsetzung der Moleküle **13^{Me}** und **13^H** mit Dimesitylboran. Hier konnten die beiden Produkte der doppelten Hydroborierung der Alkinylfunktionen in guten Ausbeuten erfolgreich isoliert werden. Das eingesetzte Reagenz erwies sich als sterisch äußerst anspruchsvoll, wodurch eine Metathesereaktion deutlich erschwert wird und die Hydroborierung nun den leichter zugänglichen Reaktionspfad darstellt.

Die ¹¹B-NMR-Spektren der Verbindungen **14^R** zeigen zwei breite Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 71.9 \text{ ppm}$ und $\delta(^{11}\text{B}) = 47.2 \text{ ppm}$ (**14^H**) beziehungsweise $\delta(^{11}\text{B}) = 74.5 \text{ ppm}$ und $\delta(^{11}\text{B}) = 48.2 \text{ ppm}$ (**14^{Me}**), von denen die jeweiligen Signale im höheren Feld der B₂-Einheit und die im niedrigeren Feld den Dimesityl(vinyl)boryl-Funktionen zugeordnet werden können. Im Vergleich zu den Edukten (**13^R**: $\delta(^{11}\text{B}) \approx 37 \text{ ppm}$) erfahren die Signale der zentralen Bor–Bor-Bindung eine Tieffeldverschiebung um etwa 10 ppm. Durch die Erniedrigung der C–C-Bindungsordnung im Substituenten von drei (in **13^R**) auf zwei (in **14^R**) kommt auch in diesem Fall eine stärkere Abschirmung der an die neu geformte Doppelbindung angrenzenden Reste zur Geltung. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum für **14^H** zwei stark abgeschirmte Signale für die beiden vinylischen Protonen bei $\delta(^1\text{H}) = 7.59 \text{ ppm}$ und $\delta(^1\text{H}) = 7.53 \text{ ppm}$, mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 20.5 \text{ Hz}$, die eine *trans*-Konfiguration impliziert. Ausgehend von einer (Diethinyl)BODIPY-Vorstufe (BODIPY = Dipyromethenbordiäthylfluorid) konnte Wang ebenfalls durch Hydroborierung mittels Mes₂BH ein ähnliches Bis(dimesitylborylvinyl)BODIPY darstellen, dessen ¹H-NMR-spektroskopische Verschiebungen vergleichbar ausfallen ($\delta(^1\text{H}) = 7.27, 6.69 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HH}} = 19.8 \text{ Hz}$).^[121] Etwas weiter ins Hochfeld wird das α -Vinylproton der Verbindung **14^{Me}** als Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 6.42 \text{ ppm}$ detektiert.

Die erfolgreiche Hydroborierung wird darüber hinaus zusätzlich durch entsprechende schwingungsspektroskopische Daten belegt. Mit Wellenzahlen von $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1605 \text{ cm}^{-1}$ (**14^{Me}**) und $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1606 \text{ cm}^{-1}$ (**14^H**) liegen die detektierten Signale in einem gängigen Bereich für C=C-Streckschwingungen, wie es auch in vorherigen Kapiteln schon beobachtet wurde.^[98]

Zusätzlich gelang es, für beide Divinyldiborane(4) **14^R** (R = Me, H) röntgendiffraktometrische Daten zu sammeln (Abbildung 17). Die zentrale Bor–Bor-Bindung erfährt nahezu keine Veränderung der Länge im Vergleich zu den Edukten **13^R** (R = Me, H); Sie verringert sich in beiden Fällen um 1 nm (**14^{Me}**: 1.714(4) Å, **14^H**: 1.701(4) Å). Die durch die Hydroborierung erniedrigte Bindungsordnung der C1–C2-Mehrfachbindung ist hingegen deutlich erkennbar (**14^{Me}**: 1.351(3) Å, **14^H**: 1.339(4) Å). Durch den Verlust der Linearität sowie den großen sterischen Anspruch der eingeführten Dimesitylboryleinheiten kommt es zu einer stärkeren

Abstoßung beider Fragmente, sodass sich der Torsionswinkel C1–B1–B2–C5 zwischen beiden Hälften des Moleküls auf $106.6(3)^\circ$ (**14^{Me}**) beziehungsweise $94.1(3)^\circ$ (**14^H**) vergrößert.

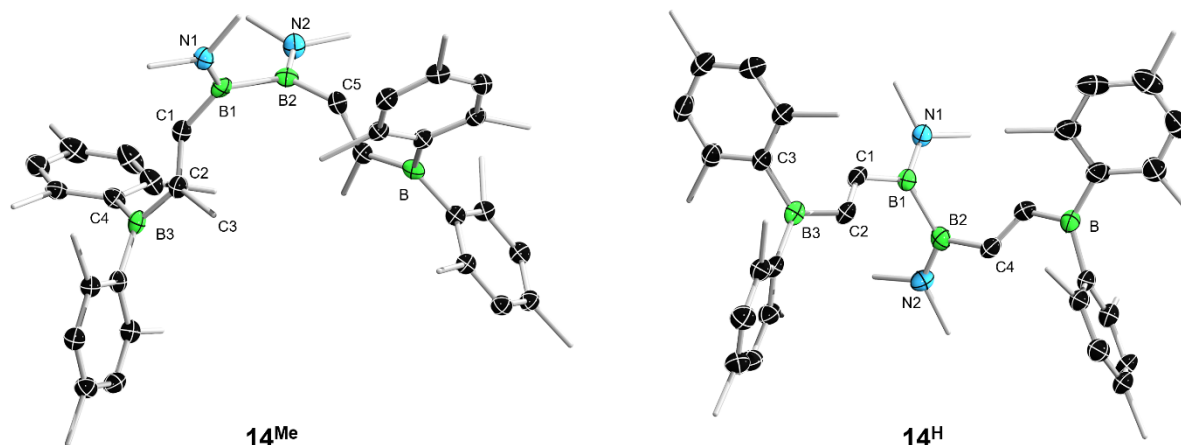


Abbildung 17: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **14^{Me}** (links) und **14^H** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **14^{Me}**: B1–B2 1.714(4), B1–C1 1.574(4), B1–N1 1.396(4), C1–C2 1.351(3), C2–B3 1.561(4), B3–C4 1.583(4), C1–B1–B2–C5 $106.6(3)$, B1–C2–C2–B3 $179.4(3)$; **14^H**: B1–B2 1.701(4), B1–C1 1.570(4), B1–N1 1.392(4), C1–C2 1.339(4), C2–B3 1.546(4), B3–C3 1.579(4), C1–B1–B2–C5 $94.1(3)$, B1–C1–C2–B3 $173.6(3)$.

Beide Reaktionen erfolgen in einer *syn*-Addition, demzufolge weisen auch beide Hydroborierungsprodukte eine *trans*-Konfiguration der Doppelbindung auf. Aufgrund der unterschiedlichen Priorität der Methylgruppe in **14^{Me}** und des Protons in **14^H** verglichen mit der geminalen Borylgruppe, liegt im Molekül **14^{Me}** eine (*Z*)-Konfiguration vor, in **14^H** hingegen eine (*E*)-Konfiguration.

Bei einem Blick in die Literatur stellt sich heraus, dass es sich um die ersten beiden 1,2-Divinylidiboran(4)-Vertreter handelt. Werden auch basenstabilisierte Diborane(4) in die Betrachtung mit einbezogen, so erweitert sich der Kreis der bekannten Systeme um ein zweifach NHC-stabilisiertes 1,2-Divinylidiboran, welches aus der Hydroalkynylierung eines zweifach NHC-stabilisierten 1,2-Divinylidiborens hervorgegangen ist.^[122]

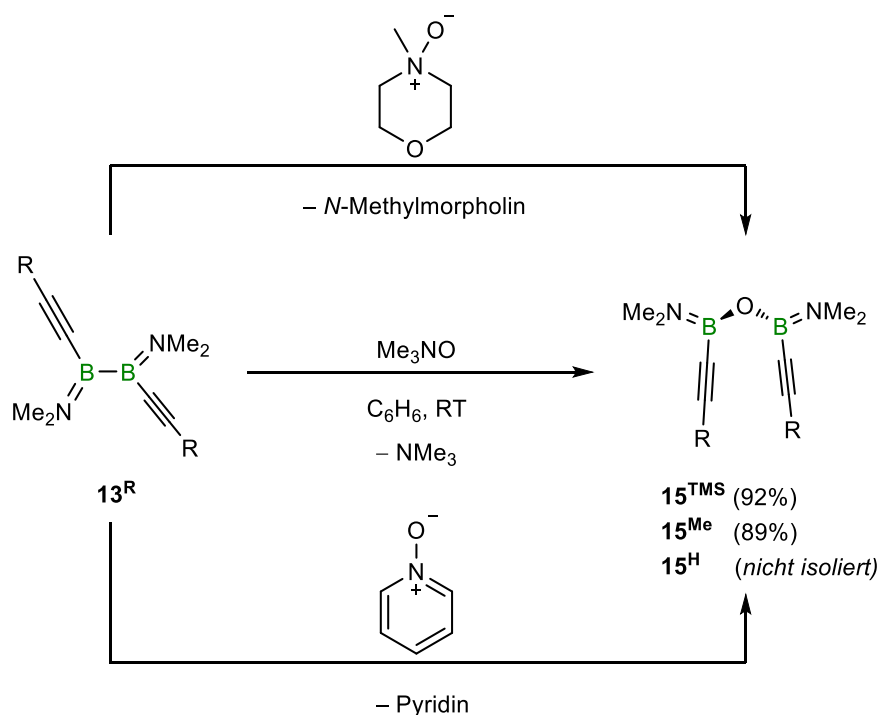
2.2.3 Reaktivität der Dialkinyldiborane(4) gegenüber Amin-*N*-oxiden

Amin-*N*-oxide zeichnen sich durch ein vielfältiges Einsatzgebiet aus. So findet beispielsweise *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Cooxidans bei der Dihydroxylierung von Olefinen mit Osmiumtetroxid Anwendung,^[123] es wird aber auch als Oxidationsmittel eingesetzt. Darüber

hinaus konnte Braunschweig kürzlich zeigen, dass sich Diborane auch zur Deoxygenierung von Hauptgruppenoxiden eignen. So konnte unter milden Bedingungen das Sauerstoffatom eines Amin-*N*-oxids in die Bor–Bor-Bindung eines polarisierten Diborans(5) inseriert werden.^[124]

Ob eine derartige Insertion auch bei nicht polarisierten Diboranen, wie den dargestellten Dialkinyldiboranen(4) **13^R**, möglich ist, sollte die Umsetzung eben dieser mit den verschiedenen Amin-*N*-oxiden Trimethylamin-*N*-oxid, Pyridin-*N*-oxid und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid zeigen.

Erste Vorversuche zeigten, dass die Natur des eingesetzten Amin-*N*-oxids keinen Einfluss auf die beobachtete Reaktivität hatte, weshalb an dieser Stelle lediglich die Umsetzungen mit Trimethylamin-*N*-oxid ausführlicher diskutiert werden. Bereits bei Raumtemperatur kommt es zur gewünschten Deoxygenierung, die mit der Spaltung der Bor–Bor-Bindung einhergeht (Schema 28). Die beobachtete Gasentwicklung lässt bereits auf die Freisetzung des volatilen Trimethylamins schließen, das unter diesen Bedingungen gasförmig vorliegt und aus der Reaktionsmischung entweicht.



Schema 28: Umsetzung der Dialkinyldiborane(4) **13^R** (R = TMS, Me, H) mit unterschiedlichen Amin-*N*-oxiden.

Bei der Isolierung der Verbindungen stellte sich heraus, dass **15^H** im Gegensatz zu den beiden anderen dargestellten Feststoffen als Flüssigkeit mit einem sehr geringen Siedepunkt vorliegt, sodass diese bei 10^{-3} mbar bereits bei 25 °C entweicht. Alle drei Reaktionen zeigen in den ¹¹B-NMR-Spektren jeweils ein im Vergleich zu den Edukten **13^R** (R = TMS, Me, H) in das Hochfeld

verschobenes Signal der Produkte $\mathbf{15^R}$ bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 22$ ppm, wie es auch durch die erhöhte Abschirmung der Borzentren durch die neu geknüpfte B–O-Bindung erwartet wird. Sowohl die im Vergleich zu den Eduktspektren nahezu unveränderten ^1H -NMR-Spektren als auch die gemessenen Schwingungsspektren mit Streckschwingungswellenzahlen, die denen der Edukte sehr naheliegen ($\mathbf{15^{\text{TMS}}}$: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2111\text{ cm}^{-1}$, $\mathbf{15^{\text{Me}}}$: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2193\text{ cm}^{-1}$), zeigen, dass die Dreifachbindung der Alkinfragmente durch die Spaltung der Bor–Bor-Bindung so gut wie nicht beeinflusst wird.

Für die Verbindungen $\mathbf{15^{\text{TMS}}}$ und $\mathbf{15^{\text{Me}}}$ war es möglich, zur Röntgenstrukturanalyse geeignetes einkristallines Material zu erhalten und so deren Molekülstrukturen aufzuklären (Abbildung 18).

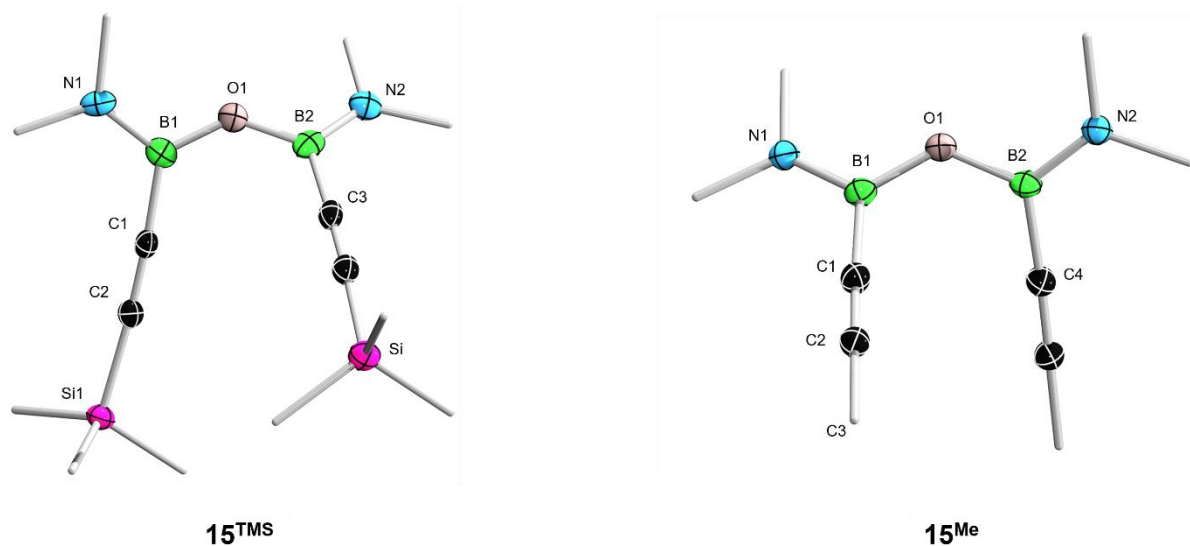


Abbildung 18: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von $\mathbf{15^{\text{TMS}}}$ (links) und $\mathbf{15^{\text{Me}}}$ (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\mathbf{15^{\text{TMS}}}$: B1–O1 1.364(2), B1–C1 1.554(3), B1–N1 1.396(3), C1–C2 1.209(3), C2–Si1 1.843(2), B1–O1–B2 134.3(2), C1–B1–O1–B2 29.9(3); $\mathbf{15^{\text{Me}}}$: B1–O1 1.385(2), B1–C1 1.547(2), B1–N1 1.396(3), C1–C2 1.202(2), C2–C3 1.462(2), B1–O1–B2 128.5(2), C1–B1–O1–B2 32.6(1).

Auch hier zeigen sich die Bindungslängen der Alkinyleinheit nahezu unverändert (C1–C2: $\mathbf{15^{\text{TMS}}}$: 1.209(3) Å, $\mathbf{15^{\text{Me}}}$: 1.202(2) Å; C2–R (R = Si1, C3): $\mathbf{15^{\text{TMS}}}$: 1.843(2) Å, $\mathbf{15^{\text{Me}}}$: 1.462(2) Å). Die Bor–Sauerstoff-Bindung liegt mit einer Länge von 1.364(2) Å ($\mathbf{15^{\text{TMS}}}$) beziehungsweise 1.385(2) Å ($\mathbf{15^{\text{Me}}}$) ebenfalls in einem bekannten Bereich.^[125] Beide Molekülhälften sind dem Torsionswinkel C1–B1–O1–B2 ($\mathbf{15^{\text{TMS}}}$: 29.9(3)°, $\mathbf{15^{\text{Me}}}$: 32.6(1)°) entsprechend etwas gegeneinander verdreht und es zeigt sich, dass die parallele Ausrichtung

der beiden Alkinylfragmente bevorzugt wird, vermutlich aufgrund des geringen sterischen Anspruchs dieser Gruppe.

Ein solches Strukturmotiv ($R_2B-O-BR_2$), das als Hauptgruppenäquivalent eines organischen Ethers bezeichnet werden kann, ist in der Literatur durchaus bekannt, jedoch stellen die Verbindungen **15^R** die ersten Derivate dar, die über Alkinylfunktionalitäten verfügen.^[126–128] Darüber hinaus nutzt die gezeigte Darstellungsrouten zum ersten Mal Diborane als synthetische Vorstufe zu diesen Bisborylethern und stellt zugleich die erste Sauerstoffinsertion in ein Diaminodiboran(4) dar.

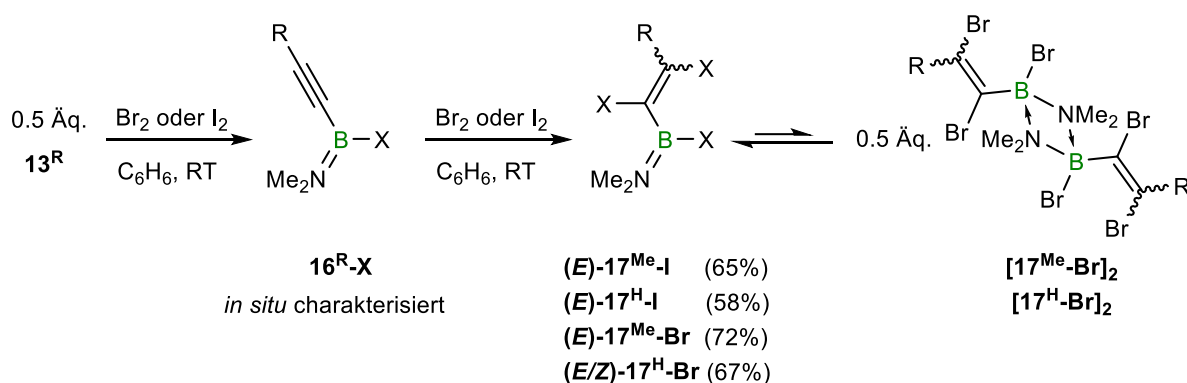
2.2.4 Halogenierungsversuche an den dargestellten Dialkinyldiboranen(4)

Die elektrophile Addition von Halogenen an Alkine läuft nach den gleichen Mechanismen ab wie die Addition an Alkene. Die Halogenbindung wird durch die Elektronenwolke der π -Bindungen polarisiert, es folgt der nukleophile Angriff der Doppelbindung und der Bindungsbruch des Halogendimers unter Ausbildung eines Haloniumions und der Freisetzung eines Halogenids, welches im nächsten Schritt den gespannten Dreiring in einem Rückseitenangriff zum *anti*-Additionsprodukt öffnet. Alkine zeigen dabei die spontane einfache oder zweifache Halogenierung, in der Regel kann die Reaktion durch die richtige Wahl der Äquivalente auf der Stufe der vicinalen Dihalogenalkene gestoppt werden, da die Elektronendichte und damit die Nukleophilie der Doppelbindung durch die elektronegativen Halogenidsubstituenten stark vermindert wird.^[129–131]

Während eine Fülle an Beispielen zur Halogenierung ungesättigter, organischer Verbindungen bekannt ist, hält sich die Zahl der Publikationen zur 1,2-Halogenaddition an homodinukleare Borverbindungen in Grenzen. Beispielsweise entsteht aus der Addition von Brom oder Iod an ein zweifach Phosphan-stabilisiertes Diioddiboren das entsprechende 1,2-Dihalogenidiboran.^[132] Lediglich in einer Publikation wurde bisher über die Umsetzung von Brom beziehungsweise Iod mit einem 1,2-Dialkyl-1,2-diaminodiboran(4) berichtet, bei der eine oxidative Addition des Halogens unter Spaltung der Bor–Bor-Bindung beobachtet werden konnte.^[58]

Ob nun die Oxidation der Dreifachbindung oder die Spaltung der B_2 -Einheit bevorzugt eintritt, wurde durch die sukzessive Umsetzung der dargestellten 1,2-Dialkinyldiborane(4) mit Brom und Iod untersucht (Schema 29). Bei Einsatz eines Äquivalents Halogen kommt es zu einer vollständigen oxidativen Addition und der Bildung zweier Äquivalente der entsprechenden Alkinyl(amino)halogenborane **16^R-X** ($R = Me, H; X = Br, I$). Aufgrund der leichten

Flüchtigkeit und der Sensibilität der Iodderivate gegenüber Licht wurden **16^R-Br** und **16^R-I** lediglich *in situ* mittels multinuklearer NMR- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanzen der iodierten Spezies **16^{Me}-I** und **16^H-I** werden bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 20$ ppm detektiert, die der bromierten Moleküle **16^{Me}-Br** und **16^H-Br** etwas weiter im Tieffeld bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 25$ ppm. Die Dreifachbindung ist von dieser ersten Halogenierung nicht betroffen, wie die IR-Resonanzen zeigen (z.B. **16^H-I**: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3287 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2069 \text{ cm}^{-1}$). Während die Bromderivate auch bei 80 °C stabil sind, zeigen die Iodverbindungen bei Einwirkung von Licht oder bei Erwärmen laut ¹¹B-NMR-Spektrum eine langsame Zersetzung in eine Vielzahl an borhaltigen Verbindungen, die nicht identifiziert werden konnten.



Schema 29: Schrittweise Umsetzung der Dialkynyldiborane(4) **13^R** (R = Me, H) mit Brom oder Iod.

Über vergleichbare Bindungsmotive wurde bisher erst wenig berichtet. Die wenigen Beispiele wurden entweder über eine Salzmetathese zwischen Lithiumacetylenen und $\text{BCl}(\text{NMe}_2)_2$, gefolgt von einem $\text{NMe}_2\text{-Cl}$ -Austausch mit PCl_5 , dargestellt,^[133] oder durch einen Zinn-Bor-Austausch mit cyclischen Bis(acetylid)dimethylstannanen und $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ synthetisiert.^[134] Bei den genannten Verbindungen handelte es sich in beiden Fällen um die entsprechenden Chlorderivate, die, im Gegensatz zu **16^R-Br** und **16^R-I**, bei Raumtemperatur zu einer Dimerisierung über die Aminobrücken neigen. Zusätzlich zeigt ein Vergleich mit den Chlorderivaten eine Verschiebung der ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanz in das Tieffeld in der Reihenfolge $\text{X} = \text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ ($\delta(^{11}\text{B}) \approx 27$ ppm für die Chlorderivate), wie es auch die ansteigende Elektronegativität in gleicher Reihenfolge erwarten lässt.^[133,134]

Wird zu den Verbindungen **16^R-X** ein weiteres Äquivalent Halogen gegeben, kommt es zur 1,2-Dihalogenierung der ungesättigten Einheit und damit zum Aufbau des Amino(dihalogenvinyl)halogenboran-Strukturmotivs **17^R-X** (R = Me, H; X = Br, I; Schema 29).

Die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanzen der Verbindungen **17^R-X** sind verglichen mit den Alkynylderivaten **16^R-X** etwas weiter in das Tieffeld verschoben und liegen bei

$\delta(^{11}\text{B}) \approx 29$ ppm für **17^R-I** und $\delta(^{11}\text{B}) \approx 31$ ppm für **17^R-Br**. Diese Verschiebung kann durch den stärkeren elektronenziehenden Effekt der Dihalogenvinylgruppe verglichen mit der Alkinylfunktion erklärt werden. Die strukturell ähnlichen Amino(halogen)vinylborane $\text{BBr}(\text{NMe}_2)(\text{C}_2\text{H}_3)$ und $\text{BI}(\text{NiPr}_2)(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{I})$ weisen vergleichbare Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.5$ ppm beziehungsweise $\delta(^{11}\text{B}) = 28.1$ ppm auf.^[135,136]

Für die Verbindungen **17^R-Br** kann zudem jeweils eine weitere Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 1$ ppm beobachtet werden, die dem Dimerisierungsprodukt $[\text{17^R-Br}]_2$ zugeordnet werden kann. Durch die Verringerung des sterischen Anspruchs der endständigen Funktion der Vineinheit verschiebt sich das NMR-spektroskopisch beobachtete Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer weiter auf die Seite des Letzteren. Für **17^{Me}-Br** liegt das Gleichgewicht zu 5% auf Seiten von $[\text{17^{Me}-Br}]_2$, im Falle von **17^H-Br** hingegen bereits zu 25% auf Seiten des Dimers.

Neben dieser Auffälligkeit zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **17^H-Br** ein Isomergemisch an. Während alle drei anderen Amino(dihalogenvinyl)halogenborane als (*E*)-Isomere vorliegen, wird in diesem Fall zusätzlich das (*Z*)-Isomer gebildet. Dies kann zum Beispiel anhand der Verschiebung des β -Vinylprotons beobachtet werden, welche für (*Z*)-**17^H-Br** bei $\delta(^1\text{H}) = 6.43$ ppm erscheint und für (*E*)-**17^H-Br** bei $\delta(^1\text{H}) = 6.21$ ppm. Zum Vergleich wird das Signal für Verbindung (*E*)-**17^H-I** bei $\delta(^1\text{H}) = 6.51$ ppm detektiert. Die Integration beider Signale ergibt ein (*E*):(*Z*)-Isomerenverhältnis von 3:1. Eine Trennung der beiden Isomere gelang indes nicht.

Die Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie zeigt neben der Abwesenheit von Streckschwingungen, die einer Dreifachbindung zugeordnet werden können, eindeutige C=C-Streckschwingungsresonanzen in einem Bereich von $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1580 - 1640 \text{ cm}^{-1}$. Damit wird die verringerte Bindungsordnung der C–C-Mehrfachbindung bestätigt.^[98]

Die Umsetzung der Dialkinyldiborane(4) mit Halogenen zeigt eine sukzessiv stattfindende Halogenierung, die abhängig von den eingesetzten Äquivalenten gesteuert werden kann. Sie ist damit chemoselektiv, allerdings erfolgt die Halogenierung der Dreifachbindung immer erst nach der B–B-Bindungsspaltung.

2.2.5 Untersuchungen zur Hydrierung der dargestellten Dialkinyldiborane(4)

Im Hinblick auf die aktuelle Klimakrise wird intensiv nach alternativen Energiequellen wie zum Beispiel Diwasserstoff gesucht. Um die effiziente Speicherung dieses Energieträgers zu gewährleisten, rückt auch die Aktivierung molekularen Wasserstoffs in den Fokus der

Forschung.^[137,138] Darüber hinaus stellt die Hydrierung organischer Verbindungen – vor allem ungesättigter Systeme – ein wichtiges synthetisches Werkzeug in der Totalsynthese verschiedener Wirkstoffe wie auch generell in der organischen Synthesechemie dar.^[94] Die Bedeutung der Hydrierung wird durch die frühe Auszeichnung mit dem Nobelpreis für Sabatier 1912 für die Hydrierung organischer Verbindungen in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren unterstrichen.^[139]

Es wird zwischen heterogenen Katalysatoren, wie in der Arbeit Sabatiers, und homogenen Katalysatoren, deren ersten Vertreter von Calvin nur 25 Jahre später beschrieben wurden,^[140] unterschieden. Inzwischen sind eine Vielzahl an verschiedenen homogenen Übergangsmetallkatalysatoren bekannt, die unter anderem auch asymmetrische Reaktionsführungen erlauben.^[141]

Der gängige Mechanismus zur heterogenen Hydrierung von Alkenen ist durch die Adsorption der Substrate an die Übergangsmetalloberfläche geprägt, wie von Polanyi und Horiuti in den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts beschrieben wurde und wird im Folgenden kurz erörtert.^[142] Zunächst kommt es sowohl zu einer *side-on*-Koordination der ungesättigten Bindung des Olefins an die Metalloberfläche, als auch zur Adsorption des molekularen Wasserstoffs unter homolytischer Bindungsspaltung an der Oberfläche des Übergangsmetalls. Im nächsten Schritt wird unter dem Verlust des Mehrfachbindungscharakters ein Wasserstoffatom auf das Organylgerüst übertragen. Dieser Schritt ist reversibel, sodass das Wasserstoffatom auch zurück auf die Metalloberfläche migrieren kann und das Alken unhydriert von dieser dissoziiert. Dadurch kann auch eine Isomerisierung der Doppelbindung des Alkens ermöglicht werden. Irreversibel hingegen ist die Addition des zweiten Wasserstoffatoms an das organische Molekül, welches sich im Anschluss als entsprechendes 1,2-Hydrierungsprodukt wieder von der Oberfläche löst.

Die Hydrierung von Alkinen führt in der Regel zu den entsprechenden Alkanen, da das intermediär entstehende Alken reaktiver ist. Mit bestimmten Katalysatorsystemen, wie dem Lindlar-Katalysator, kann die Hydrierung auf der Stufe der Doppelbindung isomerenrein (Lindlar: *cis*-Alkene) gestoppt werden.^[143] Darüber hinaus existiert inzwischen eine Vielzahl an weiteren homogenen wie heterogenen Katalysatoren, die auch industrielle Bedeutung besitzen.^[144,145]

Relativ jung dagegen ist das Forschungsgebiet der Aktivierung molekularen Wasserstoffs durch Hauptgruppenelemente. Ein viel zitiertes Beispiel stellt hier die metallomimetische Wasserstoffspaltung an einem cyclischen Alkyl(amino)carben (CAAC) dar.^[146] Als Gruppe 13-Vertreter zeigte das Element Bor unter anderem in Form eines Borylanions,^[147] eines

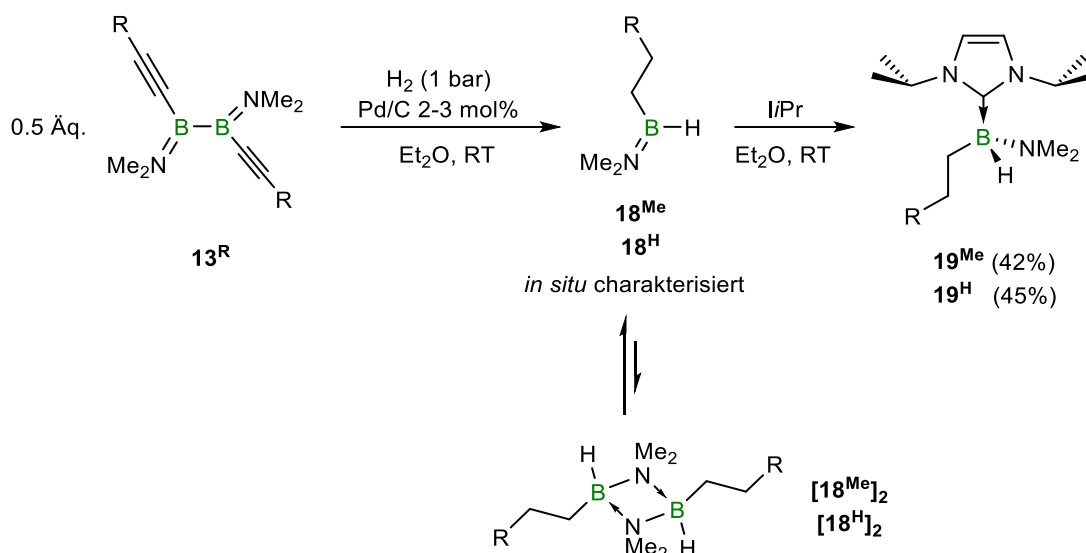
dianionischen Diboraanthracens,^[148] eines Diazadiborinins^[149] und diverser Borole^[150,151] die Fähigkeit zur H₂-Aktivierung. Die Beispiele unter den Diboranen sind allerdings sehr begrenzt. So geht das zweifach PCy₃-stabilisierte 1,2-Dihydro-1,2-diioddiboran(6) eine spontane Hydrierung unter der Bildung zweier Äquivalente (PCy₃)BH₂I ein.^[132] Auch die beiden nicht-Lewis-Basen stabilisierten Diborane EindB(μ-H)BEind (Eind = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-*s*-hydrinacen-4-yl) und B₂(*o*-Tol)₄ spalten H₂-Bindungen.^[77,152]

Mit Blick auf diese Literatur stellt sich auch für die Hydrierung die Frage, ob die Dialkinyldiborane(4) über die Dreifachbindung oder über die B–B-Bindung reagieren. Zur genauen Untersuchung wurden **13^R** (R = Me, H) unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) ohne Katalysator erhitzt, sowie einmal in Gegenwart eines heterogenen Katalysators (Pd/C) und einmal in Gegenwart eines homogenen Katalysators ([RhCl(PPh₃)₃]) zur Reaktion gebracht.

Die unkatalysierten Versuche wurden in unter Rückfluss erhitztem Tetrahydrofuran wie auch in siedendem Mesitylen durchgeführt, zeigten aber keine Umsetzung der Edukte. Als homogenes Katalysatorsystem wurde der etablierte Wilkinson-Katalysator eingesetzt, der bereits seit 1966 zur Hydrierung verwendet wird.^[153] In diesem Fall war erst nach einer Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches in Chloroform und Mesitylen auf 110 °C eine Reaktion beobachtbar, die sich allerdings als zeitintensiv und gleichzeitig wenig selektiv entpuppte. Es wurden mehrere borhaltige Spezies im ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert, von denen allerdings keine isoliert oder identifiziert werden konnte.

Erst die Versuche in Gegenwart von Palladium auf Kohle (2–3 mol%) als heterogenes Katalysatorsystem zeigten eine selektive Umsetzung unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 30).

Nach kurzer Reaktionszeit (< 1 h) wurden im ¹¹B-NMR-Spektrum neue Signale bei $\delta^{11}\text{B} \approx 42$ ppm als Dubletts (¹J_{BH} ≈ 122 Hz) detektiert, die den entsprechenden Alkyl(amino)boranen **13^R** zugeordnet werden konnten. Diese vermeintlich einfachen Verbindungen waren in der Literatur nicht bekannt, die beobachtete Verschiebung der Signale stimmt aber mit denen bekannter Borane des Typs BH(R)(NMe₂) (R = *n*-Bu, *s*-Bu, *t*-Bu; $\delta^{11}\text{B} \approx 44$ ppm) überein.^[154,155] Wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, werden nur noch Resonanzen im typisch aliphatischen Bereich detektiert, die aus der vollständigen Hydrierung der Dreifachbindung resultieren. Gleiches wird auch durch die starke Hochfeldverschiebung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum deutlich, die in den Edukten **13^R** noch ungesättigt vorlagen (**13^{Me}**: $\delta^{13}\text{C} = 107.5, 87.9$ ppm; **18^{Me}**: $\delta^{13}\text{C} = 19.6, 17.1$ ppm).



Schema 30: Palladium-katalysierte Hydrierung der Dialkynyldiborane(4) $\mathbf{13^R}$ ($R = \text{Me}, \text{H}$) mit anschließender Abfangreaktion durch ein *N*-heterocyclisches Carben (I/Pr = 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden).

Wie schon für $\mathbf{15^H}$ beobachtet, erwiesen sich diese kleinen Moleküle als äußerst flüchtig. Zur Stabilisierung der Elektronenlücke an den Borzentren neigen diese Verbindungen, wie die erwähnten Vergleiche aus der Literatur,^[154,155] zur Dimerisierung über die Aminogruppen. Den dimerisierten Spezies $[\mathbf{18^R}]_2$ kann im ^{11}B -NMR-Spektrum ein langsam ansteigendes Triplet bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 10 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{BH}} = 104 \text{ Hz}$) zugeordnet werden. Nach 24 Stunden wird keine Intensitätsveränderung der Signale mehr beobachtet. Es hat sich ein Gleichgewicht zwischen $\mathbf{18^H}$ und $[\mathbf{18^H}]_2$ mit einem Verhältnis von 66:34 eingestellt (Abbildung 19).

Zur kompletten Hydrierung eines Moleküls Dialkynyldiboran(4) sind fünf Äquivalente Diwasserstoff notwendig, da sowohl die B–B-Bindung, als auch die Dreifachbindungen hydriert werden. Wird ein Unterschuss H_2 eingesetzt, kann weiterhin Edukt und das entsprechende Produkt $\mathbf{18^R}$ detektiert werden. Es ist davon auszugehen, dass eine erschöpfende Hydrierung der Moleküle $\mathbf{13^R}$ stattfindet, sobald diese an der Metalloberfläche adsorbiert sind, und dass eine partielle Addition des Diwasserstoffs nicht möglich ist.

Die Quaternisierung des Borzentrums der erhaltenen Produkte sollte die Dimerisierung verhindern. Dazu wurden frisch destillierte Lösungen der Moleküle $\mathbf{18^R}$ mit je einem Äquivalent des NHCs I/Pr versetzt und es wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch eine sofortige Adduktbildung beobachtet (Schema 30). Die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der entsprechenden NHC-Addukte $\mathbf{19^R}$ wurden bei $\delta(^{11}\text{B}) = -6.3 \text{ ppm}$ ($\mathbf{19^H}$; $^1J_{\text{BH}} = 85.8 \text{ Hz}$) beziehungsweise $\delta(^{11}\text{B}) = -4.1 \text{ ppm}$ ($\mathbf{19^Me}$; $^1J_{\text{BH}} = 82.3 \text{ Hz}$) detektiert. Im Falle von $\mathbf{19^Me}$ ist zudem erkennbar, dass ein zweites, weniger intensives Signal vom ersten Signal überdeckt wird, was die Existenz zweier Isomere nahelegt. Tatsächlich können im ^1H -NMR-Spektrum

zwei Spezies beobachtet werden; eine mit einem symmetrischen Signalsatz für das *liPr*-Fragment und eine mit einem unsymmetrischen Signalsatz.

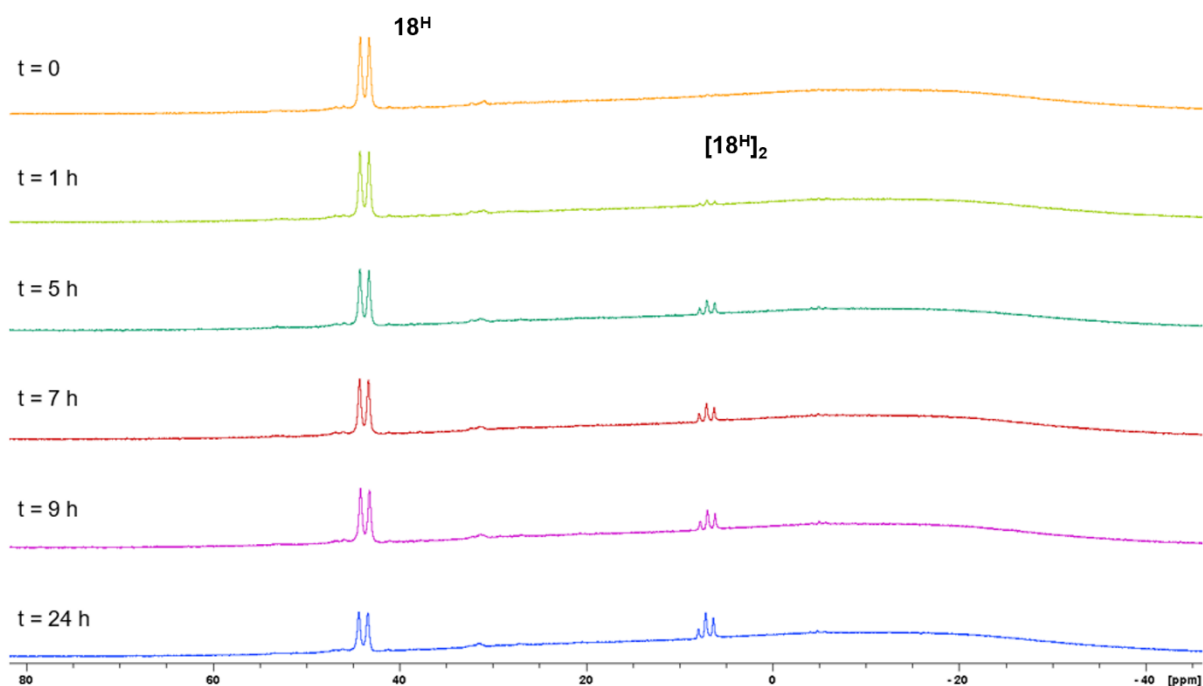


Abbildung 19: ^{11}B -NMR-Spektren zur Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Dimerisierung der Verbindung 18^{H} zu $[18^{\text{H}}]_2$ bei Raumtemperatur in Benzol im zeitlichen Verlauf.

19^{Me} erwies sich als instabil in Lösung und zersetzte sich schnell (< 1 h), was eine vollständige Charakterisierung verhinderte. Eine mögliche Erklärung könnte in der Tendenz von bestimmten NHC-stabilisierten Hydroboranen zu NHC-Ringöffnungs- und Ringerweiterungsreaktionen liegen.^[124,156–159]

IR-spektroskopische Messungen beider Verbindungen 19^{R} bestätigen die erfolgreiche erschöpfende Hydrierung. So existieren keine Schwingungsresonanzen für ungesättigte Kohlenwasserstoffe und die entsprechende B–H-Streckschwingung kann bei $\tilde{\nu}(\text{B–H}) = 2054 \text{ cm}^{-1}$ (19^{Me}) beziehungsweise $\tilde{\nu}(\text{B–H}) = 2121 \text{ cm}^{-1}$ (19^{H}) detektiert werden.

Die röntgendiffraktometrische Analyse der Verbindung 19^{H} zeigt, dass im Festkörper zwei Enantiomere vorliegen, deren stereogenes Zentrum jeweils das Boratom darstellt (Abbildung 20). Enantiomer **A**, das über eine *S*-Konfiguration verfügt, zeigt bei einer Betrachtung entlang der B1–C1-Bindungsachse eine gestaffelte Konformation, bei der die Dimethylamino-Funktion und die CH_3 -Funktion des Ethylrestes (*E*) zueinander orientiert sind. Im *R*-konfigurierten Enantiomer **B** handelt es sich hingegen um eine (*Z*)-Konfiguration. Die eingeschränkte Rotation dieser Alkylgruppe in den Enantiomeren könnte dementsprechend eine Ursache für die verbreiterten Signale im ^1H -NMR-Spektrum von 19^{H} und, unter der Annahme, dass die

röntgendiffraktometrischen Daten für 19^{Me} vergleichbar sind, das Auftreten der zwei Isomere in 19^{Me} darstellen.

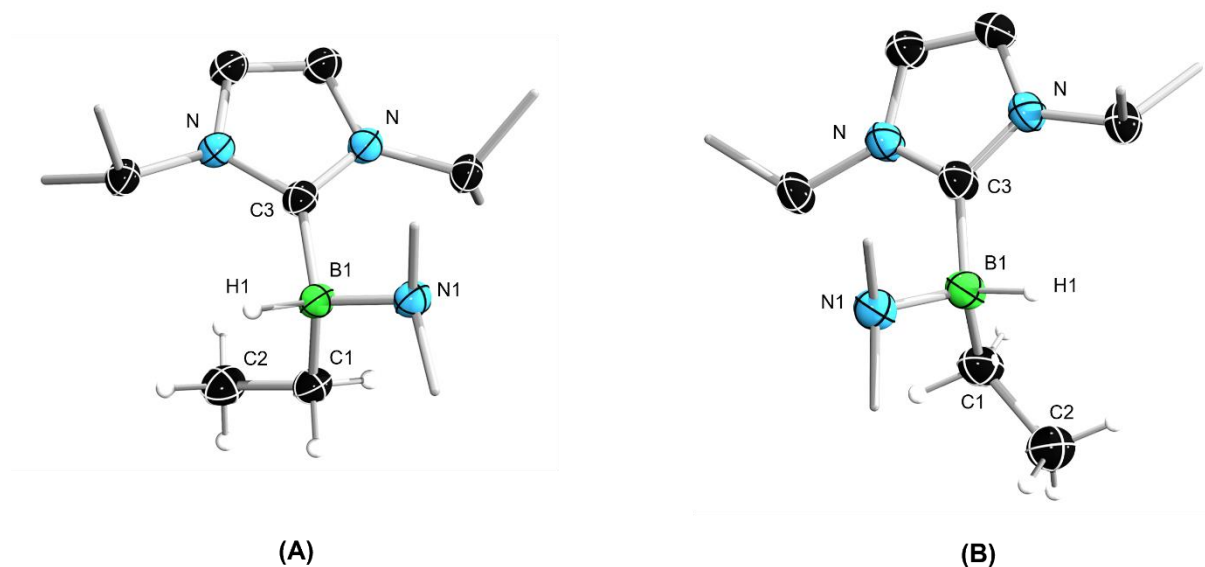


Abbildung 20: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen zweier Enantiomere von 19^{H} . Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome ausgewählter Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.674(3), B1–N1 1.539(3), C1–C2 1.533(3), B1–C3 1.640(2).

Durch die Koordination der Lewis-Base kommt es zur Quaternisierung des zentralen Boratoms. Dieses verliert damit seine trigonal planare Koordination, wodurch eine π -Bindung zwischen der Bor-Einheit und der Aminogruppe nicht mehr möglich ist und mit einer Vergrößerung des B–N-Abstandes verglichen mit dem des Eduktes 13^{H} auf 1.539(3) Å einhergeht.

Die dargestellten Dialkinyldiborane(4) können also erfolgreich hydriert werden, dafür ist allerdings der Einsatz eines heterogenen Katalysators notwendig. Eine unabhängige Hydrierung entweder der Dreifachbindung oder der B₂-Einheit ist damit unter den gewählten Bedingungen nicht möglich. Die langsame Dimerisierung der entstehenden Alkyl(amino)borane 18^{R} kann durch eine NHC-Addukt-Bildung zu den Produkten 19^{R} verhindert werden.

2.2.6 Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4) gegenüber Aziden

Azide werden sowohl in der organischen Chemie als auch in der anorganischen Hauptgruppenchemie aufgrund ihrer variablen Reaktivität eingesetzt. Neben den zumeist explosiven anorganischen Metallaziden finden in der Synthesechemie vor allem organisch

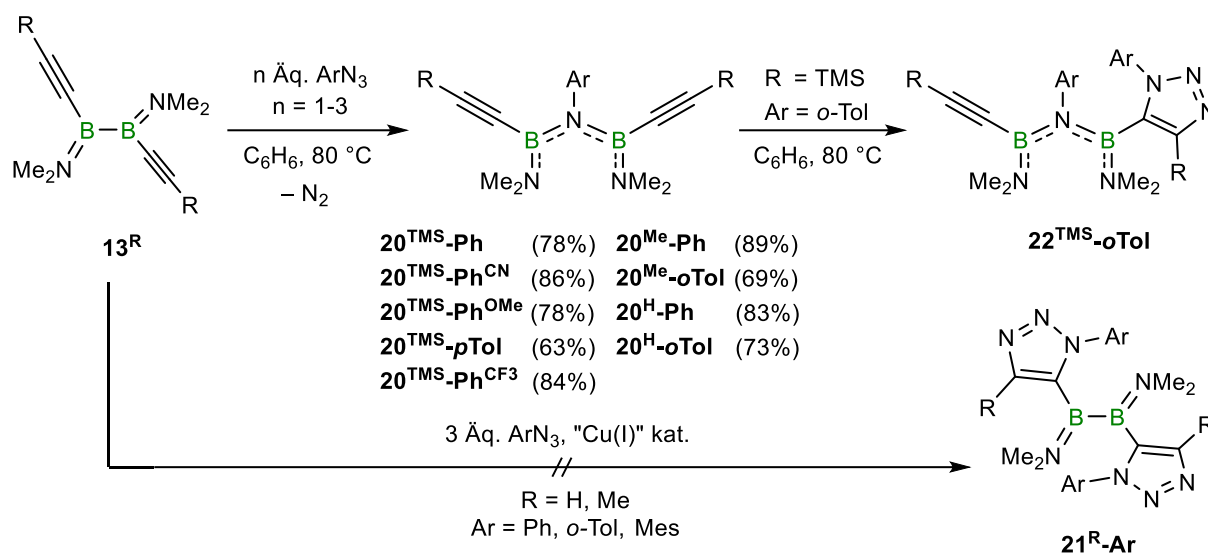
substituierte Azide Anwendung, die ein vielfach geringeres Detonationsrisiko zeigen.^[160] Im Rahmen des Curtius-Abbaus werden beispielsweise Carbonsäureazide in primäre Amine, Carbamate, Harnstoffderivate oder Isocyanate überführt.^[101]

Eine weitere synthetisch wertvolle Reaktion repräsentiert die 1,3-dipolare Cycloaddition, die entsprechende 1,3-Dipole – neben Aziden zählen auch Diazoalkane, Ozon, Nitron, Nitriloxide und Nitrilimine zu dieser Molekülklasse – mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu fünfgliedrigen Heterocyclen eingehen.^[161] Der Name von Rolf Huisgen ist eng mit diesem Reaktionstyp verknüpft. Durch seine weitreichenden Arbeiten gelang die Aufklärung des zugehörigen Reaktionsmechanismus.^[162,163] Der konzertierte Mechanismus läuft in der Regel bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab, sodass seit Anfang des zweiten Jahrtausends auch katalysierte Varianten an Bedeutung gewonnen haben. Werden zur Beschleunigung der Reaktion kupferhaltige Spezies eingesetzt, wird von der CuAAC (*copper-catalysed azide-alkyne cycloaddition*) gesprochen, die durch unabhängige Studien von Meldal und Sharpless, der die Huisgen-Cycloaddition auch als „*cream of the crop*“ der *Click-Chemie* bezeichnet hat,^[164] etabliert wurde.^[165,166] Neben der Beschleunigung wird auch eine erhöhte Regioselektivität erreicht. Während unkatalysiert ein Gemisch aus 1,4- und 1,5-Triazolen entsteht, führt die nicht konzertierte CuAAC zur Bildung eines einzigen Regioisomers, dem 1,5-Triazol. Neben der Reaktivität der Azide gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sind sie auch für deren Insertion in B–B-Bindungen bekannt, wie gegenüber Azadiboriridinen,^[167] 1,2,3,4-Diazadiboretidinen,^[168] Diaryldihalogenidboranen(4),^[169] Diazidodiboranen(4)^[170] oder unsymmetrischen Diboranen(5).^[156]

Durch die Eigenschaften der Azide stehen die funktionellen Gruppen der dargestellten Dialkinyldiborane(4) wieder in Konkurrenz zueinander, da sowohl eine Insertion in die B–B-Bindung, als auch die 1,3-dipolare Cycloaddition möglich sind. Durch die Wahl verschiedener Azidreagenzien, unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und die Zugabe diverser Katalysatoren sollte nun untersucht werden, welche Parameter welchen Reaktionsverlauf ermöglichen oder begünstigen können.

Um einen ersten Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurde zunächst Verbindung **13^{TMS}** mit einem Äquivalent Phenylazid umgesetzt. Da bei Raumtemperatur auch nach über einem Tag keine Reaktion beobachtet wurde, wurde die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Dies führte über mehrere Stunden (ca. 16 h) hinweg zur selektiven Bildung des Insertionsproduktes **20^{TMS}-Ph** in guten Ausbeuten. In diesem Fall ist demnach die Insertion der Cycloaddition bevorzugt. Ob die Elektronik des eingesetzten Azids zu einer Veränderung des Reaktionsverlaufs führt, wurde anschließend durch den Einsatz unterschiedlich derivatisierter

Arylazide (+I: *p*-Tol, -I: 4-(CF₃)Ph, +M: 4-(OMe)Ph, -M: 4-(CN)Ph) getestet. Unabhängig von der elektronischen Natur des Azids, wurden in allen vier Reaktionen „nur“ die Bis(aminoboryl)arylamine **20**^{TMS}-Ar isoliert. Der einzige beobachtete Unterschied zur Reaktion mit Phenylazid bestand in allen vier Fällen aus einer etwas verkürzten Reaktionszeit (ca. 8–12 h; Schema 31).



Schema 31: Reaktionen der Dialkynyldiborane(4) **13**^R gegenüber unterschiedlichen Aziden (R = TMS, Me, H; Ar = Ph, *p*-Tol, 4-(CF₃)Ph, 4-(OMe)Ph, 4-(CN)Ph, *o*-Tol).

Für alle fünf Produkte wurden ähnliche ¹¹B-NMR-spektroskopische Signale in einem Bereich von $\delta(^{11}\text{B}) = 24.5$ ppm (**20**^{TMS}-Ph^{CF₃}) bis $\delta(^{11}\text{B}) = 25.4$ ppm (**20**^{TMS}-Ph^{Me}) als Singulets detektiert. Das von Manners publizierte, strukturell ähnliche Bis(aminoboryl)arylamin (Ph^{CF₃}N(H)BH)₂NPh, welches aus der Festkörper-Dehydrokupplung von Ph^{CF₃}NH₂·BH₃ bei Raumtemperatur gewonnen wird, zeigt eine sehr ähnliche Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 26.4$ ppm.^[171] Die Dreifachbindung wird von der Bindungsspaltung nicht beeinflusst, wie der Vergleich der nahezu unveränderten ²⁹Si-NMR-spektroskopischen Resonanzen bei circa $\delta(^{29}\text{Si}) = -19.5$ ppm mit denen der Edukte zeigt (**13**^{TMS} $\delta(^{29}\text{Si}) = -20.0$ ppm). Dies wird auch anhand der Schwingungsresonanzen (z.B. **20**^{TMS}-Ph^{CN} $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2121$ cm⁻¹) deutlich.

Um herauszufinden, ob trotz allem auch eine [3+2]-Cycloaddition möglich sein kann, wurden die freien Gibbs-Energien (ΔG) der Nitren-Insertion beziehungsweise der Huisgen-Reaktion mit Phenylazid für verschiedene Alkylsubstituenten (R = SiMe₃, Ph, Me, H) auf dem PBE0-D3(BJ)/def2-QZVPP+SMD(Benzol)-Niveau in Kooperation mit Dr. Felipe Fantuzzi berechnet (Abbildung 21). Aus den Berechnungen wird deutlich, dass die Cycloadditionsreaktion mit Phenylazid für den größten Substituenten (R = SiMe₃) thermodynamisch ungünstiger ist verglichen mit der Insertion des Nitrens. Die verringerte Größe des Phenyl- beziehungsweise

des Methylrestes hingegen zeigt eine nahezu gleich große freiwerdende Gibbs-Energie. Der kleinste Substituent ($R = H$) zeigt hingegen eine deutliche Favorisierung (circa 7.5 kcal/mol) der Huisgen-Reaktion um ca. 7.5 kcal/mol.

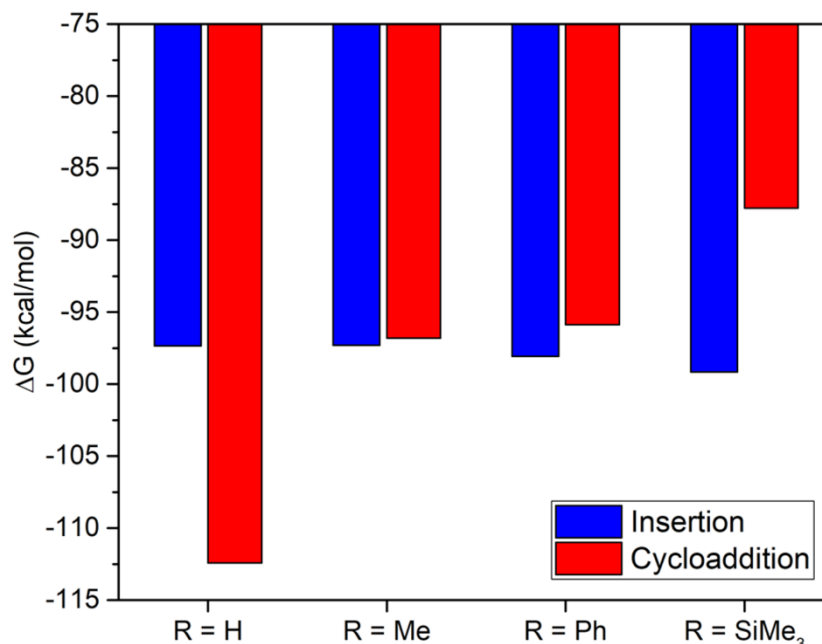


Abbildung 21: Berechnete Freie Gibbs-Energien für das Nitren-Insertionsprodukt 20^R-Ph (blau) sowie für das [3+2]-Cycloadditionsprodukt 21^R-Ph (rot) der Reaktion von 13^R mit Phenylazid in Benzol bei Raumtemperatur (Schema 31).

Entgegen den Berechnungen führen die Umsetzungen der Dialkinyldiborane(4) 13^{Me} und 13^{H} mit Phenylazid zur alleinigen Bildung der entsprechenden Insertionsprodukte 20^R-Ph .

Dafür könnte eine hohe, kinetische Barriere verantwortlich sein. Auch für diese Produkte werden zu den vorherigen Insertionsprodukten ähnliche Verschiebungen in den ^{11}B -, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektiert. Wie schon für den SiMe_3 -Substituenten beobachtet, ändert sich auch in 20^{H}-Ph die ^1H -NMR-spektroskopische Verschiebung des terminalen Alkylsubstituenten nur geringfügig (20^{H}-Ph : $\delta(^1\text{H}) = 2.22$ ppm; 13^{H} : $\delta(^1\text{H}) = 2.94$ ppm).

Zu den bisherigen Insertionsprodukten vergleichbare Resultate (z.B. $20^{\text{TMS}}\text{-Ph}^{\text{CN}}$: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2121$ cm^{-1}) zeigen die IR-Spektren mit $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2178$ cm^{-1} (20^{Me}-Ph) und $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2061$ cm^{-1} (20^{H}-Ph) sowie einer Streckschwingung der Bindung zum terminalen Proton in 20^{H}-Ph von $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3267$ cm^{-1} . Um die Bildung der Cycloadditionsprodukte 21^R-Ar weiter zu forcieren, wurde in folgenden Versuchen die Sterik der verwendeten Azide erhöht. Dabei wurden sowohl ein *ortho*-Tolyl- als auch ein Mesityl-substituiertes Azid eingesetzt. Bei letzterem konnte allerdings auch durch lange Reaktionszeiten und hohe Reaktionstemperaturen keine Umsetzung oder nur Zersetzung zu unbekanntem Verbindungen beobachtet werden. Das *ortho*-Tolylazid benötigte zwar auch

längere Reaktionszeiten (ca. 24 h), schlussendlich konnten aber die entsprechenden Insertionsprodukte **20^R-oTol** (R = Me, H) isoliert werden, deren analytischen Daten mit denen der restlichen, dargestellten Bis(aminoboryl)arylaminen im Einklang stehen.

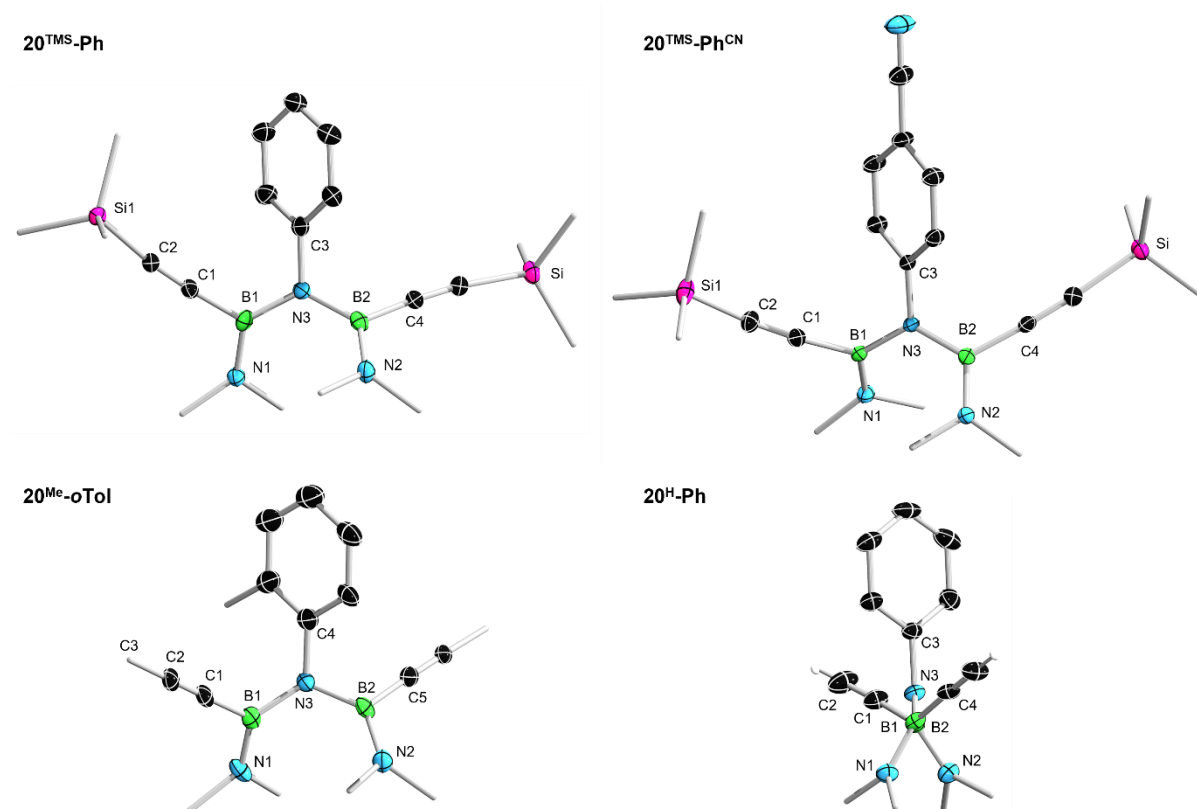


Abbildung 22: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **20^{TMS}-Ph** (oben links), **20^{TMS}-Ph^{CN}** (oben rechts), **20^{Me}-oTol** (unten links) und **20^H-Ph** (unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **20^{TMS}-Ph**: B1–C1 1.567(4), B1–N1 1.398(4), B1–N3 1.466(4), C1–C2 1.215(4), C2–Si1 1.843(3), N1–B1–N3–B2 39.3(4); **20^{TMS}-Ph^{CN}**: B1–C1 1.554(3), B1–N1 1.397(2), B1–N3 1.473(3), C1–C2 1.206(3), C2–Si1 1.847(2), N1–B1–N3–B2 42.0(2); **20^{Me}-oTol**: B1–C1 1.553(3), B1–N1 1.407(3), B1–N3 1.457(2), C1–C2 1.205(2), C2–C3 1.469(2), N1–B1–N3–B2 35.5(3); **20^H-Ph** (seitliche Ansicht): B1–C1 1.560(3), B1–N1 1.402(2), B1–N3 1.455(2), C1–C2 1.193(3), N1–B1–N3–B2 39.3(3).

Für alle genannten Insertionsprodukte konnten die Strukturen im Festkörper röntgendiffraktometrisch bestimmt werden, von denen aufgrund sehr ähnlicher Bindungsparameter nur eine kleine Auswahl an dieser Stelle diskutiert wird (Abbildung 22, für weitere Kristallstrukturen siehe Abb. 42, 43 im Anhang).

Verglichen mit den Strukturen der zuvor durch Insertion eines Sauerstoffatoms dargestellten Bisborylether (Kapitel 2.2.3) liegt der auffälligste Unterschied der Nitreninsertionsprodukte in der räumlichen Orientierung der Substituenten an den Borzentren, die die Plätze tauschen. Statt den Alkinyleinheiten sind nun die beiden Dimethylaminogruppen parallel ausgerichtet. Dies

führt zu einer etwas stärkeren Verdrehung der Borylfragmente gegeneinander, der entsprechende Torsionswinkel N1–B1–N3–B2 weitet sich um ca. 10° von etwa 30° in **15^R** auf ungefähr 40° in den Bis(aminoboryl)arylaminen **20^R-Ar**. Der Erhalt der Dreifachbindung wird durch einen C1–C2-Abstand von durchschnittlich 1.19 Å bestätigt und ist denen der Vorstufen und der Bisborylether sehr ähnlich (z.B. **13^{Me}**: 1.204(2) Å; **15^{Me}**: 1.202(2) Å). Die B1–N1- und B2–N2-Abstände (Ø 1.40 Å) sowie die B1–N3- und B2–N3-Abstände (Ø 1.46 Å) liegen jeweils im Bereich unterschiedlich stark ausgeprägter partieller Doppelbindungen,^[172] allerdings kann eine π -Delokalisation über beide Borylfragmente aufgrund der durch sterische Abstoßung induzierten Verdrehung ausgeschlossen werden.

Aus all diesen Reaktionen wird klar ersichtlich, dass trotz der elektronischen sowie sterischen Variation der Arylazide und der Dialkinyldiborane(4) die Nitren-Insertionsreaktion bevorzugt abläuft und über diese Route die triazolsubstituierten Diaminodiborane(4) **21^R-Ar** unter den gewählten Bedingungen nicht zugänglich sind (Schema 31).

Auch eine katalysierte Reaktionsführung mit diverseren Cu(I)-Katalysatoren (CuI, CuOTf, [(MeCN)₄Cu]OTf, [(MeCN)₄Cu]BF₄, ((EtO)₃P)CuI) brachte keine veränderten Ergebnisse. Dass die [3+2]-Cycloaddition dennoch möglich ist, zeigte eine Umsetzung von **13^{TMS}** mit einem größeren Überschuss (10 Äq.) *ortho*-Tolylazid unter katalytischen Bedingungen (CuI (10 mol%)). Zunächst konnte nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C die vollständige Insertion des Nitrens in die B–B-Bindung ¹¹B-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Wurde die Reaktionsmischung weiter erhitzt, konnte die langsame Bildung breiterer ¹¹B-NMR-spektroskopischer Resonanzen beobachtet werden, die im Vergleich zur Insertion etwas weiter im Tieffeld erschienen ($\delta(^{11}\text{B}) \approx 30$ ppm). Aufgrund der Breite der detektierten Resonanz lässt sich nicht ausschließen, dass eine unselektive Reaktion mit mehreren Produkten stattgefunden hat. Es bildete sich wenig einkristallines Material, welches zur Röntgenstrukturanalyse geeignet war, eine vollständige Isolierung und Charakterisierung der dem Signal zugehörigen Produkte gelang indes nicht. Die röntgendiffraktometrische Analyse zeigte, dass auf die Insertion eine Huisgen-Reaktion folgen kann. Dies wird durch die Struktur der Verbindung **22^{TMS}-oTol** bestätigt, die das Produkt der Cycloaddition des eingesetzten Azides mit einer Dreifachbindung des Insertionsproduktes darstellt (Schema 31).

Ein erster, auffälliger Unterschied zwischen der Struktur von **22^{TMS}-oTol** (Abbildung 23) und den Strukturen der Insertionsprodukte ist die räumliche Orientierung der beiden organischen Reste der B1–C3-Einheit. Die intakte borgebundene Dreifachbindung (C1–C2 1.209(3) Å) und

der stickstoffgebundene Phenylrest sind, wie auch schon für die Bisborylether **15^R** (Kapitel 2.2.3), *trans* zueinander ausgerichtet und nicht *cis*, wie für die Verbindungen **20^R-R'**.

Das gebildete Triazol zeichnet sich vor allem durch die verlängerte Kohlenstoffbindung (C4–C5 1.392(2) Å) der vormaligen Dreifachbindung aus. Die Stickstoffbindungen im Triazolrückgrat unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und liegen beide mit Bindungslängen von 1.306(2) Å (N4–N5) und 1.362(2) Å (N5–N6) im Bereich einer partiellen Doppelbindung, typisch für beispielsweise organische Triazolsysteme, wie der Vergleich mit organischen Triazolen zeigt.^[173] Die beiden neu eingeführten Arylreste ordnen sich parallel zueinander aus und befinden sich mit dem jeweiligen Zentrum des Rings überhalb beziehungsweise unterhalb der jeweils anderen *exo*-Methyl-Funktion des Tolyly-Fragments.

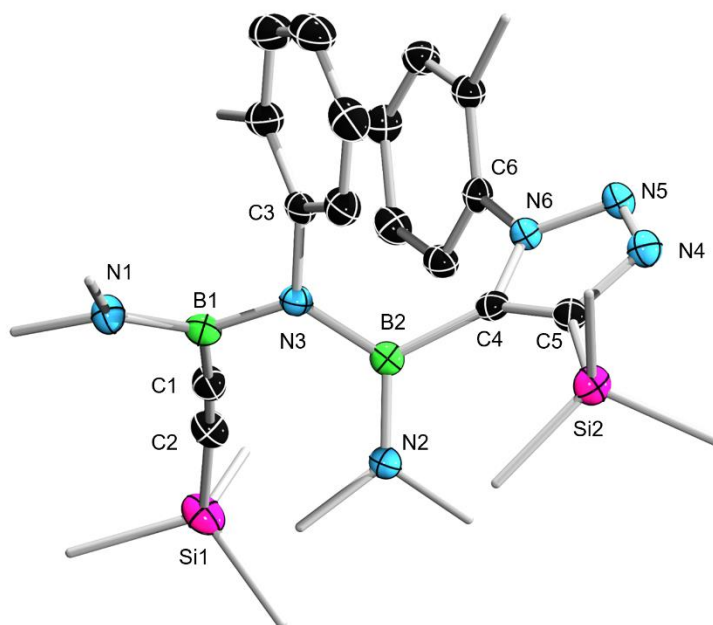


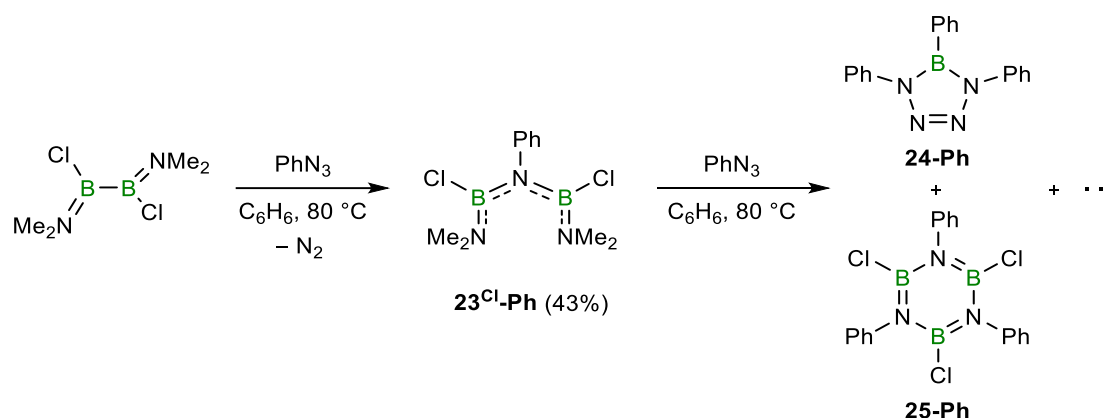
Abbildung 23: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **22^{TMS}-o-Tol**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.556(3), B1–N1 1.400(2), B1–N3 1.475(2), C1–C2 1.209(3), C2–Si1 1.841(2), B2–C4 1.587(3), B2–N2 1.407(3), B2–N3 1.452(2), C4–C5 1.392(2), C5–Si2 1.873(2), C5–N4 1.386(2), N4–N5 1.306(2), N5–N6 1.362(2), C4–N6 1.367(2), N2–B2–C4–C5 62.1(3).

Analoge Reaktionen wurden auch mit **13^{Me}** und **13^H** durchgeführt, allerdings ohne eine erfolgreiche Isolierung von Produkten zu erreichen. In den ¹¹B-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen konnten aber ebenfalls jeweils breite Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 30$ ppm detektiert werden.

Es wird vermutet, dass längere Reaktionszeiten bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines Katalysators eine an die Insertion anschließende Huisgen-Reaktion begünstigen. Dabei können

womöglich die Produkte einer einfachen und einer zweifachen Cycloaddition entstehen, die zudem noch verschiedene Isomere bilden können. Dementsprechend wird ein Produktgemisch erhalten, dessen verschiedene Bestandteile aufgrund ähnlicher physikalischer Eigenschaften nur schwer separiert werden können.

Neben der Umsetzung der Azide mit den dargestellten Dialkinyldiboranen(4) **13^R** sollte die beobachtete Reaktivität auch ins Verhältnis zu anderen Diboran(4)-Motiven gesetzt werden. Ob der räumliche Anspruch des organischen Substituenten eine Rolle für die Insertion spielt, wurde durch die Umsetzung von Phenylazid mit 1,2-Dimesityl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) untersucht. Hier wurde auch nach mehreren Tagen bei 105 °C keine Umsetzung beobachtet, was den Verdacht nahelegt, dass ein zu großer, sterischer Anspruch der Kohlenstoffsubstituenten die Insertionsreaktion verhindert.



Schema 32: Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit einem oder mehreren Äquivalenten Phenylazid.

Von einem sehr geringen räumlichen Anspruch, aber auch einer veränderten Elektronik, ist ein Chlorsubstituent. Wird das entsprechende 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) mit Phenylazid umgesetzt, kann bei erhöhten Temperaturen eine Reaktion beobachtet werden, die als Hauptprodukt das erwartete Insertionsprodukt **23^{Cl}-Ph** mit einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 29.8$ ppm liefert (Schema 32). Wie die erhaltenen röntgendiffraktometrischen Daten zeigen, sind die Chlorsubstituenten und der Phenylrest entlang der partiellen B-N-Doppelbindung *cis* zueinander angeordnet. Die Bindungslängen der B-N-Bindungen liegen im ähnlichen Bereich (B1-N1 1.390(4) Å, B1-N3 1.447(4) Å) wie die der Insertionsprodukte **20^R-Ar** (B1-N1 Ø 1.40 Å, B1-N3 Ø 1.46 Å). (Abbildung 24). Wird das Azid im Überschuss eingesetzt, kann zusätzlich die Bildung weiterer Produkte ^{11}B -NMR-spektroskopisch beobachtet werden, die nur teilweise identifiziert werden konnten. Bei $\delta(^{11}\text{B}) = 32.6$ ppm wurde eine Resonanz detektiert, die dem literaturbekannten Borazin **25-Ph** zugeordnet werden kann, welches vermutlich das Trimerisierungsprodukt eines

in situ generierten Iminoborans darstellt.^[174] Zwei weitere ^{11}B -NMR-spektroskopischen Signale sind bei etwas höherem Feld zu beobachten ($\delta^{11}\text{B}$) = 28.8, 27.3 ppm), eine der beiden Resonanzen entspricht dem Tetrazaborol **24-Ph**, dessen Struktur im Festkörper durch Röntgendiffraktometrie ermittelt werden konnte (Abbildung 24).

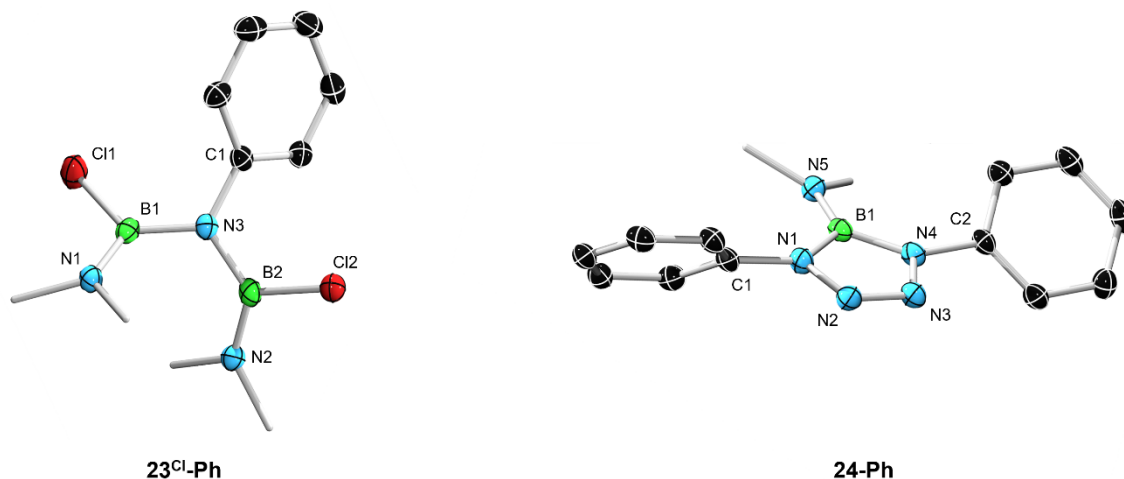
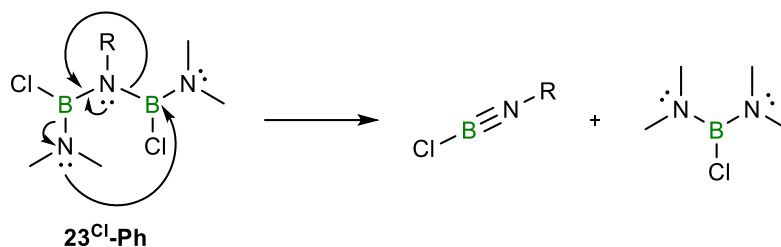


Abbildung 24: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **23^{Cl}-Ph** (links) und **24-Ph** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **23^{Cl}-Ph**: B1–C11 1.807(3), B1–N1 1.390(4), B1–N3 1.447(4), N1–B1–N3–B2 36.2(4); **24-Ph**: B1–N1 1.446(4), B1–N5 1.411(4), N1–N2 1.386(3), N2–N3 1.272(3), N1–N2–N3–N4 1.0(3).

Wie auch bei dem Borazin entsteht vermutlich zunächst *in situ* ein Iminoboran (Schema 33), welches mit einem Äquivalent des Phenylazids in einer [3+2]-Cycloaddition zum Tetrazaborol reagiert. Gestützt wird diese Vermutung auf Studien von Paetzold zur Umsetzung verschiedener, sterisch anspruchsvoller Iminoborane mit Aziden, die ebenfalls die entsprechenden Cyclisierungsprodukte liefern.^[175]

Es zeigt sich also, dass eine thermische Belastung des Insertionsproduktes **23^{Cl}-Ph** die Generierung eines unsymmetrisch substituierten Chloriminoborans nach sich zieht, welches sich selbst stabilisiert oder mit einem Überschuss an Azid reagiert. Als zweites Produkt des thermischen Abbaus der Verbindung **23^{Cl}-Ph** könnte Chlorbis(dimethylamino)boran entstehen (Schema 33). Diese Verbindung ist literaturbekannt, weist eine publizierte Verschiebung von $\delta^{11}\text{B}$) = 27.9 ppm auf und passt somit zu den beobachteten, nicht zugeordneten ^{11}B -NMR-spektroskopische Resonanzen ($\delta^{11}\text{B}$) = 28.8 oder 27.3 ppm).^[176]



Schema 33: Vorgeschlagener Mechanismus zur Spaltung von **23^{Cl}-Ph** in ein Iminoboran und ein Di(amino)chlorboran.

Insgesamt zeigt sich, dass Azide bevorzugt in die B–B-Bindung der eingesetzten Diborane(4) insertieren, aber unter Umständen auch [3+2]-Cycloadditionen stattfinden können, die sich bisher allerdings als schwer kontrollierbar und unselektiv erwiesen haben.

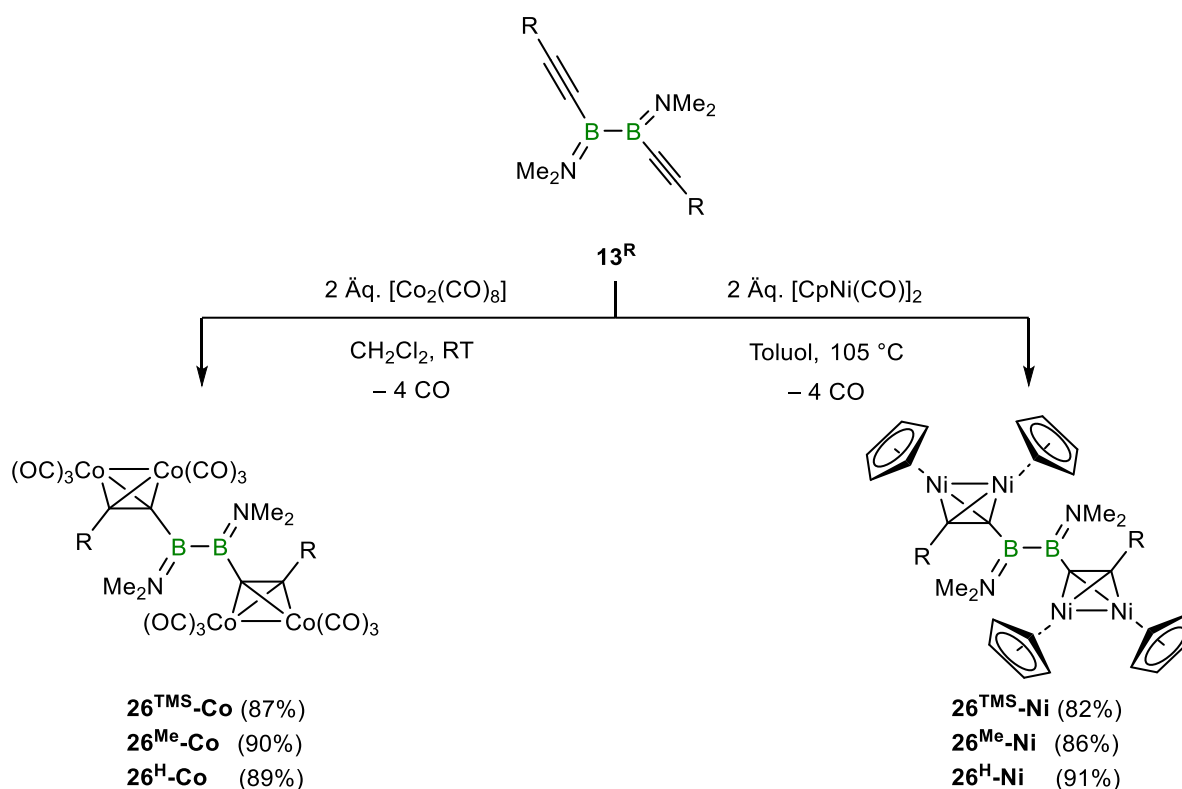
2.2.7 Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4) gegenüber späten 3d-Übergangsmetallkomplexen

Mit Blick auf die Anfänge der Diboran(4)-Chemie in den 1920er Jahren ist das Feld der Komplexchemie dieser Verbindungsklasse noch relativ jung. Dabei zeigen die Diborane(4) ein breites Reaktionsverhalten gegenüber Übergangsmetallkomplexen. Braunschweig gelang 1995 die Synthese der ersten Borylenkomplexe durch die Umsetzung verschiedener Dichlordiborane(4) mit zwei Äquivalenten eines zweifach anionischen Klavierstuhl-Komplexes des Mangans.^[177] Ein weiteres Beispiel für die Spaltung der Diboran(4)-Einheit zeigt die Umsetzung des zweifach Trimethylphosphan-stabilisierten Stammdiborans B₂H₄ mit Dicobaltoctacarbonyl, die unter Freisetzung eines Moleküls Kohlenstoffmonoxid und eines Moleküls BH₃·PMe₃ zu einem basenstabilisierten Borylen-verbrückten Dicobalt-Komplex führt.^[178] Ein Erhalt der B–B-Bindung zeigt unter anderem die erwähnte oxidative Addition von Dihalogendiboranen(4) an ein Platinzentrum (Kapitel 1.2.2),^[56,57,71] aber auch die Salzmetathese anionischer Natriumsalze von Halbsandwichkomplexen des Eisens und Mangans mit 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) führt zu einfach metallsubstituierten, unsymmetrischen Diboran(4)-Strukturmotiven.^[179]

Alkine sind ebenfalls für ihren vielfältigen Einsatz als Liganden in der Übergangsmetallchemie bekannt. Eines der frühesten Beispiele lieferte Chatt 1961 mit der Synthese eines quadratisch planaren Platinkomplexes, der neben drei Chloratomen ein *side-on* koordiniertes Alkin als Ligand trägt.^[180] Häufig können instabile Verbindungen in der Koordinationssphäre eines Metalls stabilisiert werden, so ist das Resultat der Umsetzung von zwei Molekülen Palladiumdichlorid mit vier Äquivalenten Tolan ein dimerer Palladiumkomplex, an den zwei Äquivalente des antiaromatischen Cyclobutadiens koordiniert sind.^[181] Das bereits erwähnte

Dicobaltoctacarbonyl reagiert ebenfalls mit Alkinen unter der Ausbildung eines Metallahedrans.^[182]

Da dieser zweikernige Cobaltkomplex sowohl mit Diboranen als auch mit Alkinen reagiert, wurden die dargestellten Dialkinyldiborane(4) zunächst mit dieser Spezies zur Reaktion gebracht. Bereits bei Raumtemperatur kann eine merkliche Gasentwicklung beobachtet werden, die von der Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid herrührt. Für eine vollständige Umsetzung sind zwei Äquivalente des Metallkomplexes notwendig, was für eine Reaktion an der Alkynyleinheit spricht. Diese Vermutung kann durch die isolierten Produkte **26^R-Co** bestätigt werden, es kommt zur Ausbildung einer zweifach metallahedransubstituierten Diboran(4)-Einheit (Schema 34, links).



Schema 34: Umsetzung der Dialkinyldiborane(4) **13^R** mit Dicobaltoctacarbonyl und Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer (R = TMS, Me, H; Cp = Cyclopentadienyl).

Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird für die Verbindungen **26^R-Co** bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 42$ ppm ein im Gegensatz zu den Edukten etwas breiteres Singulett detektiert. Die leichte Verschiebung der Signale zu tiefem Feld kann durch die verringerte Bindungsordnung der ungesättigten Kohlenstoffbindung erklärt werden, die in den *nido*-Metallcluster eingebunden ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon bei den Hydroborierungsreaktionen der eingesetzten Dialkinyldiborane(4) **13^R** (R = Me, H) beobachtet (Kapitel 2.2.2). Dieser Effekt macht sich auch in den Spektren der anderen gemessenen Kerne bemerkbar. Das Signal der

Trimethylsilylfunktion verschiebt sich im ^{29}Si -NMR-Spektrum deutlich von $\delta(^{29}\text{Si}) = -20.0$ ppm im Edukt **13^{TMS}** zu $\delta(^{29}\text{Si}) = -0.1$ ppm im Produkt **26^{TMS}-Co**. Gleiches zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum für **26^{Me}-Co**, dort werden die Protonen der terminalen Methylgruppe bei $\delta(^1\text{H}) = 2.51$ ppm detektiert (**13^{Me}**: $\delta(^1\text{H}) = 1.71$ ppm), und für **26^H-Co**, dessen terminales Proton wird noch viel deutlicher auf $\delta(^1\text{H}) = 6.23$ ppm ins Tieffeld verschoben (**13^H**: $\delta(^1\text{H}) = 2.94$ ppm).

Neben den vielen intensiven, nicht eindeutig separierten $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungsbanden ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 2084\text{--}1975\text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum, kann die reduzierte Bindungsordnung des ungesättigten Kohlenstofffragments für **26^{TMS}-Co** ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1576\text{ cm}^{-1}$) und **26^{Me}-Co** ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1625\text{ cm}^{-1}$) anhand der $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungen beobachtet werden. Die Signale der Kohlenmonoxid-Liganden liegen dabei in einem ähnlichen Bereich wie die literaturbekanntere $[\text{Co}_2(\text{Alkin})(\text{CO})_6]$ -Spezies ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 2100\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$).^[183]

Über eine analoge Syntheseroute lassen sich ausgehend vom Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer die Dinickelotetraeder-substituierten Diborane(4) **26^R-Ni** darstellen, die allerdings einer erhöhten Temperatur (105 °C) und Reaktionszeit (16 h) bedürfen (Schema 34, rechts). Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Cobaltderivate teilweise überein, so liegt die Verschiebung der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) \approx 43$ ppm. Die Verschiebung der ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Resonanz in **26^{TMS}-Ni** fällt mit $\delta(^{29}\text{Si}) = -8.4$ ppm deutlich geringer aus als für **26^{TMS}-Co**. Ähnliches wird für die Verschiebung des ehemals terminalen Alkinprotons bei $\delta(^1\text{H}) = 5.57$ ppm beobachtet, dessen Verschiebung in **26^H-Ni** ebenfalls weniger stark stattfindet (**26^H-Co**: $\delta(^1\text{H}) = 6.23$ ppm). Zusätzlich zu den genannten Signalsätzen können im ^1H -NMR-Spektrum noch zwei den Cyclopentadienylgruppen zugehörige Singulets mit einem Integral von jeweils zehn detektiert werden.

Im Gegensatz zu den Cobaltderivaten kann die erniedrigte Bindungsordnung der ehemaligen Dreifachbindung für die Verbindungen **26^R-Ni** schwingungsspektroskopisch bestätigt werden. Die zur $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung zugehörigen Banden liegen bei $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1565\text{ cm}^{-1}$ (**26^{TMS}-Ni**) und $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1576\text{ cm}^{-1}$ (**26^{Me}-Ni**) und decken sich auch mit den Resonanzen der bereits angesprochenen Hydroborierungsprodukten.

Für **26^{TMS}-Co** und **26^{TMS}-Ni** konnten zusätzlich die Strukturen im Festkörper mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt werden (Abbildung 25; die Strukturen von **26^{Me}-Co** und **26^H-Co** finden sich im Anhang, Abb. 44). Der Abstand der beiden Boratome der B_2 -Einheit (**26^{TMS}-Co**: $1.720(7)\text{ \AA}$; **26^{TMS}-Ni**: $1.713(10)\text{ \AA}$) ändert sich im Vergleich zum Edukt (**13^{TMS}**:

1.720(2) Å) nicht und liegt weiterhin im Bereich einer Einfachbindung. Die B–C-Bindungslänge erhöht sich in beiden Fällen nur geringfügig (**26**^{TMS}-Co: 1.584(6) Å; **26**^{TMS}-Ni: 1.573(9) Å), vermutlich aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Substitutionsmusters. Besonders auffällig ist die veränderte Bindungssituation der ehemaligen Dreifachbindung. Die reduzierte Bindungsordnung schlägt sich in einem größeren Abstand beider Kohlenstoffatome C1 und C2 (**26**^{TMS}-Co: 1.323(6) Å; **26**^{TMS}-Ni: 1.352(7) Å) nieder (vgl. **13**^{TMS}: 1.214(2) Å) und die Abweichung der B2–C1–C2-Bindungsachse von der Linearität beträgt ungefähr 26° (**26**^{TMS}-Co) beziehungsweise 31° (**26**^{TMS}-Ni). Zusätzlich kommt es zu einer Torsion der beiden Substituenten der ehemaligen Dreifachbindung, wie der entsprechende Torsionswinkel B2–C1–C2–Si1 nahe legt (**26**^{TMS}-Co: 24.0(1)°; **26**^{TMS}-Ni: 10.1(2)°). Die Bindungslängen und -winkel des verzerrt tetraedrischen Metallatetrahedran-Gerüsts beider Übergangsmetalle liegen in einem Bereich, in dem auch die Bindungsdaten von literaturbekannten Systemen zu finden sind.^[183,184]

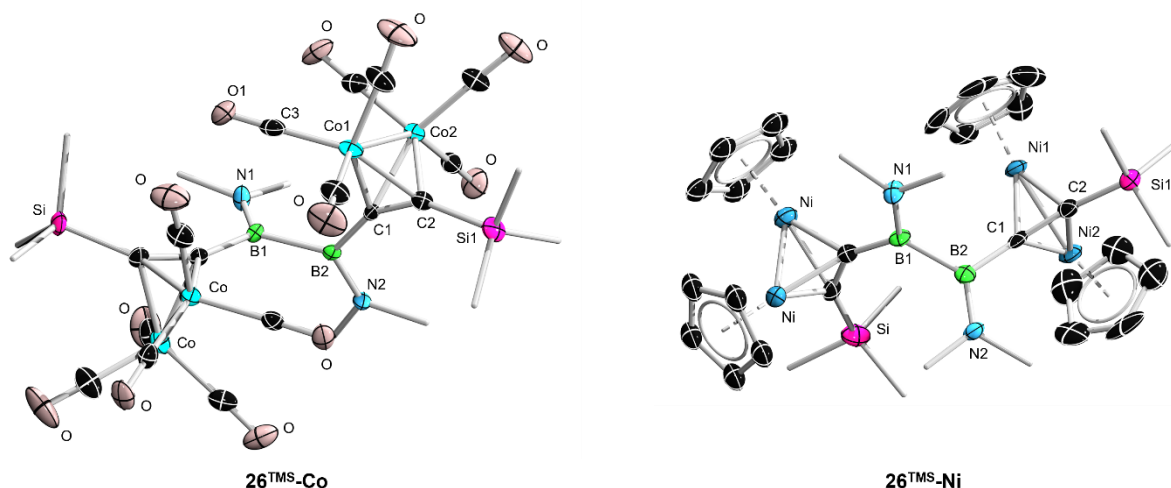


Abbildung 25: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **26**^{TMS}-Co (links) und **26**^{TMS}-Ni (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **26**^{TMS}-Co: B1–B2 1.720(7), B1–N1 1.390(6), B2–C1 1.584(6), C1–C2 1.323(6), C2–Si1 1.865(6), C1–Co1 2.002(4), Co1–Co2 2.4730(9), C3–O1 1.136(7), B2–C1–C2 153.5(4), Co1–C1–C2 70.2(3), B2–C1–Co1 134.8(3), B2–C1–Co2 119.2(3), N1–B1–B2–N2 78.0(6), B2–C1–C2–Si1 24.0(1); **26**^{TMS}-Ni: B1–B2 1.713(10), B1–N1 1.416(9), B2–C1 1.573(9), C1–C2 1.352(7), C2–Si1 1.832(6), C1–Ni1 1.945(5), Ni1–Ni2 2.335(1), B2–C1–C2 149.3(6), Ni1–C1–C2 68.8(3), B2–C1–Ni1 129.4(4), B2–C1–Ni2 135.0(4), N1–B1–B2–N2 106.8(8), B2–C1–C2–Si1 10.1(2).

Bisher haben sich die Produkte der Reaktivitätsstudien der Dialkinyldiborane(4) nicht durch ihre Farbigkeit ausgezeichnet. Im Gegensatz dazu weisen die mit Metallclustern funktionalisierten Diborane(4) eine intensive Farbigkeit auf. Die Moleküle **26**^R-Co liegen

sowohl in Lösung als auch im Festkörper tiefrot vor: die Nickelderivate, am Beispiel von $26^{\text{TMS-Ni}}$ gezeigt, sind hingegen dunkelgrün (Abbildung 26; für die UV-Vis-Spektren von $26^{\text{Me-Co}}$ und $26^{\text{Me-Co}}$ siehe im Anhang, Abb. 52).

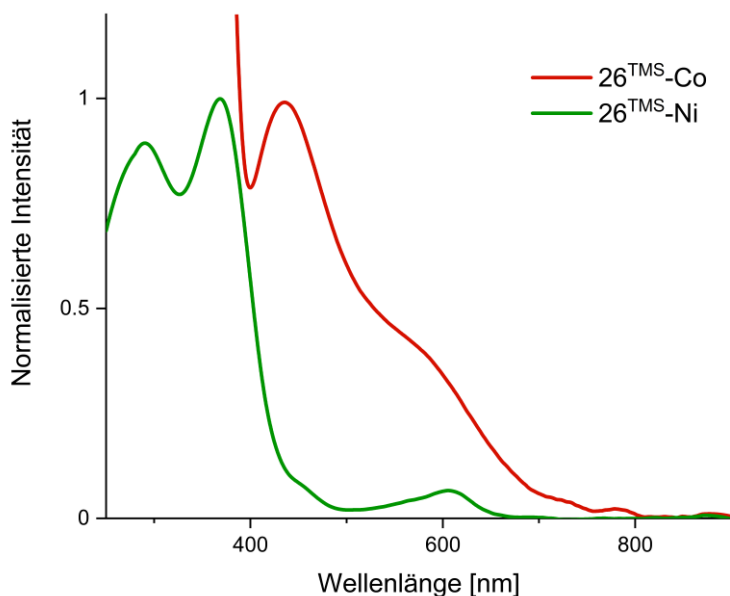


Abbildung 26: UV-Vis-Spektren der Verbindungen $26^{\text{TMS-Co}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$) und $26^{\text{TMS-Ni}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 369, 290 \text{ nm}$) in THF bei Raumtemperatur.

Im Falle der Cobalt-Spezies zeigt sich ein einziges Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$. Das Nickelerivat hingegen weist ein lokales Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ und ein globales Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$ auf. Diese starke Abweichung voneinander indiziert, dass die Farbigkeit nicht von der Diboran(4)-Einheit hervorgerufen wird, sondern vielmehr durch die Natur des Übergangsmetalls und der Ligandensphäre um die Metallatome beeinflusst wird.

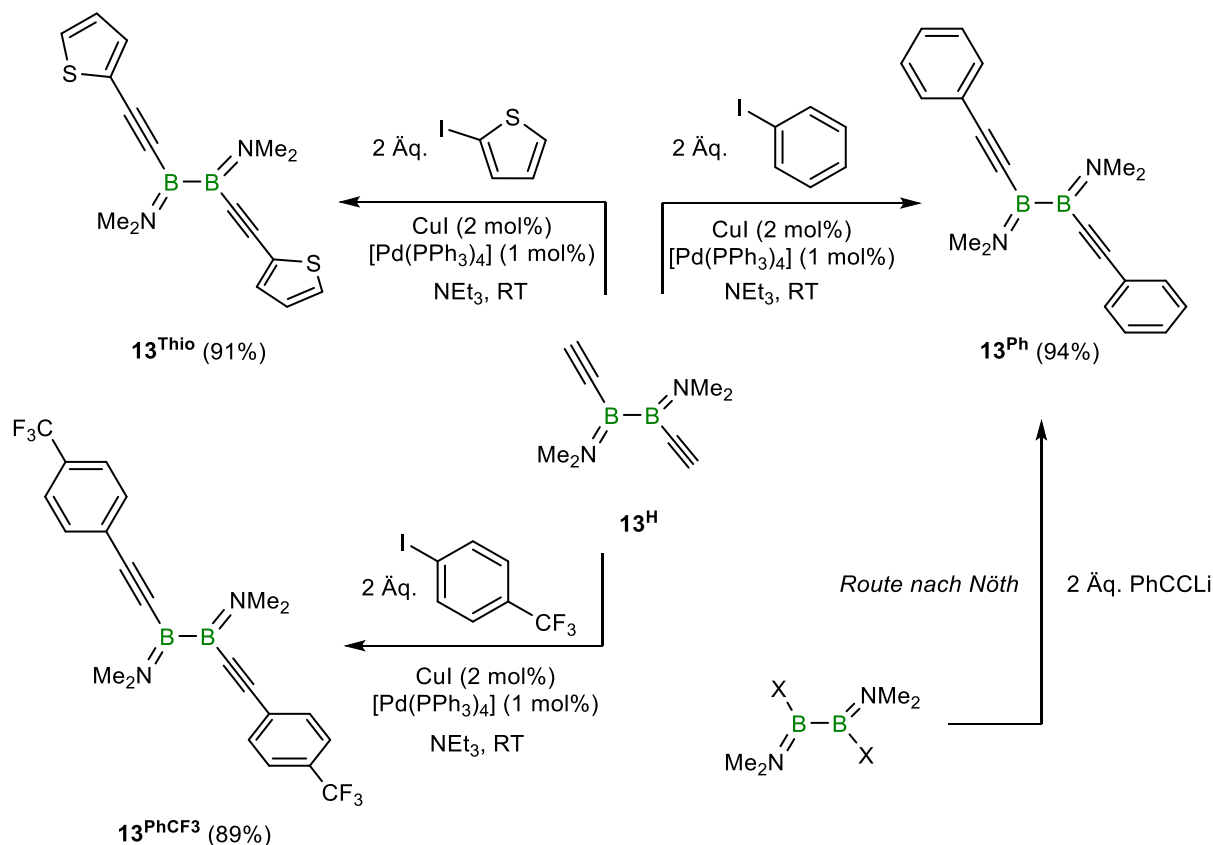
2.2.8 Das Dialkinyldiboran(4) 13^{H} als Reagenz einer Kreuzkupplung

Kreuzkupplungen stellen heutzutage eine elegante und viel verwendete Möglichkeit zur Knüpfung von C–C-Bindungen dar, für deren Reaktionsprinzip stellvertretend Heck, Suzuki und Negishi 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.^[11]

Nicht ausgezeichnet wurden Sonogashira und Hagihara, die 1975 ebenfalls eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung etablierten, die terminale Alkine mit Aryl- und Alkenylhalogeniden verknüpft.^[185] Ermöglicht wird diese Kreuzkupplung durch den niedrigen pK_{S} -Wert des terminalen Alkins von ca. 25.^[94] Der Reaktionsverlauf stimmt mit denen anderer palladiumkatalysierter Kreuzkupplungen überein, wie etwa mit dem gezeigten Katalysezyklus

einer Suzuki-Miyaura-Kupplung (Schema 5, Kapitel 1.2.2). Es ist allerdings notwendig, eine Kupfer(I)-Spezies als Cokatalysator sowie eine Hilfsbase zuzugeben, die das terminale Alkin in das entsprechende Kupferacetylid überführt, welches im Transmetallierungsschritt des Katalysezykluses unter der Eliminierung von CuX mit dem Palladiumkomplex reagiert.

Ob auch das Dialkinyldiboran(4) **13^H** geeignet ist, um durch eine solche Kreuzkupplungsreaktion weiter funktionalisiert zu werden, sollte nun untersucht werden. Dafür wurden verschiedene Aryl- und Heteroaryliodide in Triethylamin gelöst und katalytische Mengen von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und Kupfer(I)iodid zugegeben, bevor **13^H** zur Reaktionslösung zugetropft wurde. Nach kurzer Zeit bildete sich bei Raumtemperatur ein voluminöser grauer Niederschlag, der als Triethylammoniumiodid identifiziert wurde und eine erfolgreiche Kupplung indiziert. Als Edukte wurden dabei Phenyliodid, 2-Iodthiophen und 1-Iod-4-(trifluormethyl)benzol eingesetzt (Schema 35).



Schema 35: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von **13^H** mit verschiedenen (Hetero)aryliodiden und die literaturbekannte Syntheseroute zu **13^{Ph}** nach Nöth (X = Cl, OTos).

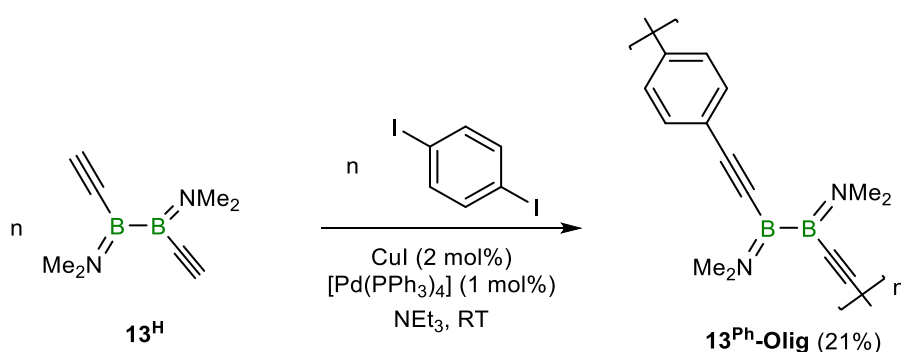
Alle Umsetzungen verliefen unter milden Bedingungen sehr selektiv und die zugehörigen Produkte konnten in exzellenten Ausbeuten isoliert werden. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Resonanz der Kupplungsprodukte ($\delta^{11}\text{B} \approx 37$ ppm) unterscheidet sich von denen des Eduktes **13^H** ($\delta^{11}\text{B} = 37.2$ ppm) nicht, da die Einführung neuer terminaler Substituenten die

elektronische Umgebung der Borzentren kaum verändert. Der erfolgreiche Verlauf der Kreuzkupplung wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich: das zum terminalen Proton in $\mathbf{13^H}$ zugehörige Signal ($\delta(^1\text{H}) = 2.94$ ppm) wird nicht mehr beobachtet, dafür können Resonanzen im aromatischen Bereich detektiert werden, die mit den zugehörigen Intensitäten und Kopplungsmustern den verschiedenen Arylsubstituenten der Produkte $\mathbf{13^{Thio}}$, $\mathbf{13^{PhCF_3}}$ und $\mathbf{13^{Ph}}$ zugeordnet werden können. Die schwingungsspektroskopische Analyse weist darüber hinaus $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbanden auf, die typisch für interne Alkine sind ($\mathbf{13^{Thio}}$: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2146$ cm^{-1} , $\mathbf{13^{PhCF_3}}$: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2161$ cm^{-1}).^[98]

Diese Synthesestrategie schlägt einen Bogen zu dem bisher einzigen publizierten Dialkinyldiboran(4) $\mathbf{13^{Ph}}$, dessen Synthese ursprünglich über eine Salzmetathese erfolgte. Die gesammelten Daten der durch Kreuzkupplung dargestellten Verbindung $\mathbf{13^{Ph}}$ stimmen dabei mit den literaturbekannten Daten überein.^[62]

Wie bereits stellenweise erwähnt, zeigen auch Komplexe der späten Übergangsmetalle die Tendenz zur Spaltung einer B–B-Bindung,^[46] sodass die erfolgreiche palladiumkatalysierte Kreuzkupplung unter Retention der B_2 -Einheit nicht nur bemerkenswert ist, sondern gleichzeitig auch die erste Sonogashira-Hagihara-Kupplung darstellt, die sich eines Diboranmotivs bedient.^[186]

Nachdem sich die Reaktionsführung als äußerst selektiv und unter einfachen Bedingungen als gut durchführbar erwiesen hatte, erfüllt dieser Reaktionstyp die Bedingungen einer Modellreaktion, die durch den Einsatz bifunktioneller Arylhalogenide als Vorlage zu einer Oligomerisierung genutzt werden kann (Schema 36).



Schema 36: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von $\mathbf{13^H}$ mit 1,4-Diiodbenzol.

Die ersten experimentelle Versuche zur Umsetzung dieses Konzeptes erwiesen sich durchaus als vielversprechend. Wenn bei einer identischen Reaktionsführung statt Phenyliodid 1,4-Diiodbenzol mit $\mathbf{13^H}$ umgesetzt wird, fällt ebenfalls nach kurzer Zeit ein grauer Niederschlag aus, der ein erstes Anzeichen für eine erfolgreiche Kreuzkupplung darstellt. Nach Aufarbeitung

konnte ein beiger Feststoff isoliert werden, der sich als ^{11}B -NMR-spektroskopisch aktiv erwiesen hat. Ein Vergleich der beiden Spektren der monomeren und mutmaßlich oligomeren Spezies zeigt, dass beide Signale bei deutlich unterschiedlicher Breite eine gleiche Verschiebung aufweisen (Abbildung 27).

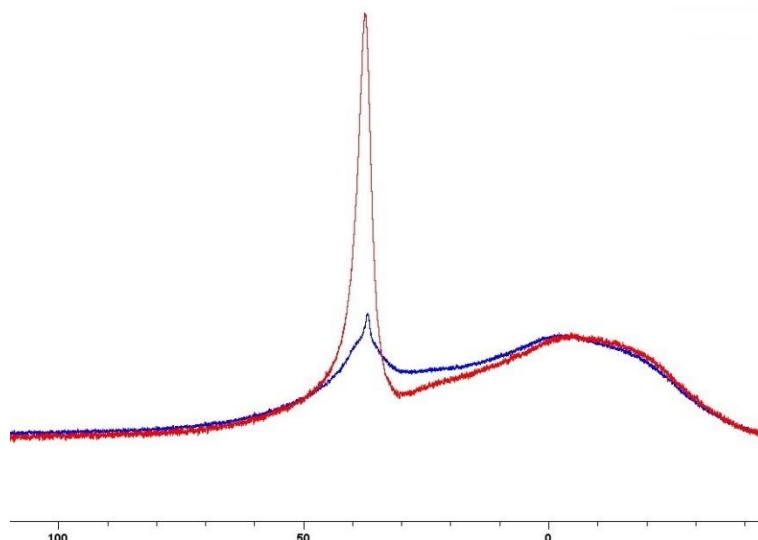


Abbildung 27: ^{11}B -NMR-spektroskopische Darstellung der monomeren Spezies 13^{Ph} (rot) und der oligomeren Spezies $13^{\text{Ph-Olig}}$ (blau).

Zur Ermittlung der Molmassenverteilung und zur Bestimmung des Verkettungsgrades wurde zusätzlich ein Spektrum mittels Gelpermeationschromatographie aufgenommen (Abbildung 28). Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Spektren (Kapitel 2.1.4) ist die Molmassenverteilung deutlich weniger homogen. Es kommt nicht zur Bildung eines kontinuierlichen, sondern eines periodischen Verlaufs, der erst bei höheren Molmassen in einen kontinuierlichen Verlauf übergeht. Es überwiegen im Oligomer $13^{\text{Ph-Olig}}$ vor allem die kurzkettigen Moleküle, was in einer größeren Differenz des Massenmittels und des Zahlenmittels deutlich wird (M_n : 2122 Da; M_w : 4200). Der zugehörige Polydispersitätsindex **PDI** verhält sich mit einem Wert von 1.98 moderat, was allerdings der insgesamt geringen Verkettung zu Verschulden ist. Die zahlenmittlere Kettenlänge von $DP_n = 9$, beziehungsweise die massenmittlere Kettenlänge von $DP_w = 18$ liegt dabei in einem Bereich, der auch schon für die durch Hydroborierung dargestellten Oligomere 8^{Ar} (Kapitel 2.1.4) oder die durch Silicium–Bor-Austausch dargestellten Oligomere von Helten beobachtet wurden.^[90] Ein Indiz, dass diese Molmassenverteilung erklärt, könnte eventuell in der Aufarbeitung der Reaktion zu finden sein. Um das ausgefallene Ammoniumsalz und den Katalysator abzutrennen, wird der Rückstand, der nach der Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibt, mit einem unpolaren Lösungsmittel, in diesem Fall Hexan, extrahiert.

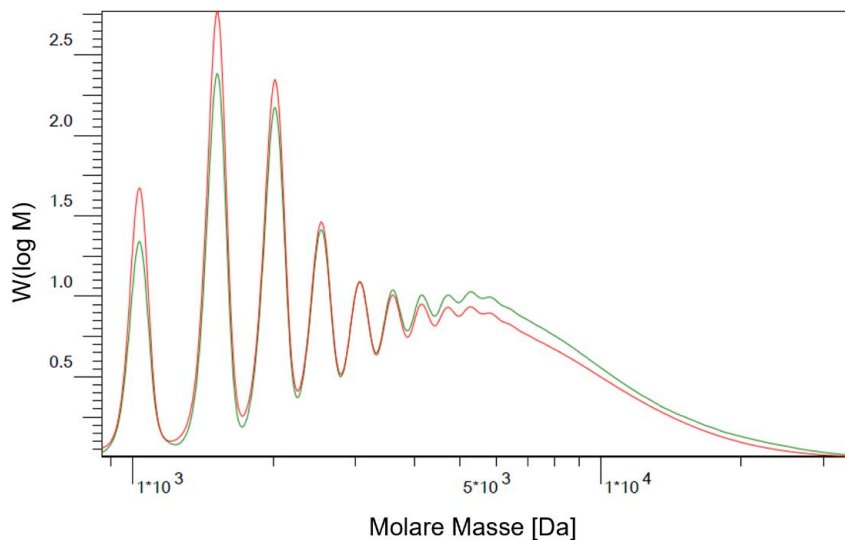


Abbildung 28: Molmassenverteilung des Oligomers **13^{Ph}-Olig**, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

Durch eine Verkettung der Monomere kommt es allerdings wahrscheinlich zu einer Verringerung der Löslichkeit des Produkts, die mit steigender Kettenlänge weiter abnimmt. Dies würde bedeuten, dass durch die Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel vor allem die kurzkettigen Oligomere isoliert werden, während die längerkettigen Moleküle im Rückstand zurückbleiben.

Eine erhöhte Löslichkeit könnte das Problem beheben, wie sie zum Beispiel durch einen zukünftigen Einsatz von 1,4-Diod-2,5-di(octyl)benzol als Verknüpfungsreagenz erreicht werden könnte.

2.2.9 Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der dargestellten Dialkinyldiborane(4)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den zuvor diskutierten noch weitere Reaktivitätsstudien der Dialkinyldiborane(4) **13^R** durchgeführt, die allerdings nur unbefriedigende Ergebnisse lieferten. Der Vollständigkeit halber sollen auch diese Versuche hier Erwähnung finden, um bei der zukünftigen Bearbeitung dieses Themengebietes Fehlschläge vorwegzunehmen.

Angelehnt an die erfolgreiche Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurden auch verwandte Kreuzkupplungsreaktionen untersucht, unter anderem die Glaser-Kupplung und die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung.^[101] In beiden Fällen konnte allerdings unter für die jeweilige Kupplung typischen Bedingungen keine Umsetzung beobachtet werden.

Neben der Verwendung von Alkinen zur Darstellung von Triazolen durch [3+2]-Cyclisierungen, können durch [4+2]-Cycloadditionen auch Cyclohexene gewonnen

werden.^[101] Reaktionsansätze aus den Verbindungen **13^R** und Cyclopentadien verliefen allerdings ebenso ergebnislos.

Etwas ausführlicher wurde eine mögliche Deprotonierung der C–H-aciden Verbindung **13^H** untersucht. Dafür wurden Versuche mit einer unterschiedlichen Kombination von Base, Lösungsmittel, Temperatur und Abfangreagenz durchgeführt, eine zugehörige Übersicht ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Kombinationen der unterschiedlichen Deprotonierungsversuche von **13^H**.

Base	Abfangreagenz	Lösungsmittel	Temperatur	NMR-Spektrum
NaHMDS	MeOTf	Et ₂ O	25 °C	¹¹ B: n. d.
NaHMDS	MeI	Et ₂ O	–78 °C	¹¹ B: n. d.
NaH	SiMe ₃ Cl	THF	25 °C	²⁹ Si: 28 (s) ppm
<i>n</i> -BuLi	SiMe ₃ Cl	THF	–78 °C	²⁹ Si: 28 (s) ppm
NEt ₃ /CuCl	SiMe ₃ Cl	NEt ₃	80 °C	²⁹ Si: 28 (s) ppm

Es wurde dabei zunächst die entsprechende Temperatur eingestellt, dann die Base zum gelösten Dialkinyldiboran(4) gegeben und anschließend, nach einer gewissen Reaktionszeit, ein Elektrophil als Abfangreagenz (**RX**) zur Reaktionsmischung zugegeben. Bei der Basenwahl war der pK_S-Wert eines Alkins von 25 zu berücksichtigen, sodass mit Ausnahme des letzten Versuchs nur Basen eingesetzt wurden, deren korrespondierenden Säure einen pK_S-Wert aufweist, der eine vollständige Deprotonierung erlaubt. In allen Fällen konnte allerdings nur eine Zersetzung des Diborans(4) beobachtet werden. Wurde Trimethylsilylchlorid als Abfangreagenz eingesetzt, lag dieses auch nach Zugabe zur Reaktionslösung unverändert vor. Eine erfolgreiche Deprotonierung gelang somit nicht, problematisch könnte der weiterhin elektrophile Charakter der Borzentren sein, der ebenso mit den eingesetzten Basen interagieren kann.

2.3 Synthese und Reaktivität eines 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4)

Während die Diboran(4)-Chemie nun annähernd 100 Jahre alt ist, sind Tetraorganyldiborane(4), die als Isostere der organisch substituierten Olefine gelten, erst seit etwa 40 Jahren bekannt.^[59] Aufgrund der fehlenden elektronischen Stabilisierung der Borzentren ist diese Lewis-acide Verbindungsklasse von besonderem Interesse und durch außergewöhnliche Reaktivitäten gekennzeichnet.^[26,77,79,80,187]

Umso erstaunlicher ist es, dass die begrenzte Anzahl an Vertretern nur wenig intensiven Reaktivitätsstudien unterzogen wurde. Dies kann in der teilweise leichten Zersetzung der Verbindungen begründet liegen. So sind vor allem die Tetraalkyldiborane(4) anfällig für eine Disproportionierung in Trialkylborane und elementares Bor.^[59,74,75]

Die Einführung von Arylsubstituenten erhöht die Stabilität und erlaubt eine ausführlichere Untersuchung der Moleküle, wie dies etwa für die bereits erwähnten Diborane(4) B_2Mes_3Ph , $B_2(o-Tol)_4$ und B_2Mes_4 geschah (Kapitel 1.2.2).^[26,76-80]

Wie die genannten Beispiele zeigen, lag der Fokus vor allem auf der Einführung verschiedener Benzolderivate, die über eine gewisse Sterik verfügen, um die B_2 -Einheit abzuschirmen. Die Elektronik dieser Substituenten wurde wenig berücksichtigt. Yamaguchi berichtete über einen Vertreter, bei dem eine Diboraneinheit, die über je einen Mesitylsubstituenten verfügt, in ein cyclisches System mit zwei Thienylringen eingebettet ist. Dieses System aktiviert ebenfalls Diwasserstoff, kann aber eher als heteroanelliertes Diborin in denn als 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiboran(4) bezeichnet werden.^[187]

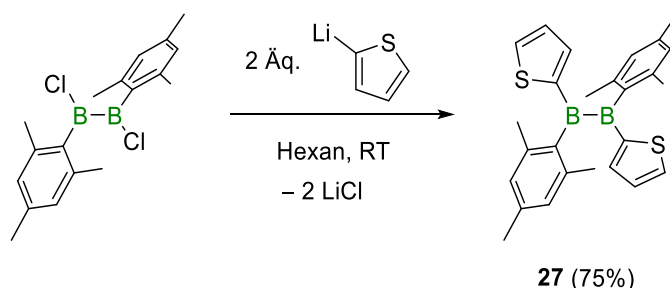
Um den Einfluss von Heteroaromaten auf die Reaktivität von Tetraorganyldiboranen(4) zu untersuchen, sollte im Rahmen dieser Arbeit das erste 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiboran(4) synthetisiert, charakterisiert und auf dessen Reaktivität hin untersucht werden.

2.3.1 Synthese und Charakterisierung des 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4)

Die bisher synthetisierten Tetraorganyldiborane wurden in der Regel durch eine Salzmetathese ausgehend von Tetramethoxydiboran(4) dargestellt. Bei dem anellierten Diborin von Yamaguchi hingegen wurden die Mesitylsubstituenten an einer Diaminorstufe, die *in situ* mittels BCl_3 chloriert wurde, eingeführt.^[187]

Für die Synthese des im Rahmen dieser Arbeit dargestellten 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4) **27** wurde eine etwas abgewandelte Syntheseroute angewendet, die sich an der Dissertation von Hunold orientiert und bereits in der Einleitung Erwähnung fand (Kapitel 1.2.2).^[64] Das durch Methanolyse von 1,2-Dimesityl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4)

dargestellte $B_2Mes_2(OMe)_2$ wurde durch Umsetzung mit BCl_3 in die entsprechend chlorierte Stufe 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) überführt. Zur Einführung der Heteroaromaten wurde anschließend in einer Salzmetathese das $B_2Cl_2Mes_2$ mit zwei Äquivalenten 2-Thienyllithium umgesetzt (Schema 37).



Schema 37: Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) mit 2-Thienyllithium zu **27**.

Nach wenigen Stunden konnte das gewünschte Produkt nach Aufarbeitung als gelber Feststoff in guten Ausbeuten isoliert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist für **27** ein sehr breites Singulett bei $\delta(^{11}B) = 81.0$ ppm zu erkennen, verglichen mit den ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Tetraaryldiborane $B_2(o-Tol)_4$ ($\delta(^{11}B) = 89.3$ ppm) und B_2Mes_4 ($\delta(^{11}B) = 96.3$ ppm) verursacht der Austausch der Arylgruppen mit Thienylfunktionalitäten eine Hochfeldverschiebung.^[77,80] Ähnliches wurde bereits bei den Verbindungen **3** und **4** beobachtet (Kapitel 2.1.1) und ist ein Indiz für eine erhöhte Elektronendichte am Borzentrum durch die Substitution mit dem gewählten Heteroaromaten. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestätigen zudem eine freie Rotation sowohl der Mesityl- als auch der Thienylringe, da nur jeweils ein Signalsatz beobachtet werden kann.

Zusätzlich wurde die Struktur des Diborans **27** im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 29). Die Bor–Bor-Bindung weist eine Bindungslänge von 1.703(2) Å auf und liegt damit in einem typischen Bereich für Tetraorganyldiborane(4) ($B_2(o-Tol)_4$: 1.694(9) Å).^[77] Sie wird nicht durch die eingeführten Heteroaromaten beeinflusst. Der B1–C2-Abstand des Mesitylrestes weist ebenfalls einen Wert im erwarteten Bereich (**27**: 1.578(2) Å, B_2Mes_4 : 1.590(2) Å) auf.^[80] Der B–C-Abstand der Thienylfunktionalitäten kann aufgrund einer rotationsbedingten Fehlordnung entlang der angesprochenen Bindungsachse nicht diskutiert werden.

Wie für alle zuvor diskutierten Diborane(4), ist auch für **27** eine Verdrehung beider Molekülhälften gegeneinander erkennbar, mit einem Torsionswinkel C2–B1–B2–C4 von 107.5(8)° liegt sie deutlich näher an der Verdrehung die für $B_2(o-Tol)_4$ (101.9(7)°) beobachtet wird, als an der für B_2Mes_4 (83.1(2)°).

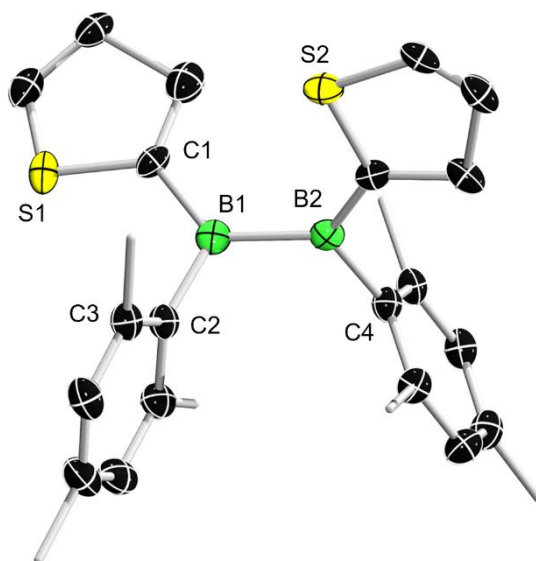


Abbildung 29: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1 1.703(2), B1–C1 1.598(15), B1–C2 1.578(2), S1–C1–B1–B2 177.8(7), C3–C2–B1–B2 83.2(2), C2–B1–B2–C4 107.5(8).

Im Unterschied zu den organischen Resten der anderen Tetraaryldiborane(4) ($B_2(o\text{-Tol})_4$: 18–56°; $B_2\text{Mes}_4$: 48–63°) liegen die beiden Thienylringe von **27** jeweils coplanar (177.8(7)° zur B_2 -Einheit vor.^[77,80] Dieser Effekt wurde bereits bei Verbindung **4** (Kapitel 2.1.1) beobachtet und ist darüber hinaus auch literaturbekannt.^[100]

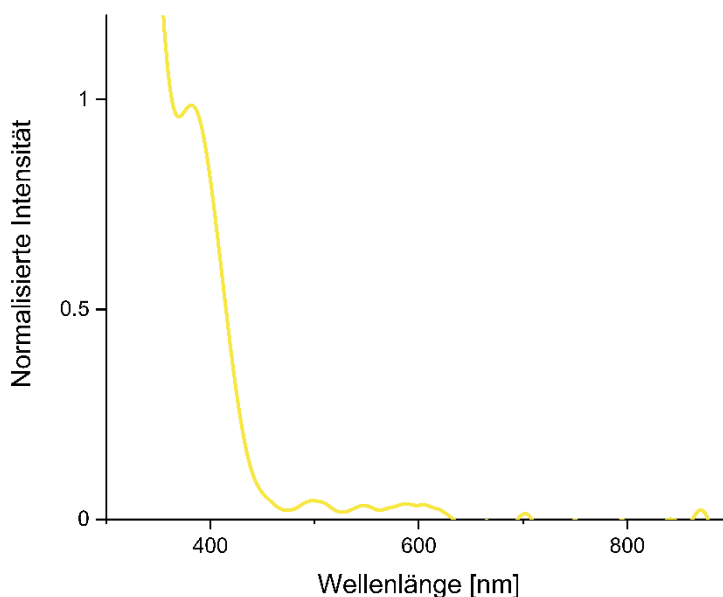


Abbildung 30: UV-Vis-Spektrum der Verbindung **27** ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$) in Hexan bei Raumtemperatur.

Die gelbe Verbindung liefert ein UV-Vis-Spektrum mit einem einzigen Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 382$ nm (Abbildung 30). Vermutlich sind die Thienylgruppen dafür verantwortlich, da sowohl das Tetra(*ortho*-tolyl)diboran(4) als auch das Tetramesityldiboran(4) annähernd farblos sind.

Um einen besseren Einblick in die elektronische Struktur des 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4) **27** zu erlangen, wurden quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/def2SV(P)-Niveau durchgeführt (Abbildung 31).

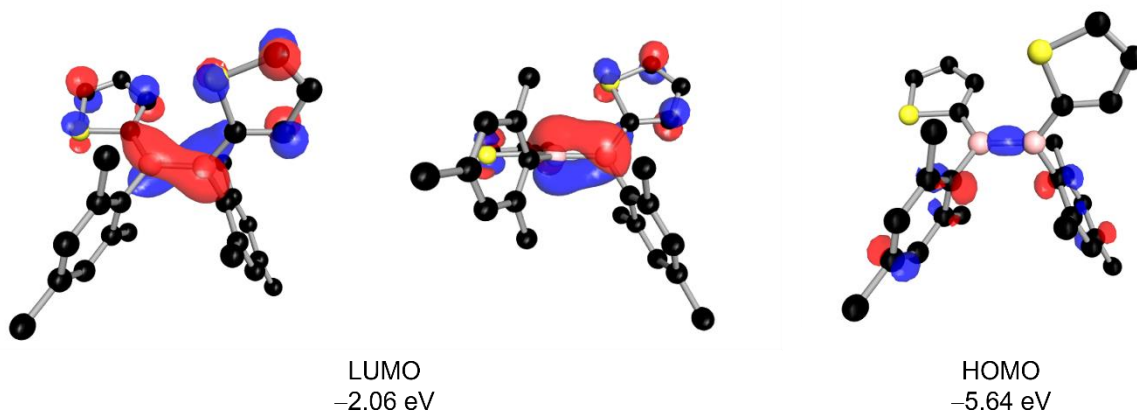


Abbildung 31: Grenzorbitale des heteroarylsubstituierten Diborans(4) **27** auf B3LYP/def2-SV(P)-Niveau. Die Orbitalenergien sind in eV angegeben. Das LUMO wird in zwei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt.

Übereinstimmend mit dem gezeigten MO-Schema für Verbindungen des E_2H_4 -Typs (Kapitel 1.1) liegt das LUMO als Orbital mit π -Symmetrie und bindendem Charakter vor und ist neben geringen Anteilen an den Thienylringen hauptsächlich an der Bor–Bor-Bindung lokalisiert. Das HOMO hingegen hält Anteile am aromatischen Ringsystem der Mesitylgruppen, vor allem liegt es aber rotationssymmetrisch entlang der B_2 -Einheit vor. Ein Vergleich mit den Grenzorbitalen für die verdrehte Konformation von $B_2(o-Tol)_4$ und B_2Mes_4 zeigt, dass das LUMO von **27** mit einem Wert von -2.06 eV energetisch deutlich niedriger liegt als bei den beiden anderen Diboranen(4) ($B_2(o-Tol)_4$: -1.29 eV, B_2Mes_4 : 0.67 eV).^[77,80] Die energetische Lage des berechneten HOMOs für **27** beträgt -5.64 eV und liegt damit energetisch höher als das HOMO von B_2Mes_4 mit einem Wert von -7.35 eV. Damit ist die Grenzorbitallücke von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) mit einem Wert von $\Delta E = 3.58$ eV deutlich kleiner als im Tetramesitylderivat ($\Delta E = 8.07$ eV).^[80]

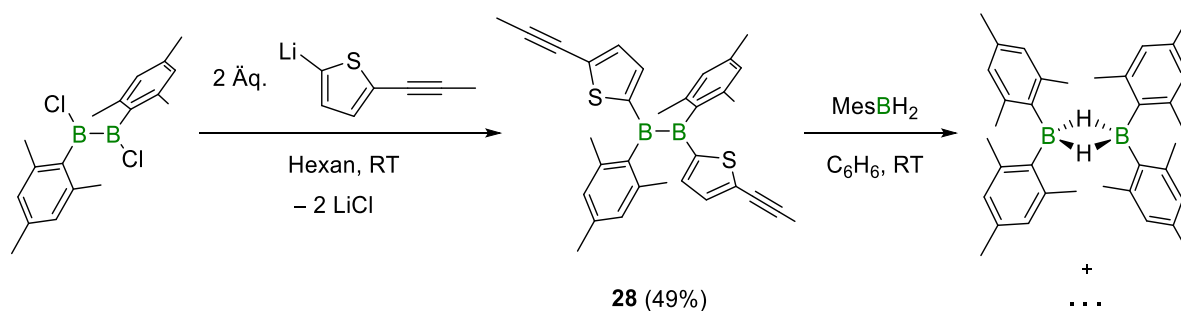
Die fehlende elektronische Stabilisierung der Borzentren macht sich für Verbindung **27** bei thermischer Belastung bemerkbar. Ab circa 80 °C kommt es in Lösung nach sechs Stunden zur

Bildung eines Zersetzungsproduktes, das ungefähr bei $\delta(^{11}\text{B}) = 42.0$ ppm als Singulett beobachtet werden kann. Die Natur des Zersetzungsproduktes konnte bisher nicht identifiziert werden, mit Blick auf die Literatur könnte von einer Disproportionierung zu einem Triorganylboran und einem formalen Organylborylen ausgegangen werden, welches sich sofort weiter zersetzt. Solche Zersetzungspfade wurden für Tetraalkyldiborane(4) bereits beobachtet,^[74] Die Tetraarylderivate zeigten bislang keine Spuren von Zersetzung unter thermischer Belastung.^[76,77,80]

2.3.2 Synthese eines Alkynyl-funktionalisierten 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4)

In Kapitel 1 wurde die Oligomerisierung Alkynyl-funktionalisierter Diborane(4) mittels Hydroborierung diskutiert. Dabei stellte sich heraus, dass das thienylhaltige Derivat **7** nicht nur die gewünschte Hydroborierung der Alkineinheit zeigte, sondern auch eine unerwünschte Nebenreaktion in Form einer σ -Bindungsmetathese zwischen der B–H-Bindung des Hydroborierungsreagenzes und der B–N-Bindung des Diaminodiborans(4). Eine Unterdrückung dieser Nebenreaktion gelang bisher zwar nicht, mit der erfolgreichen Synthese des 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4) **27** stellt sich allerdings nun die Frage, ob auch ein alkinylsubstituiertes Tetraorganylderivat zugänglich ist, welches statt einer Dimethylaminofunktion über Mesitylreste verfügt.

Es wurde eine analoge Synthesestrategie ausgehend von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) gewählt, statt 2-Thienyllithium wurde allerdings 2-Lithium-5-(propin-1-yl)thiophen verwendet (Schema 38).



Schema 38: Synthese des Alkynyl-funktionalisierten Diborans(4) **28** und Oligomerisierungsversuch mit MesBH₂.

Die erfolgreiche Synthese des Diborans(4) **28** wird durch die nahezu identische Verschiebung des ¹¹B-NMR-spektroskopischen Signals von $\delta(^{11}\text{B}) = 81.9$ ppm verglichen mit **27** ($\delta(^{11}\text{B}) = 81.0$ ppm) bestätigt. Im ¹H-NMR-Spektrum kann zusätzlich zu den neuen Signalen des

Thiophens auch ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 1.51$ ppm detektiert werden, welches der terminalen Methylgruppe des Alkins zugeordnet werden kann.

Im Schwingungsspektrum wird die zur Alkinylfunktion zugehörige $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung als charakteristische Resonanz beobachtet ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2225 \text{ cm}^{-1}$), die mit dem Wert des Dimethylaminoderivats **3** ($\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2230 \text{ cm}^{-1}$) nahezu übereinstimmt (vgl. Kapitel 2.1.1).

Der Austausch der Dimethylaminoeinheit in **7** durch Mesitylfunktionen in **28** sollte zu einer stärkeren Abschirmung des Borzentrums führen. Eine B–N–B–H-Bindungsmetathese kann zudem nicht mehr stattfinden und ausschließlich die Hydroborierung der Alkinyleinheiten sollte nun ablaufen.

Wurde nun das 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiboran(4) **28** mit einem Äquivalent Mesitylboran zur Reaktion gebracht, stellte sich nach einigen Stunden eine tiefgrüne Farbe des Reaktionsgemisches ein. Ein aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte einen vollständigen Umsatz der eingesetzten Startmaterialien an und es wurden zwei neue Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 74.1$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = 26.0$ ppm detektiert. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte an dieser Stelle keine separierten oder eindeutig zuzuordnenden Signale. Durch Extraktion mit Hexan konnte ein Produkt in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden. Das zugehörige ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigte, dass es sich dabei um das Nebenprodukt handelt. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte schließlich das Nebenprodukt als Dimesitylboran identifizieren.

Die beiden ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verschiebungen können durch ein Gleichgewicht zwischen den monomeren und dimeren Formen des Dimesitylborans erklärt werden, über das bereits Marder berichtete.^[188]

Bei der schwingungsspektroskopischen Analyse des mit Hexan gewaschenen Feststoffes konnte zwar keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung identifiziert werden, da aber vermutlich, wie schon in Kapitel 2.1.4 beschrieben, eine Nebenreaktion während der Oligomerisierung auftritt, wurde auf die weitere Charakterisierung des isolierten Feststoffes verzichtet. Auch der Zusatz eines Katalysators veränderte aus unbekanntem Gründen den beobachteten Reaktionsverlauf nicht.

Trotz des Austausches der Dimethylaminogruppen gegen Mesitylreste konnte keine selektiv ablaufende Oligomerisierung des eingesetzten Diborans(4) erreicht werden. Wie es scheint, erweisen sich die Diboran(4)-Struktur motive als grundsätzlich anfällig gegenüber einer Reaktion mit den eingesetzten Hydroborierungsreagenzien und somit als ungeeignet, um eine Verkettung über die Alkinyleinheiten mittels Hydroborierung zu erreichen.

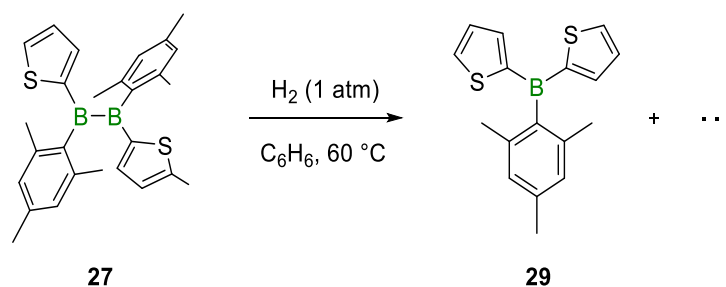
2.3.2 Reaktivitäten niedermolekularer Verbindungen gegenüber 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4)

Wie vor allem Yamashita durch eine Vielzahl an Reaktivitätsstudien gezeigt hat, eignen sich Tetraaryldiborane(4) durchaus zur Aktivierung niedermolekularer Verbindungen und anderer organischer Reagenzien. Dabei gelang unter anderem die Spaltung von Diwasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und einer N–N-Doppelbindung.^[77,78,189]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun erörtert werden, inwieweit der Austausch zweier Arylreste durch Thienylringe zu einer veränderten Reaktivität gegenüber solchen Molekülen führt.

Ein Großteil der durchgeführten Versuche lässt sich relativ kurz zusammenfassen. Das Diboran(4) wurde mit elementarem Schwefel, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ethylen, Acetylen, Phenylazid, Dimesitylboran und Diisopropylcarbodiimid umgesetzt. Mit Ausnahme von Kohlenstoffmonoxid wurde für alle Reagenzien bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte entweder keine selektive Reaktion oder nur die thermische Zersetzung des Eduktes induzieren. Für Kohlenstoffmonoxid hingegen konnte bereits bei Raumtemperatur kein ^{11}B -NMR-spektroskopisches Signal mehr detektiert werden und es wurde lediglich ein nicht aussagekräftiges ^1H -NMR-Spektrum erhalten, sodass hier auch von einer unselektiven Reaktion ausgegangen werden kann.

Eine Umsetzung von **37** mit Diwasserstoff führte bei Raumtemperatur, im Gegensatz zu den Veröffentlichungen von Yamashita und Yamaguchi, zu keiner Reaktion.^[77,187] Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 60 °C konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine neue Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 56.0$ ppm als Singulett detektiert werden.

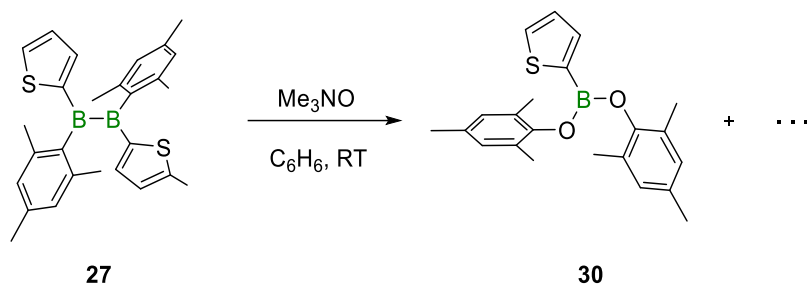


Schema 39: Umsetzung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) mit Diwasserstoff.

Zusätzlich sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signalsätze eines Thienylringes und eines Mesitylrestes im Verhältnis 2:1 erkennbar, woraus sich schlussfolgern lässt, dass es vermutlich zur Bildung des Mesityldithienylborans **29** gekommen ist (Schema 39).

Ob es sich dabei tatsächlich um eine Reaktion handelt, bei der das H₂-Molekül involviert ist, bleibt fraglich. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie wäre die Bildung von Mesitylboran denkbar, allerdings konnten keine ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Hinweise dafür gesammelt werden. Gleichmaßen könnte auch eine Disproportionierung des Diborans(4) ohne Beteiligung des Diwasserstoffs ursächlich sein. Allerdings widerspräche diese Vermutung dem bei rein thermischer Belastung von **27** beobachteten ¹¹B-NMR-spektroskopischen Signal ($\delta(^{11}\text{B}) = 42.0$ ppm).

Wie schon aus der Literatur und Kapitel 2.2.3 bekannt,^[124] eignen sich ausgewählte Diborane zur Deoxygenierung von Hauptgruppenoxiden. Ob das dargestellte Tetraorganyldiboran(4) ebenfalls eine solche Reaktion ermöglicht, sollte durch die Umsetzung von **27** mit Trimethylamin-*N*-oxid untersucht werden (Schema 40).



Schema 40: Umsetzung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) mit Trimethylamin-*N*-oxid.

Nach kurzer Reaktionszeit (<1 h) konnten zwei neue Spezies mit ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 44.7$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = 25.6$ ppm beobachtet werden. Die weiteren NMR-spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass letzteres Signal dem Boronsäureester **30** zugeordnet werden kann. Vergleichbar verschoben wird beispielsweise die ähnliche Verbindung 2-(Catecholboryl)thiophen ($\delta(^{11}\text{B}) = 28.9$ ppm) detektiert.^[190] Aus der Reaktion gewonnene Einkristalle konnten röntgendiffraktometrisch untersucht werden und bestätigen diese Annahme (Abbildung 32). Dabei ist der Thiénylring weiterhin parallel zur Ebene des trigonal planaren Borzentrums ausgerichtet. Ob es sich bei der zweiten, beobachteten ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanz um das gewünschte Insertionsprodukt handelt, kann nicht bestätigt werden, da eine Isolierung der zugehörigen Verbindung nicht gelang.

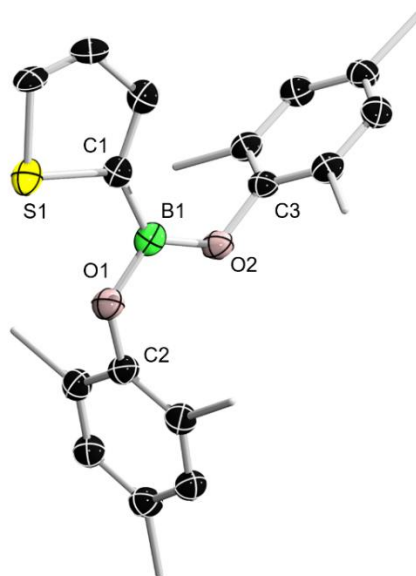


Abbildung 32: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **30**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Die Qualität der Daten lässt eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu, beweist allerdings zweifelsfrei die Konnektivität.

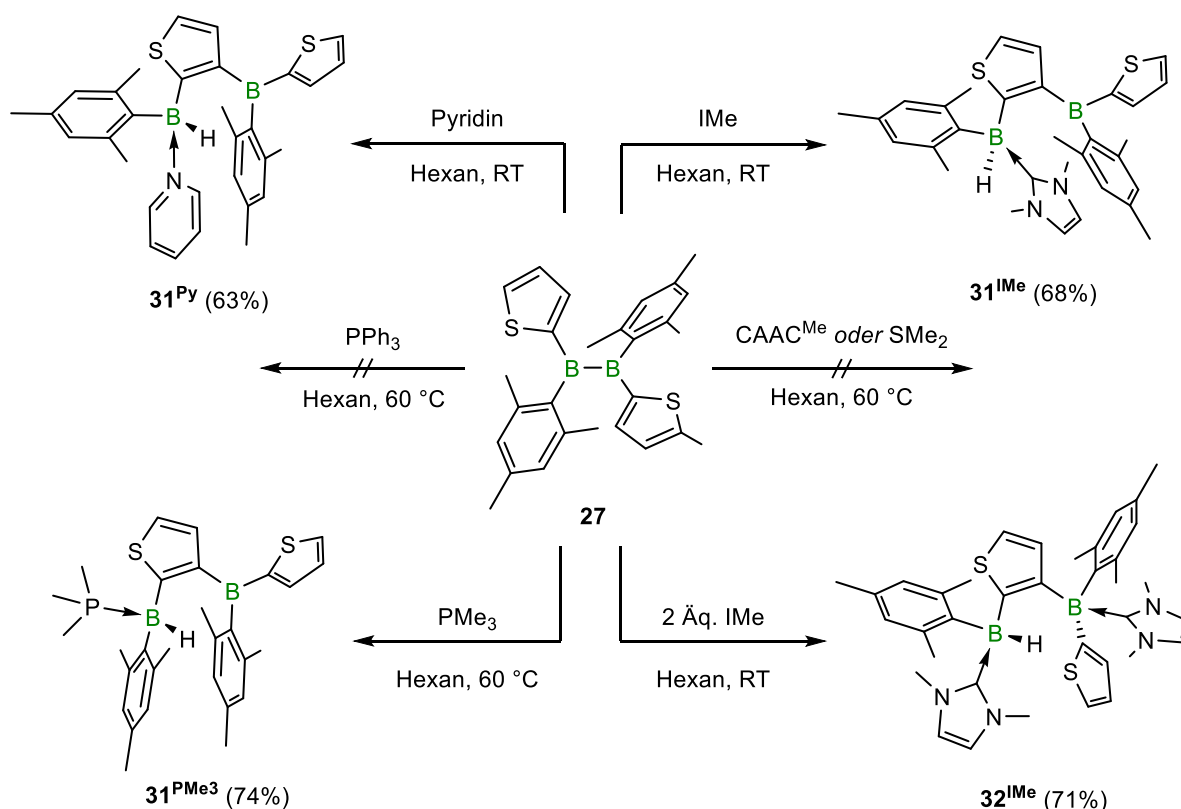
Die Insertion eines Sauerstoffatoms in eine B–C-Bindung hat in der Literatur eine gewisse Präzedenz. Diese Art der Reaktion kommt typischerweise bei der anschließenden Funktionalisierung eines Hydroborierungsproduktes zum Einsatz. In der Regel werden dafür Peroxide (z.B. H_2O_2) unter basischen Bedingungen eingesetzt, um die zugehörigen primären Alkohole unter Abspaltung von den entsprechenden Borsäuren freizusetzen.^[94]

Abweichend gegenüber $\text{B}_2(o\text{-Tol})_4$ erwies sich die untersuchte Reaktivität des dargestellten 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** als wenig selektiv, was in der veränderten elektronischen Situation der Borzentren durch die Substitution mit dem elektronenreichen Heteroaromaten Thiophen begründet liegen könnte.

2.3.3 Reaktivität des dargestellten 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** gegenüber ausgewählten Lewis-Basen

Die Koordination von neutralen Donorliganden an Lewis-acide Borzentren ist lange bekannt, fest etabliert und für die Isolierung verschiedener niedervalenter Borverbindungen essentiell. So konnte Schlesinger bereits 1954 durch den Einsatz von Trimethylamin als Lewis-Base das sehr sensitive Tetrachlordiboran(4) in Form des zweifachen Adduktes $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{NMe}_3)_2$ isolieren.^[33] Im Gegensatz zur freien Form, schmilzt das Lewis-Säure-Base-Addukt erst bei 228 °C und reagiert mit elementarem Wasserstoff selbst bei 90 °C nicht.^[33] In der jüngeren Bor-Chemie kommen neben Phosphanen vor allem Carbene als Lewis-Basen zum Einsatz. Hier sind

vor allem die von Arduengo etablierte Klasse der *N*-heterocyclischen Carbene (NHC) und die von Bertrand eingeführte Gruppe der cyclischen Alkylaminocarbene (CAAC) zu nennen.^[191,192] Beispielsweise gelang Robinson die Synthese des ersten Diborens ausgehend von einem NHC-stabilisierten Tribromboran. Braunschweig konnte wenige Jahre später das erste Diborin durch Reduktion eines NHC-stabilisierten Tetrahalogendiborans(4) darstellen und Bertrand gelang die Isolierung des ersten metallfreien Borylens durch die Koordination zweier CAACs.^[27,28,193] Bisher sind keine Arbeiten bekannt, bei der Tetraaryldiborane(4) auf ihre Reaktivität gegenüber Lewis-Basen untersucht wurden, sodass im Rahmen dieser Arbeit Versuche zur Adduktbildung ausgewählter Lewis-Basen mit dem dargestellten 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran (**27**) durchgeführt wurden. Dabei wurde die σ -Donorstärke sowie der sterische Anspruch der Lewis-Basen variiert. Es kamen Dimethylsulfid, Pyridin, Trimethylphosphan, Triphenylphosphan, 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IME) und 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (CAAC^{Me}) zum Einsatz (Schema 41).



Schema 41: Umsetzung des 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** mit ausgewählten Lewis-Basen (IME = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden, CAAC^{Me} = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden).

Im Falle des schwächsten σ -Donors Dimethylsulfid, und des stärksten σ -Donors CAAC^{Me} konnte auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen keine Reaktion beobachtet werden.^[194] Die Umsetzung mit Pyridin, PMe₃ und IMe führte hingegen in allen drei Fällen zur Bildung des

gleichen Strukturmotivs **31^{LB}**; für das Phosphan war dabei eine erhöhte Reaktionstemperatur von 60 °C notwendig. Es handelt sich um C–H-Aktivierungsprodukte, die als 2,3-bisborylierte Thienylderivate beschrieben werden können. Die jeweilige Lewis-Base bindet dativ an die dann sp³-hybridisierte Hydroboraneinheit. Ein Überschuss des NHCs IMe führt sogar zu einer zusätzlichen Adduktbildung des in **31^{LB}** sp²-hybridisierten Borzentrums. Für die anderen Lewis-Basen wird dies nicht beobachtet, vermutlich aufgrund der geringeren σ -Donorstärke. Aus der Aktivierung der C–H-Bindung des Thiophens resultiert eine Verringerung der Symmetrie der Moleküle und die Ausbildung zweier Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum. Abhängig von der eingesetzten Lewis-Base sind die Resonanzen deutlich unterschiedlich verschoben. So zeigt das Addukt **31^{Py}** mit dem vergleichsweise schwachen σ -Donor Pyridin Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 61.4$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = -4.1$ ppm, das Addukt **31^{PMe₃}** mit Trimethylphosphan als stärkeren σ -Donor Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 62.4$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = -17.9$ ppm.^[194] Für beide Verbindungen ist keine Kopplung zwischen dem borgebundenen Proton und dem zugehörigen Borzentrum erkennbar. Dagegen weist das Addukt **31^{IMe}** mit IMe als stärkstem Donorligand in dieser Reihe Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = 60.6$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = -20.9$ ppm auf,^[194] wobei die Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = -20.9$ ppm in ein Dublett (¹J_{BH} = 83.9 Hz) aufgespalten ist. Je größer die σ -Donorstärke (Pyridin < PMe₃ < IMe) ist, umso ausgeprägter ist die Hochfeldverschiebung der Resonanz des sp³-hybridisierten Borzentrums (**31^{Py}** < **31^{PMe₃}** < **31^{IMe}**). Die Signale der trigonal planaren Boratome in **31^{LB}** unterscheiden sich hingegen kaum.

Durch selektive ¹H{¹¹B}-NMR-spektroskopische Entkopplungsexperimente werden die borgebundenen Protonen als Singulets detektiert. Darüber hinaus wird erkennbar, dass bei den Verbindungen **31^{LB}** einer der beiden Mesitylreste in seiner Rotation um die B–C-Achse eingeschränkt ist und somit zwei Signalsätze für die *ortho*-Methylgruppen detektiert werden. Verwunderlich indes ist, dass für das zweifache Addukt **32^{IMe}** nur frei rotierende Mesitylgruppen beobachtet werden, was einmal mehr den geringen sterischen Anspruch dieses NHCs demonstriert.

Neben der NMR-Spektroskopie konnten alle vier Verbindungen ebenfalls mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden, wobei die B–H-Streckschwingungen der Verbindungen **31^{LB}** und **32^{IMe}** in einem Bereich von $\tilde{\nu}(\text{B–H}) = 2910$ cm⁻¹ (**31^{Py}**) bis $\tilde{\nu}(\text{B–H}) = 2945$ cm⁻¹ (**32^{IMe}**) liegen.

Die Sterik der eingesetzten Lewis-Base scheint essentiell zu sein. So reagieren die planaren Verbindungen Pyridin und IMe bereitwillig mit **27**, bereits Trimethylphosphan benötigt eine erhöhte Reaktionstemperatur (60 °C). Gemäß Tolman nimmt PMe_3 einen Kegelwinkel von 118° ein und ist damit unter den monodentaten Organophosphanen eines der kleinsten. Bereits Triphenylphosphan zeigt mit einem Kegelwinkel von 145° trotz Erwärmung des Reaktionsgemischs keine Reaktion mit **27**.^[195] Dementsprechend unterliegt auch das sterisch äußerst anspruchsvolle CAAC^{Me} keiner Adduktbildung, obwohl CAACs im Allgemeinen sehr starke Donorliganden darstellen.

Für alle vier Verbindungen war es zudem möglich, die Festkörperstruktur durch Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen (Abbildung 33).

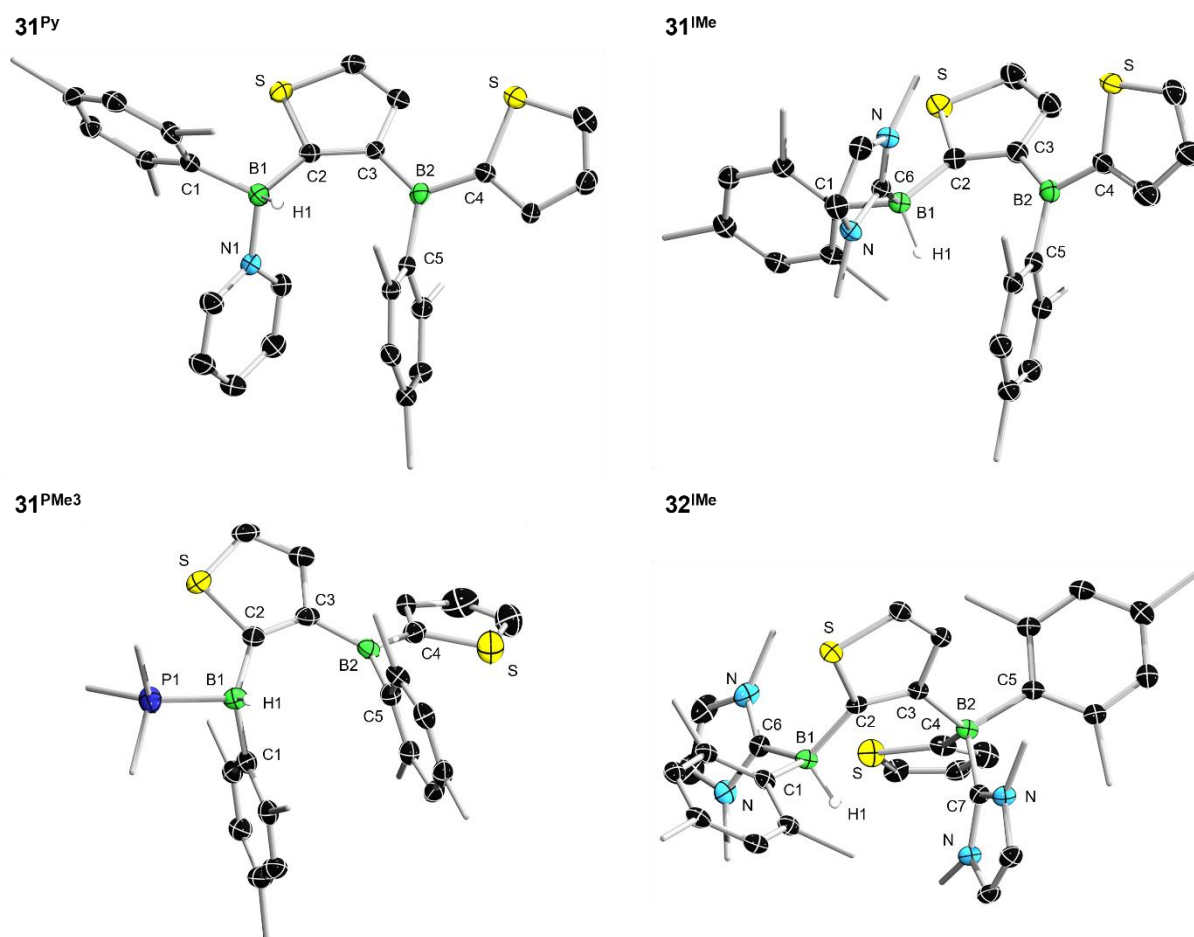


Abbildung 33: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **31^{Py}** (oben links), **31^{PMe₃}** (oben rechts), **31^{IMe}** (unten links) und **32^{IMe}** (unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **31^{Py}**: B1–C2 1.627(6), B1–N1 1.624(6), B2–C3 1.552(6), B1–C2–C3–B2 6.4(7); **31^{PMe₃}**: B1–C2 1.626(10), B1–P1 1.968(8), B2–C3 1.554(10), B1–C2–C3–B2 3.5(12); **31^{IMe}**: B1–C2 1.617(2), B1–C6 1.618(2), B2–C3 1.555(2), B1–C2–C3–B2 2.9(4); **32^{IMe}**: B1–C2 1.624(2), B1–C6 1.630(3), B2–C3 1.665(3), B2–C7 1.658(3), B1–C2–C3–B2 3.6(4).

Zentrales Element aller Strukturen ist die bisborylierte Thienyleinheit. Auffällig beim Übergang von einem dreifach zu einem vierfach koordinierten Borzentrum ist die Aufweitung der B–C-Bindungslänge zwischen Thiophen und Boranfunktion, beide Strukturen der IMe-funktionalisierten Addukte **31**^{IMe} und **32**^{IMe} heben diese Tatsache besonders hervor. So liegt der B1–C2-Abstand von **31**^{IMe} bei 1.617(2) Å und ist damit etwa 6 pm länger als der B2–C3-Abstand von **31**^{IMe} am sp³-hybridisierten Borzentrum mit 1.555(2) Å. Vergleicht man nun den B2–C3-Abstand von **31**^{IMe}, dem trigonal planaren Fall, mit dem B2–C3-Abstand (1.665(3) Å) von **32**^{IMe}, dem tetraedrischen Fall, so fällt auch hier die Aufweitung der entsprechenden Bindung um etwa 11 ppm auf.

In allen vier Strukturen bleibt die Planarität des Thiophens erhalten, die entsprechenden Torsionswinkel B1–C2–C3–B2 liegen zwischen 2.9(4)° (**31**^{IMe}) und 6.4(7)° (**31**^{Py}).

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde die Adduktbildung von Tetraaryldiboranen mit Lewis-Basen bisher nicht nennenswert untersucht, die C–H-Aktivierung durch Bor–Bor-Bindungssysteme ist dagegen hinlänglich bekannt. So kommt es etwa bei der Umsetzung von B₂Cl₂(*t*-Bu)₂ mit 1,3-Di(*tert*-butyl)imidazol-2-yliden (*It*-Bu) nicht etwa zur Ausbildung eines Mono- oder Bisadduktes, sondern es wird die Spaltung der Bor–Bor-Bindung und die C–H-Aktivierung eines *tert*-Butylrestes des NHCs beobachtet.^[196] Ebenso kann die Aktivierung einer aliphatischen C–H-Funktion eines borgebundenen Arylrestes unter Erhalt der B₂-Einheit bei der Reduktion von Carben-stabilisierten sp²-sp³-1,1-Diaryl-2,2-dihalogendiboranen beobachtet werden.^[197]

Bei der Umsetzung von **27** mit einer Lewis-Base führt vermutlich die Koordination eines Donorliganden an eines der Borzentren zur Polarisierung der zentralen B–B-Bindung, deren nukleophiles Ende unter einem B–B-Bindungsbruch in die C–H-Bindung des Thienylrestes inseriert, der an das zeitweise quaternisierte Boratom gebunden ist. Durch eine abschließende Hydridmigration zwischen beiden Borylgruppen wird das entsprechende Produkt **31**^{LB} freigesetzt.

Von in 2- und 3-Position bisborylierten Thiophenderivaten sind nur wenige Vertreter in der Literatur bekannt. Einerseits wurde über Diboronsäurederivate berichtet, bei denen der Thienylring in 2- und 3-Position über jeweils eine B(OH)₂-Funktion verfügt, andererseits sind auch Heteroacensysteme bekannt,^[198] bei denen zwei substituierte Thienyluntereinheiten durch zwei Borylfragmente verbrückt sind, sodass ein zentrales heteroanelliertes 1,4-Diboriran entsteht.^[199] Darüber hinaus sind perborylierte Thiophene als Emissionsmaterialien patentiert.^[200]

In all diesen Fällen erfolgt die Synthese ausgehend von einfachen Boranen, sodass die im Rahmen dieser Arbeit diskutierte, Lewis-Basen induzierte Spaltung der B–B-Bindung des 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4) die erste und einzige Darstellung aus einem Diboran(4) repräsentiert. Im Vergleich zu den bekannten Syntheserouten sind allerdings die Substitutionsmöglichkeiten der erhaltenen Thiophene bislang sehr begrenzt, sodass die beschriebene B₂-Bindungsspaltung derzeit keinen praktikablen Zugang darstellt.

2.3.4 Untersuchung zum reduktiven Verhalten des dargestellten 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiborans(4) **27**

Die Entwicklung der Chemie der Tetraorganyldiborane(4) war von je her auch von der Untersuchung des reduktiven Verhaltens der synthetisierten Diborane(4) geprägt.

Wie in Kapitel 1.2.2 diskutiert, konnte der erste Beweis für eine homodinukleare Mehrfachbindung des Bors ESR-spektroskopisch anhand des Radikalanions von Tetra(neopentyl)diboran(4) erbracht werden.^[75] Gleichzeitig zielte die Synthese des ersten Tetraaryldiborans B₂Mes₃Ph auf dessen anschließende Reduktion zum entsprechenden Dianion mit einer formalen Bindungsordnung von zwei ab.^[26] Während diese Systeme vor allem experimentell die Zugänglichkeit zu homodinuklearen Mehrfachbindungen des Bors unterstreichen sollten, fokussierte sich Yamashita auf Reaktivitätsstudien der reduzierten Tetraarylspezies. So reagiert das Dianion des B₂(*o*-Tol)₄ als Borylanionenäquivalent, zum Beispiel in einer nukleophilen Substitution gegenüber Dichlormethan oder der Aktivierung von elementarem Schwefel (Kapitel 1.2.2).^[79]

Zur Untersuchung von **27** bezüglich seines Redoxverhaltens wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 34).

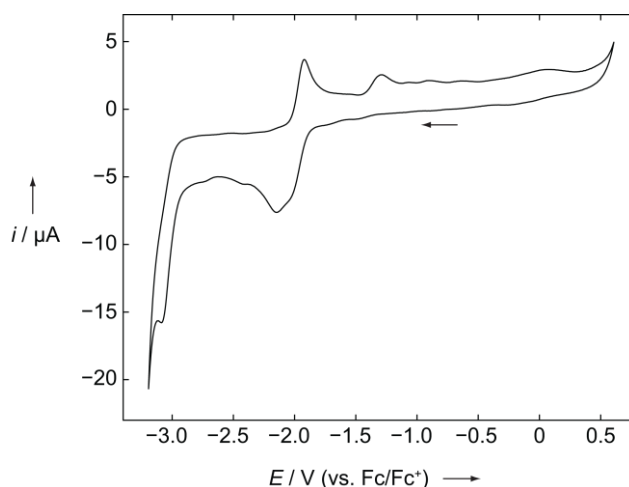
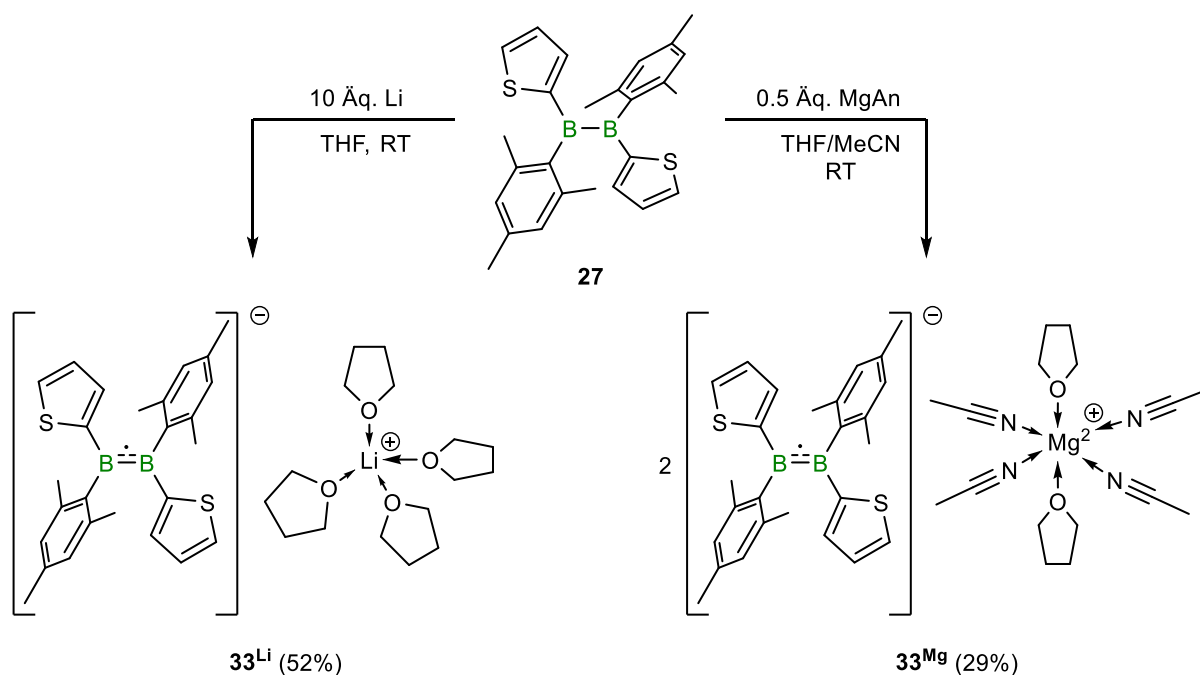


Abbildung 34: Cyclovoltammogramm der Verbindung **27** in Tetrahydrofuran (0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Das Voltammogramm wirft die Frage auf, ob bei $E_{pc} = -2.13$ V eine einziges reversibles Reduktionsereignis beobachtet wird, oder ob es sich um zwei Reduktionswellen bei $E_{pc} = -2.01$ V und -2.13 V handelt, die nicht eindeutig voneinander getrennt vorliegen. Die zugehörige Oxidation ist bei $E_{pa} = -1.91$ V zu erkennen. Denkbar wäre eine erste Reduktion zu einer radikalischen Spezies, auf die dann die Reduktion zum entsprechenden Dianion folgt. Zusätzlich tritt bei $E_{pc} = -3.07$ V eine weitere reversible Reduktionswelle mit einem korrespondierenden Oxidationsereignis bei $E_{pa} = -1.28$ V auf.

Eine erste chemische Reduktion wurde, in Anlehnung an die Arbeit von Yamashita, durch die Umsetzung des Diborans(4) **27** mit elementarem Lithium als Reduktionsmittel angestrebt. Die Reaktionsmischung nahm nach einer kurzen Reaktionszeit (<5 min) in Gegenwart eines Überschusses Lithiumsandes eine tiefgrüne Farbe an, was die Entstehung einer Verbindung mit Mehrfachbindungscharakter nahelegt (Schema 42).



Schema 42: Umsetzung des 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** mit ausgewählten Reduktionsreagenzien (MgAn = Magnesiumanthracen).

Aus der Reaktionslösung konnten, nach Abtrennung des überschüssigen Lithiumsandes und Kristallisation bei -30 °C, dunkelgrüne Kristalle isoliert werden. Eine Analyse mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie schlug fehl, dafür erwies sich die gewonnene Verbindung 33^{Li} als ESR-aktiv, sodass von der Bildung einer radikalischen Spezies ausgegangen werden kann (Abbildung 35, links).

Neben Lithium setzte Yamashita auch Magnesium in Gegenwart katalytischer Mengen Anthracen zur Reduktion ein, allerdings waren im Gegensatz zum Alkalimetall erhöhte Reaktionstemperaturen notwendig. Daran angelehnt wurde auch Verbindung **27** ebenfalls mit einem magnesiumhaltigen Reduktionsmittel, nämlich Magnesiumanthracen umgesetzt. Hier kam es sofort zu einer tiefgrünen Färbung und dem Niederschlag eines voluminösen tiefgrünen Feststoffes. Dieser Feststoff erwies sich als schwer löslich, erst das sehr polare Lösungsmittel Acetonitril erlaubte eine Auflösung des Niederschlags. Auch für die aus dieser Acetonitrillösung isolierten Kristalle der Verbindung **33^{Mg}** konnte kein ¹¹B- und ¹H-NMR-Spektrum, dafür aber ein ESR-Spektrum aufgenommen werden, welches sich von dem Spektrum der Verbindung **33^{Li}** kaum unterscheidet (Abbildung 35, rechts).

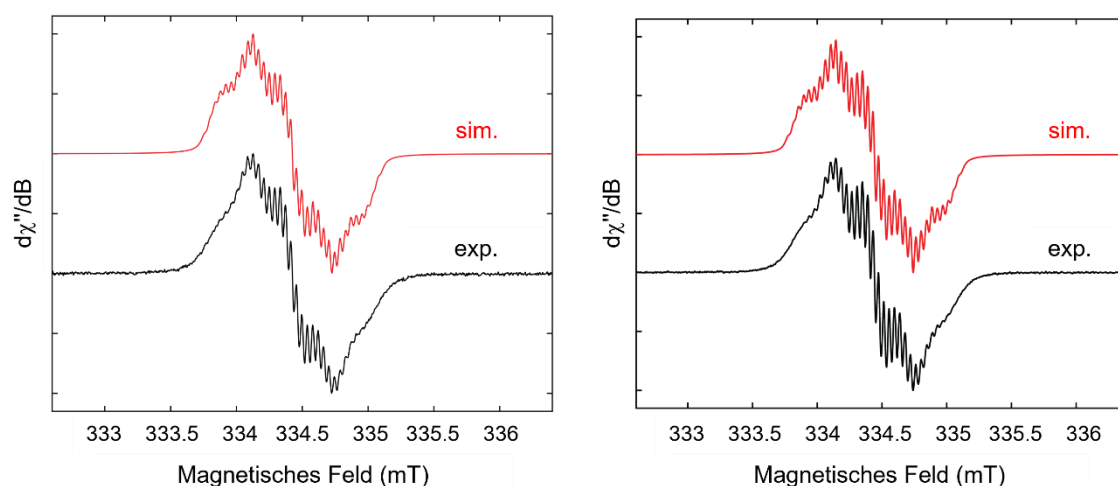


Abbildung 35: Links: Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) *Continuous-Wave* (CW) X-Band ESR-Spektrum der Verbindung **33^{Li}** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die best-fit Parameter betragen: $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A(^{10,11}\text{B}) = 1.2$ MHz, $A(^1\text{H}) = 8.0$ MHz, $A(^1\text{H}) = 4.8$ MHz, $A(^1\text{H}) = 2.1$ MHz. Rechts: Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) *Continuous-Wave* (CW) X-Band ESR-Spektrum der Verbindung **33^{Mg}** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die best-fit Parameter betragen: $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A(^{10,11}\text{B}) = 1.2$ MHz, $A(^1\text{H}) = 8.0$ MHz, $A(^1\text{H}) = 4.8$ MHz, $A(^1\text{H}) = 2.0$ MHz.

In beiden Fällen kommt es also zur Einelektronenreduktion des Diborans **27**. Die ESR-spektroskopischen Daten zeigen in beiden Fällen ein Multiplett bei einem g_{iso} -Wert von $g_{\text{iso}} = 2.003$ mit Hyperfeinkopplungen zu dem Borkern ($A(^{10,11}\text{B}) = 1.2$ MHz), sowie zu allen drei Protonenkernen der Thienylreste ($A(^1\text{H}) = 8.0$ MHz, $A(^1\text{H}) = 4.8$ MHz, $A(^1\text{H}) = 2.1$ MHz, 2.0).

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für Diboran(4)-Radikalanionen bekannt, neben der bereits erwähnten einfach reduzierten Spezies des Tetra(neopentyl)diborans(4) veröffentlichte Power zwei sich in den Gegenion-Komplexen unterscheidende Verbindungen von $[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]^-$. Besonders auffällig ist der Unterschied in den Hyperfeinkopplungen zu den

Borkernen. Für die Verbindungen $\mathbf{33}^M$ wird eine Kopplung der Größe $A(^{10,11}\text{B}) = 1.2 \text{ MHz}$ beobachtet, diese ist annähernd dreißigfach kleiner als die Hyperfeinkopplung in den Radikalanionen $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ ($[\text{18}]\text{Krone-6} = 1,4,7,10,13,16\text{-Hexaoxacyclooctadecan}$) und $[\text{K}(\text{dme})_3][\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ ($\text{dme} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$).^[26] Für das einfach reduzierte Tetra(neopentyl)diboran(4) wird hingegen eine Hyperfeinkopplung ($A(^{10,11}\text{B}) = 2.2 \text{ MHz}$) beobachtet, die in einer vergleichbaren Größenordnung wie die der Verbindungen $\mathbf{33}^M$ liegt.^[75] Der niedrige Wert der beiden synthetisierten Radikalanionen legt den Schluss nahe, dass sich die Spindichte in $\mathbf{33}^M$ im Gegensatz zu $[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]^-$ über weite Teile des Moleküls erstreckt. Die Hyperfeinkopplungen zu den Protonenkernen der Thienylringe unterstreichen diese Vermutung zusätzlich. Die annähernde Übereinstimmung der beiden Spektren von $\mathbf{33}^M$ führt zu der Vermutung, dass sich in beiden Molekülen lediglich die Gegenionen unterscheiden und die Radikalanionen identisch sind. Diese Annahme wird durch die mittels Röntgendiffraktometrie erhaltenen Strukturen im Festkörper bestätigt (Abbildung 36).

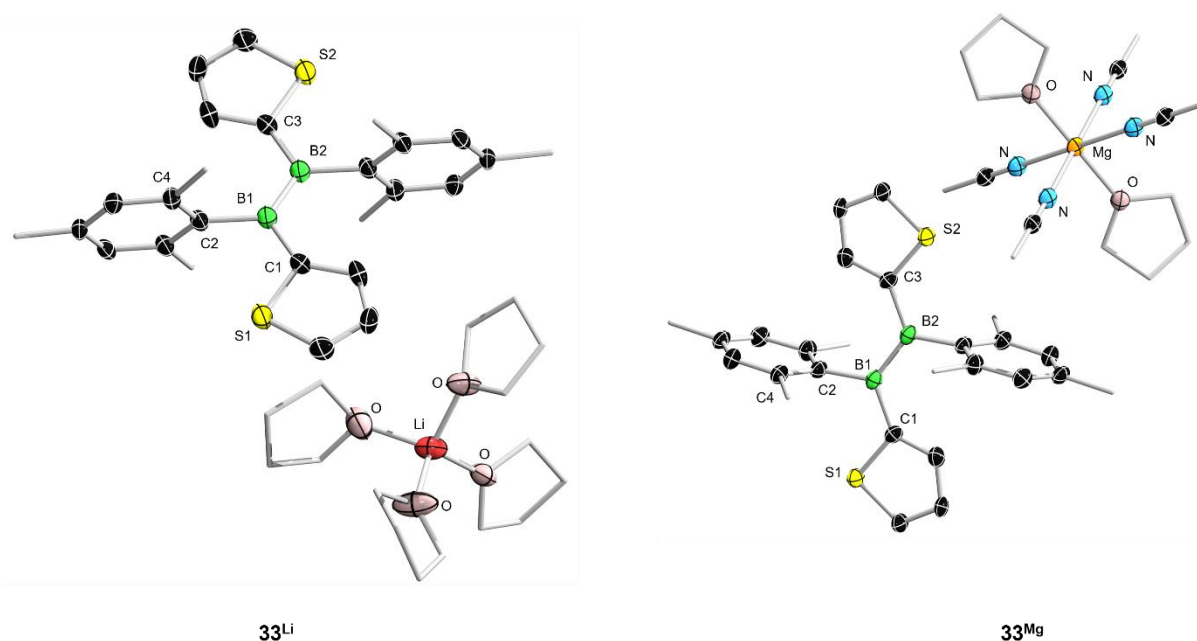


Abbildung 36: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von $\mathbf{33}^{\text{Li}}$ (links) und $\mathbf{33}^{\text{Mg}}$ (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist für $\mathbf{33}^{\text{Mg}}$ nur eines der beiden Radikalanionen abgebildet, zusätzlich sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen und der Methylengruppen der THF-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\mathbf{33}^{\text{Li}}$: B1–B2 1.647(7), B1–C1 1.573(6), B1–C2 1.592(6), C1–B1–B2–C3 180.0(4), B1–B2–C3–S2 176.9(3), C4–C2–B1–B2 100.6(5); $\mathbf{33}^{\text{Mg}}$: B1–B2 1.655(3), B1–C1 1.583(2), B1–C2 1.603(2), C1–B1–B2–C3 180.0(3), B1–B2–C3–S2 178.8(2), C4–C2–B1–B2 90.4(2).

Deutlich ist in beiden Strukturen das gleiche Diboran(4)-Motiv in Gegenwart unterschiedlich komplexierter Kationen erkennbar. Von zentralem Interesse ist die Bor–Bor-Bindungslänge, in der sich die im Vergleich zur neutralen Vorstufe auf 1.5 erhöhte Bindungsordnung widerspiegelt. So werden im Fall von **33^{Li}** (1.647(7) Å) und **33^{Mg}** (1.655(3) Å) im Vergleich zum Edukt **37** (1.703(2) Å) verkürzte Bindungsabstände beobachtet, die mit denen des bekannten Radikalanions $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ (1.649(11) Å) übereinstimmen.^[201] Lohnenswert ist an dieser Stelle ein Blick auf die Bindungslänge der bekannten Diboran(4)-Dianionen $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ (1.636(11) Å) und $[\text{Li}(\text{thf})]_2[\text{B}_2(o\text{-Tol}_4)]$ (1.633(3) Å). Durch eine weitere Einelektronenreduktion wird die Bindungsordnung in solchen Diboran(4)-Dianionen formal auf zwei erhöht. Dies geht allerdings nicht mit einer weiteren Verkürzung der B–B-Bindungslänge einher, da die beiden negativen Ladungen sich in den Dianionen abstoßen.^[26,79]

Die Reduktion führt zur Ausbildung einer partiellen Doppelbindung, sodass keine freie Rotation der zentralen B–B-Bindung gegeben ist und beide Molekülhälften coplanar ausgerichtet sind, wie der zugehörige Torsionswinkel C1–B1–B2–C3 (**33^{Li}**: 180.0(4)°, **33^{Mg}**: 180.0(3)°) andeutet. Diese Beobachtung stimmt ebenfalls mit den literaturbekannten Radikalanionen und Dianionen der Tetraaryldiborane(4) überein.^[26,79,201] Ein weiteres bemerkenswertes Strukturmerkmal stellt die coplanare Ausrichtung beider Thienylringe zur Ebene der trigonal planaren Borzentren dar (B1–B2–C3–S2: **33^{Li}**: 176.9(4)°, **33^{Mg}**: 178.8(3)°). Dadurch entsteht ein planares, vollständig sp²-hybridisiertes System, zu dem die beiden Mesitylreste annähernd orthogonal verdreht sind (C4–C2–B1–B2 **33^{Li}**: 100.6(5)°, **33^{Mg}**: 90.4(2)°). Für das Radikalanion $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ und die Dianionen $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ und $[\text{Li}(\text{thf})]_2[\text{B}_2(o\text{-Tol}_4)]$ liegen die Arylsubstituenten in der Regel außerhalb der trigonal planaren Ebene.^[26,79,201]

Die heteroaromatische Substitution von Liganden an den Boratomen in Diboranen(4) beeinflusst nicht nur die Strukturdaten im Festkörper, sondern auch die Farbigkeit der Moleküle. Während das Radikalanion $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{thf})_2][\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]$ als violetter Feststoff isoliert wurde, wird unabhängig vom Gegenion für die Verbindungen **33^M** eine tiefgrüne Farbe beobachtet.^[201] Die zugehörigen UV-Vis-Spektren weisen jeweils drei lokale Maxima bei annähernd gleichen Wellenlängen (**33^{Li}**: $\lambda_{\text{max}} = 387, 715, 784 \text{ nm}$; **33^{Mg}**: $\lambda_{\text{max}} = 393, 714, 792 \text{ nm}$) auf (Abbildung 37).

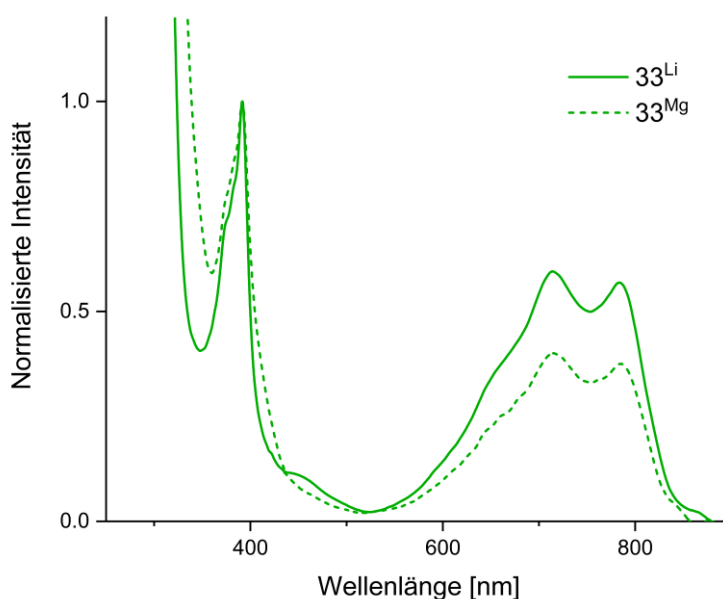


Abbildung 37: UV-Vis-Spektren der Verbindungen 33^{Li} ($\lambda_{\text{max}} = 387, 715, 784 \text{ nm}$) und 33^{Mg} (gestrichelt; $\lambda_{\text{max}} = 393, 714, 792 \text{ nm}$) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.

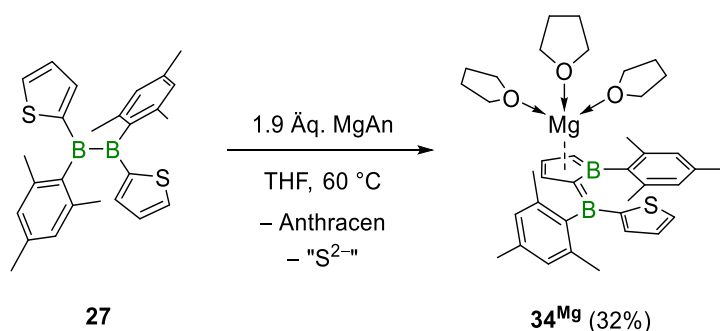
Die ähnlichen Maxima sowie der nahezu identische Verlauf beider Spektren unterstreichen den fehlenden Einfluss der solvensseparierten Gegenionen auf die Absorptionseigenschaften der reduzierten Spezies 33^{R} .

Diese ersten Reduktionsversuche zeigen, dass die Funktionalisierung der B_2 -Einheit mit Heteroaromaten durchaus einen Einfluss auf deren Redoxverhalten ausübt. Während die Synthese der literaturbekannten Radikalanionen nur bei tiefen Temperaturen ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) möglich ist und sonst hauptsächlich die Bildung von Dianionen beobachtet wird,^[26,79,201] kann **27** unter den gewählten Bedingungen ausschließlich zum Radikalanion reduziert werden. Im Gegensatz zu den einfach reduzierten Tetraarylspezies übt der Thienylring nicht nur einen Einfluss auf die Farbigkeit aus, sondern kann im Gegensatz zu den Arylresten in $[\text{B}_2\text{Mes}_3\text{Ph}]^{\cdot-}$ durch seine coplanare Ausrichtung ein hohes Maß an Spindichte aus der B–B-Bindung aufnehmen.^[201]

In weiteren Reduktionsversuchen wurde die Überführung der Verbindung **27** in ein zweifach reduziertes Dianion untersucht. Dabei blieben Versuche mit verschiedenen Reduktionsmitteln, unter anderem Lithium, Natrium, Kalium und KC_8 , bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erfolglos. Erst der Einsatz eines Überschusses an Magnesiumanthracen bei erhöhten Reaktionstemperaturen ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) führte nach ca. zwei Stunden zur Bildung eines neuen Produktes.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnten dunkelrote Kristalle isoliert werden, die lediglich in Tetrahydrofuran löslich waren und ein ^{11}B -NMR-spektroskopisches Signal bei etwa $\delta(^{11}\text{B}) = 34.1$ ppm zeigten. Ein Vergleich mit den Daten des von Yamashita veröffentlichten, dunkelroten Dianions $[\text{Mg}(\text{thf})_3][\text{B}_2(o\text{-Tol})_4]$ mit einer ^{11}B -NMR-spektroskopischen Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 38.0$ ppm legt die Entstehung des Dianions von **27** nahe. Bei einer genauen Betrachtung des ^{11}B -NMR-Spektrums wird allerdings deutlich, dass neben dem Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.1$ ppm auch eine weitere, sehr breite Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 51.8$ ppm detektiert wird, sodass es entweder zu einer Nebenproduktbildung kommt oder das Produkt zwei unterschiedlich substituierte Borylzentren beinhalten muss, und dieses folglich nicht das gewünschte Dianion sein kann.^[79] Mittels Röntgenstrukturanalyse – die erhaltenen Daten werden zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert – konnte letztendlich das Produkt der Reduktion von **27** als der borylierte Borheterocyclus **34**^{Mg} identifiziert werden (Schema 43).

Die Isolierung dieses Heterofulvensystems gelang nur in mäßigen Ausbeuten (32%). Des Weiteren erwies sich die Verbindung als sehr sensitiv, selbst im Festkörper kam es unter Inertgasatmosphäre zur Zersetzung in undefinierte Produkte. Eine derartige Entschwefelung unter reduktiven Bedingungen ist bisher ausgehend von einem Diboran(4) nicht bekannt. Der ablaufende Mechanismus ist ebenfalls unklar.



Schema 43: Reduktive Entschwefelung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) zu **34**^{Mg}.

Wurde die Reaktionslösung vor der Aufarbeitung mit einer wässrigen Kupfer(II)-Lösung versetzt, konnte das Ausfallen eines schwarzen Feststoffes beobachtet werden. Da es sich vermutlich um Kupfer(II)sulfid handelt, ist davon auszugehen, dass im Rahmen der Bildung von **34**^{Mg} eine Reduktion des Schwefelatoms eines Thiophens erfolgt und dieses als Sulfid freigesetzt wird. Wie das zweifach positiv geladene Gegenion Magnesium belegt, wurden zudem beide Borzentren jeweils einfach reduziert.

Das erhaltene Diborifulvensystem ist in der Literatur in dieser Form nicht bekannt, es bietet sich daher ein Vergleich mit reduzierten Borolen und borylierten Cyclopentadieniden an, die jeweils einen strukturellen Aspekt des Systems **34^{Mg}** repräsentieren.

Wie bereits erwähnt, werden ¹¹B-NMR-spektroskopisch zwei in Verschiebung und Signalbreite unterschiedliche Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 34.1$ ppm und $\delta(^{11}\text{B}) = 51.8$ ppm detektiert. Herberich berichtete 1996 über die Deprotonierung von Cyclopentadienyl(dialkyl)boranen. Dabei dehnt sich das entstehende 6- π -Elektronensystem des Cyclopentadienids auf das Borylfragment aus, sodass als Grenzstruktur ein Heterofulven **I^R** postuliert werden kann, dessen zugehörige ¹¹B-NMR-spektroskopische Verschiebung bei $\delta(^{11}\text{B}) = 45.0$ ppm liegt (Abbildung 38).^[202]

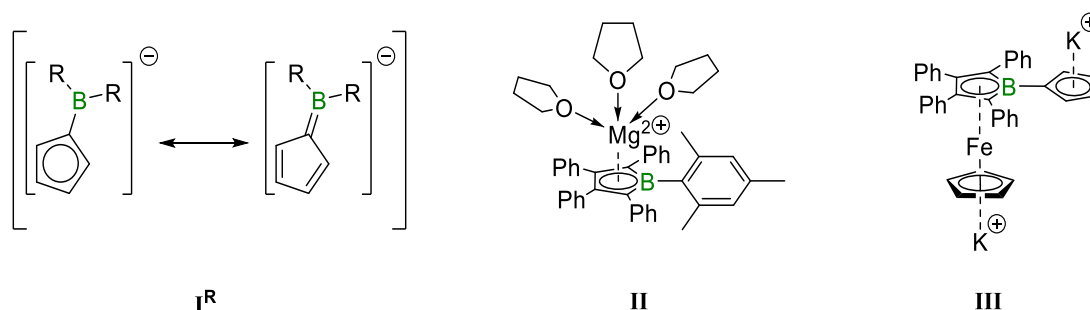


Abbildung 38: Lewisformeln der strukturell ähnlichen Vergleichsverbindungen **I^R**, **II** und **III** (R = Me, *i*Pr).

Ein strukturell ähnliches Borol wurde von Dr. Johannes Wahler im Rahmen seiner Dissertation durch die Reduktion von 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol mit Magnesium zum entsprechenden Dianion **II** umgesetzt, mit einer zugehörigen ¹¹B-NMR-spektroskopischen Resonanz bei $\delta(^{11}\text{B}) = 28.3$ ppm (Abbildung 38).^[203] Damit sind beide detektierten ¹¹B-NMR-spektroskopischen Signale nicht deckungsgleich mit denen vergleichbarer Verbindungen, werden aber doch annähernd in einer ähnlichen Region detektiert, sodass das stärker ins Tieffeld verschobene Signal ($\delta(^{11}\text{B}) = 51.8$ ppm) dem exocyclischen Borylfragment und das stärker ins Hochfeld verschobene Signal ($\delta(^{11}\text{B}) = 34.1$ ppm) dem endocyclischen Boratom zugeordnet werden kann.

Ein Vergleich der röntgendiffraktometrischen Daten zeigt zudem Ähnlichkeiten und Differenzen der Bindungsparameter von **34^{Mg}** mit den genannten Vergleichsverbindungen (Abbildung 39). Die Bindungslängen bewegen sich allgemein in einem für Boroldianionen typischen Bereich. Die exocyclische B1–C5-Bindung zum Mesitylrest ist nahezu identisch (**34^{Mg}**: 1.601(9) Å; **II**: 1.598(9) Å),^[203] besonders auffällig hingegen sind die beiden

endocyclischen Bindungen des Boratoms zu den Kohlenstoffatomen. Für das zweifach reduzierte Borol **II** ist kein Unterschied erkennbar (B1–C1: 1.533(2) Å, B1–C4: 1.535(2) Å). Beide liegen im Bereich einer partiellen Doppelbindung.^[203] Für **34^{Mg}** wird jedoch ein deutlicher Unterschied beider Bindungen beobachtet. Während die B1–C1-Bindung (1.520(9) Å) ebenfalls partiellen Doppelbindungscharakter aufweist, liegt die B1–C4-Bindung (1.588(9) Å) klar als Einfachbindung vor. Aufgrund dieser Varianz der Bindungslängen könnte eine Beschreibung als Bisboratafulven zutreffender sein denn als boryliertes Boroldianion.

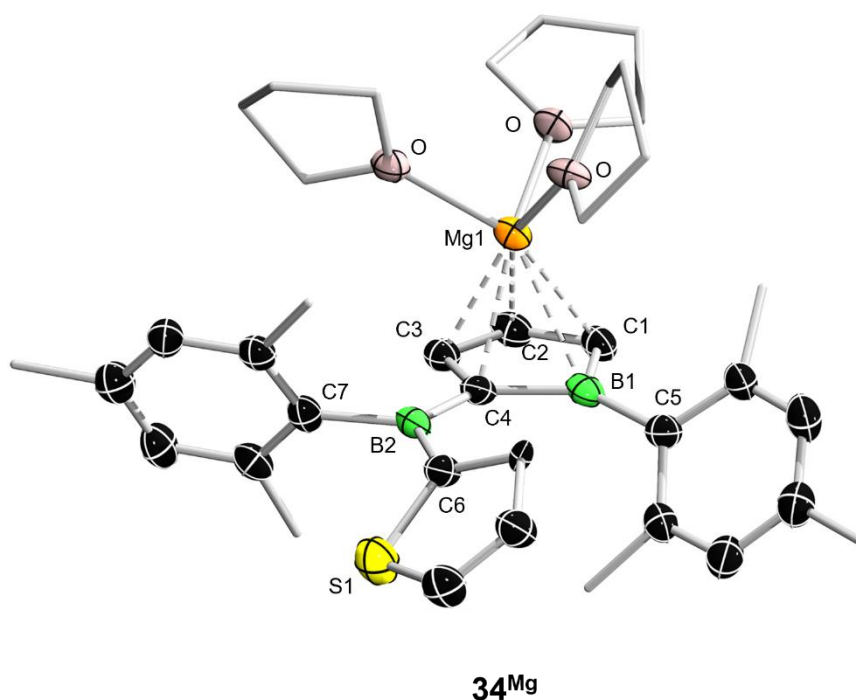


Abbildung 39: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **34^{Mg}**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen und der Methylengruppen der THF-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **34^{Mg}**: B1–C1 1.520(9), B1–C4 1.588(9), B1–C5 1.601(9), B2–C4 1.498(9), B2–C6 1.580(9), B2–C7 1.608(9), C1–C2 1.442(9), C2–C3 1.398(9), C3–C4 1.478(9), B1–C1–C2–C3 6.0(7), B2–C4–C3–C2 178.7(5), C4–B2–C6–S1 139.3(5).

Unterstützt wird diese Annahme durch den Atomabstand des exocyclischen Boratoms B2 zum Kohlenstoffatom C4 im Ring. Mit einem Wert von 1.498(9) Å für **34^{Mg}** und 1.508(4) Å für **I^{Me}** sind beide annähernd identisch und gegenüber einer B–C-Einfachbindung verkürzt.^[202] Es kommt also zu einem Übertrag von π -Elektronendichte aus dem Ring auf das exocyclische Borylfragment.

Das Bisboratafulven **34^{Mg}** weist sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine rote Farbe auf und zeigt ein Absorptionsmaximum im UV-Vis-Spektrum bei $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ (Abbildung 40).

Die von Herberich isolierten, borylierten Cyclopentadienide waren allesamt farblos,^[202] das zweifach reduzierte Borol **II** ist hingegen orange und damit wie andere Boroldianionen auch farbig.^[203,204] Daraus lässt sich folgern, dass die Farbigkeit und als Konsequenz auch die Grenzorbinaleübergänge der Verbindung **34^{Mg}** denen der Boroldianionen sehr ähnlich sein könnten und nur geringfügig durch die exocyclische Borylierung beeinflusst werden.

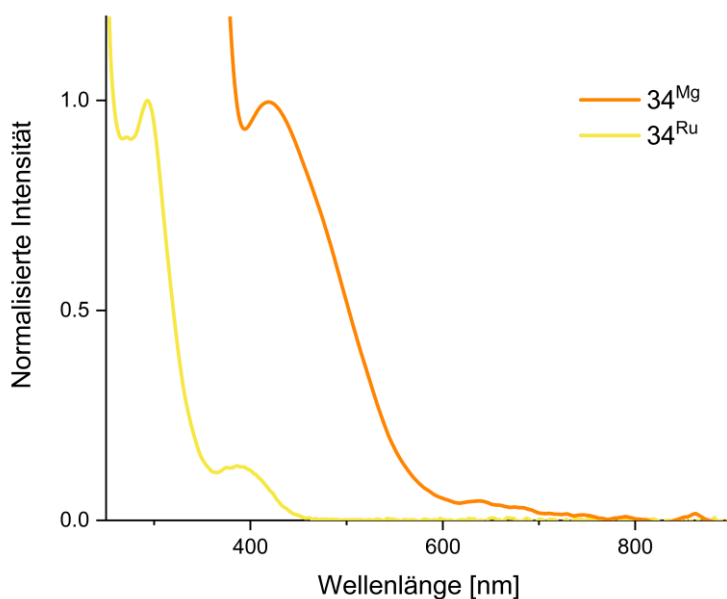
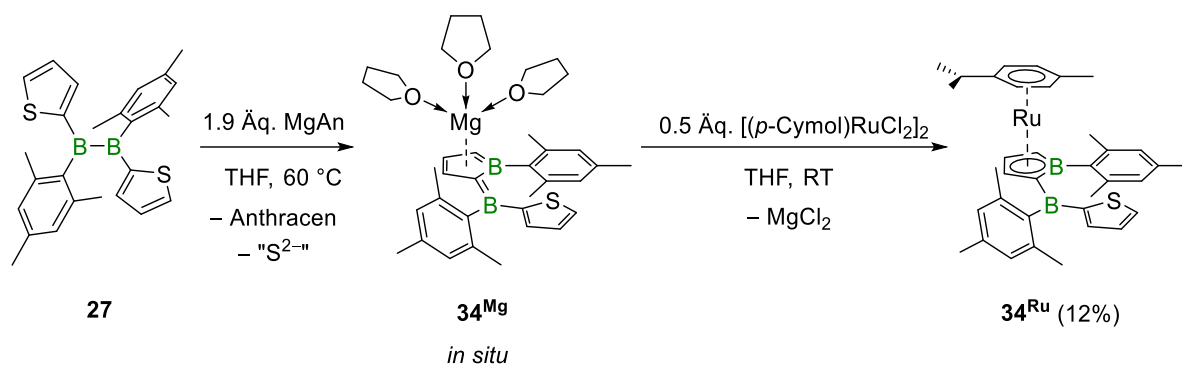


Abbildung 40: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **34^{Mg}** ($\lambda_{\max} = 420$ nm) und **34^{Ru}** ($\lambda_{\max} = 292, 387$ nm) in Tetrahydrofuran (**34^{Mg}**) bzw. Pentan (**34^{Ru}**) bei Raumtemperatur.

Durch die kontinuierliche sp^2 -Hybridisierung kann das Bisboratafulven auch als $6-\pi$ -Elektronensystem betrachtet werden. Herberich konnte bereits erste Indizien sammeln, dass Borole sich auch als cyclische π -Liganden einsetzen lassen,^[205] und Braunschweig verwendete 2012 zur Synthese eines gemischten Sandwichkomplexes ein Boroldianion. 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol wurde mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit zum entsprechenden Dianion reduziert. Dabei kommt es zu einer Verdrängung des borgebundenen Cyclopentadienylringes durch das Boroldianion selbst, welches dann in einer η^5 -Koordination vorliegt (Abbildung 38).^[206]

Während es sich bei letzterem um einen doppelt anionischen Komplex handelt, konnte durch die Umsetzung des Bisboratafulvens **34^{Mg}** mit dem Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (Cymol = 1-Methyl-4-*isopropyl*benzol) unter Eliminierung von Magnesiumchlorid ein neutraler gemischter Sandwichkomplex des Rutheniums dargestellt werden (Schema 44).



Schema 44: Reduktive Entschwefelung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) und anschließende Aufdeckung des Produktes **34^{Mg}** auf Ruthenium (Cymol = 1-Methyl-4-isopropylbenzol).

Der isolierte Komplex **34^{Ru}** weist für das endocyclische Boratom eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 22.0$ ppm auf, für das exocyclische eine ¹¹B-NMR-spektroskopische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 65.8$ ppm. Die elektronische Entschirmung des letzteren Boratoms kann durch die Koordination an das Übergangsmetallfragment erklärt werden. Die sechs π -Elektronen werden für die Bindung zum Metallzentrum benötigt, sodass es zu einer Verschiebung von Elektronendichte innerhalb des π -Systems kommt, weg von einem Heterofulven hin zu einer borylierten Borolstruktur. Dadurch nimmt der partielle Doppelbindungscharakter der exocyclischen B–C-Bindung ab. Gleichzeitig erfährt das endocyclische Boratom eine signifikante Hochfeldverschiebung um annähernd 10 ppm, die ebenfalls durch die Komplexbildung erklärt werden kann und in guter Übereinstimmung mit der Literatur steht. Auch in **III** wird das ¹¹B-NMR-spektroskopische Signal etwa 10 ppm weiter im Hochfeld beobachtet, verglichen mit einer isolierten Boroldianionspezies.^[206]

Diese Beobachtungen werden auch im Rahmen der Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 41). Der verringerte Doppelbindungscharakter der Bindung des exocyclischen Boratoms zum Ring wird durch eine Aufweitung der Bindungslänge bestätigt (**34^{Mg}**: 1.498(9) Å; **34^{Ru}**: 1.545(5) Å). Gleichzeitig verringert sich die Bindungslängenalternanz innerhalb des Ringes geringfügig. So liegen die drei Kohlenstoffbindungen (C1–C2: 1.421(4) Å, C2–C3: 1.415(4) Å, C3–C4: 1.456(4) Å) etwas näher beieinander verglichen mit den Bindungslängen des Rings in **34^{Mg}** (C1–C2: 1.442(9) Å, C2–C3: 1.398(9) Å, C3–C4: 1.478(9) Å). Diese Angleichung gilt auch für beide endocyclischen Bor–Kohlenstoffbindungen, sodass die B–C-Bindungen sich in **34^{Ru}** aneinander annähern (B1–C1: 1.544(5) Å, B1–C4: 1.576(4) Å; **34^{Mg}**: B1–C1: 1.520(9) Å, B1–C4: 1.576(4) Å).

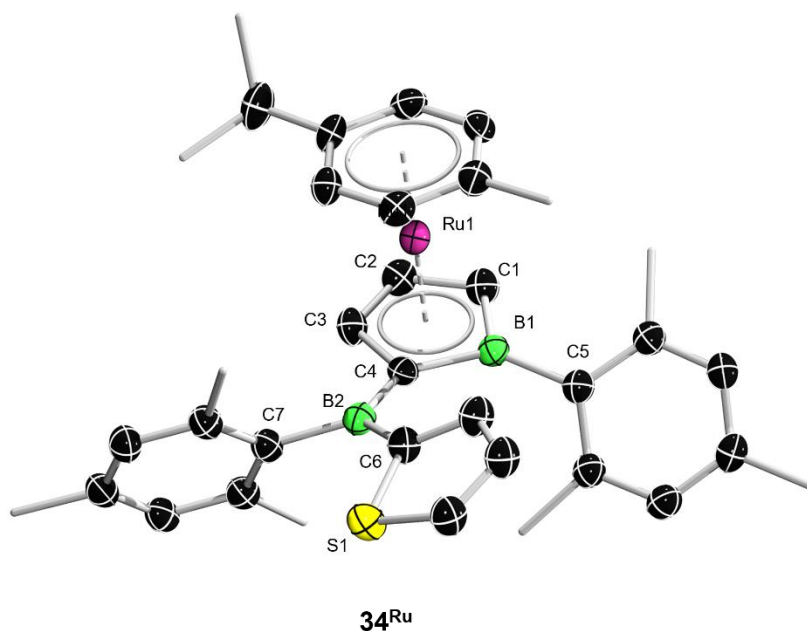


Abbildung 41: Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **34^{Ru}**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **34^{Ru}**: B1–C1 1.544(5), B1–C4 1.576(4), B1–C5 1.599(4), B2–C4 1.545(5), B2–C6 1.590(5), B2–C7 1.597(5), C1–C2 1.421(4), C2–C3 1.415(4), C3–C4 1.456(4), B1–C1–C2–C3 3.3(4), B2–C4–C3–C2 173.0(3), C4–B2–C6–S1 160.4(2).

Dass die fulvenartige Struktur weiterhin Anteile an der Elektronenverteilung im Ring von **34^{Ru}** hat, wird bei einem Vergleich mit den Bindungsparametern des gemischten Sandwichkomplexes **III** deutlich. Die beiden endocyclischen B–C-Bindungen weisen in diesem annähernd die gleichen Bindungslängen auf (B1–C1: 1.537(4) Å, B1–C4: 1.553(4) Å), sodass in **34^{Ru}** weiterhin eine Abweichung von der idealen, cyclischen Verteilung der π -Elektronendichte im Sinne eines reinen Boroldianions existiert.^[206] Die Unterschiede der Elektronenverteilung zwischen **34^{Mg}** und **34^{Ru}** spiegeln sich auch in der Planarität des Ringes wider. Einerseits verringert sich der Torsionswinkel B1–C1–C2–C3, der angibt wie weit das endocyclische Boratom aus der Ringebene dreht, von 6.0(7)° (**34^{Mg}**) auf 3.3(4) (**34^{Ru}**), andererseits nimmt die Abweichung von 180° des Torsionswinkels B2–C4–C3–C2, der die Verdrehung des exocyclischen Boratoms zur Ringebene angibt, von 178.7(5)° (**34^{Mg}**) auf 173.0(3)° (**34^{Ru}**) deutlich zu, dem verringertem Doppelbindungscharakter der zugehörigen B–C-Bindung entsprechend. So belegen auch diese Winkel, dass in **34^{Mg}** die Beschreibung als Heterofulven durchaus angebracht ist, wohingegen in **34^{Ru}** sich diese etwas zugunsten eines borylierten Borols verschiebt.

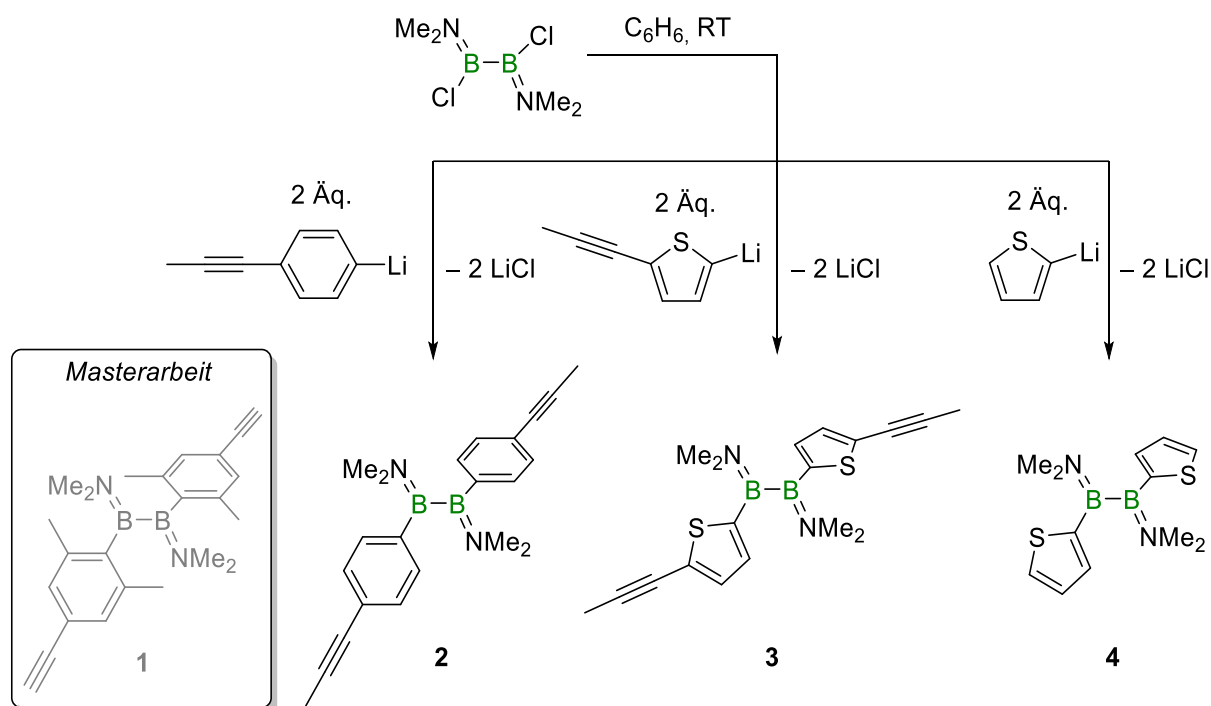
Die Koordination des Bisboratafulvens an das Rutheniumfragment sorgt zusätzlich für ein verändertes UV-Vis-Spektrum (Abbildung 40). Verbindung **34^{Ru}** erweist sich als dunkelgelb und es werden zwei Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 292 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$ detektiert.

Diese Reduktion des Diborans(4) **27** bei erhöhten Temperaturen zeigt, welchen Einfluss die Substitution von Arylresten durch Heteroarylfragmente, in diesem Fall Thiophene, auf die beobachtete Reaktivität hat. Eine bisher für Diboran(4)-Systeme nicht beobachtete reduktive Entschwefelung führt zu einem bisher unbekanntem Strukturmotiv, das als Grenzfall zwischen einem Bisboratafulven und einem α -Borylboroldianion betrachtet werden kann. Darüber hinaus äußerte sich die partielle Substitution von Arylresten durch Heteroarylfunktionen in Tetraaryldiboranen(4) in einer veränderten Reaktivität gegenüber niedermolekularen Verbindungen und führte zu einer für solche Systeme bisher nicht bekannten C–H-Aktivierung am Heteroaromaten.

Unter diesem Eindruck bietet es sich für zukünftige Studien an, die Zahl und Natur der Heteroaromaten weiter zu variieren. Dadurch könnten weitere, bisher nicht relevante Reaktionspfade aufgedeckt und neuartige Struktur motive realisiert werden.

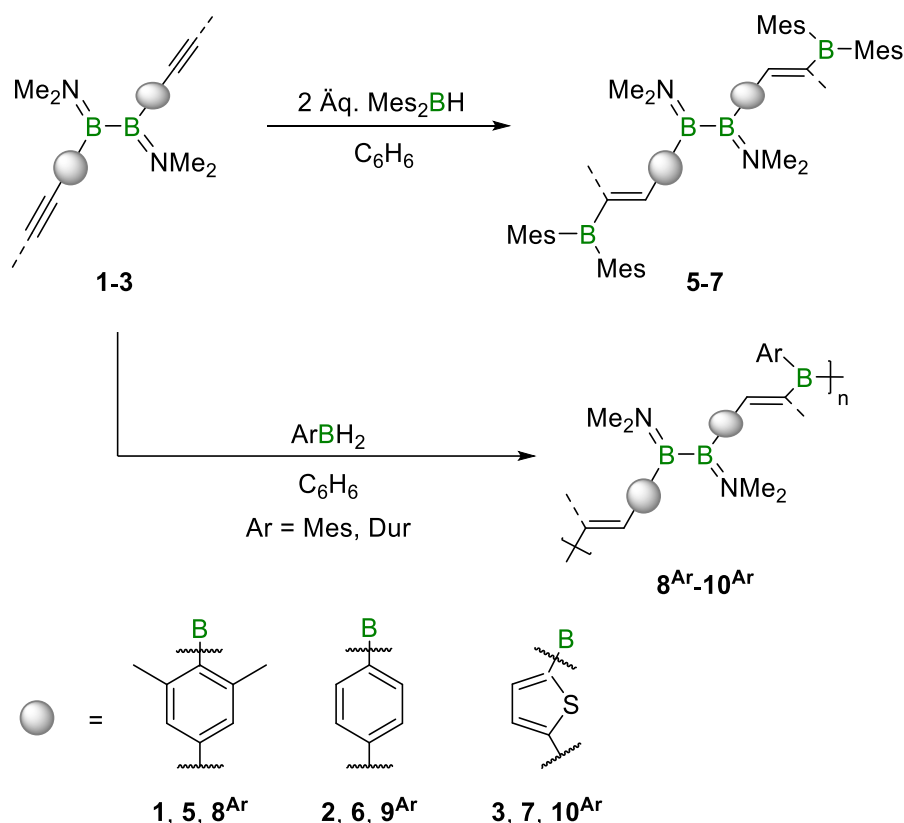
III. Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese Alkynyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4) und deren Oligomerisierung. Aufbauend auf der Synthese von **1** aus der vorangegangenen Masterarbeit^[1] wurden zunächst die entsprechenden Diborane(4) **2** und **3** sowie das unsubstituierte Diheteroaryldiboran(4) **4** durch Salzmetathese dargestellt (Schema 45). Während sich das Diboran **1** durch eine ausgeprägte Oxidations- und Hydrolysestabilität auszeichnet, genügt die geringe sterische Abschirmung der Organylsubstituenten in **2**, **3** und **4** nicht, um eine Handhabung unter Raumluft zu gewährleisten. In den beiden Heteroarylvertretern **3** und **4** sind die Thienylringe coplanar zu der Ebene der trigonal planaren Borzentren orientiert.



Schema 45: Synthese der Alkynyl-funktionalisierten Di(hetero)aryldiborane(4) **2** und **3** sowie des Diheteroaryldiborans(4) **4**.

Um vor der angestrebten Polymerisation niedermolekulare Modellverbindungen als Vergleichssysteme zu erhalten, wurden **1–3** mit zwei Äquivalenten der monofunktionellen Hydroborierungsspezies Dimesitylboran (Mes₂BH) zur Reaktion gebracht (Schema 46, oben). Anschließend wurden die Monomerbausteine **1–3** in Vorversuchen mit verschiedenen Hydroborierungsmitteln umgesetzt, wobei sich Arylborane wie Mesitylboran (MesBH₂) und Durylboran (DurBH₂) als geeignete Verknüpfungsreagenzien erwiesen.



Schema 46: Darstellung der Modellverbindungen **5–7** und der Oligomere **8^{Ar}–10^{Ar}** (Ar = Mes, Dur) via Hydroborierung.

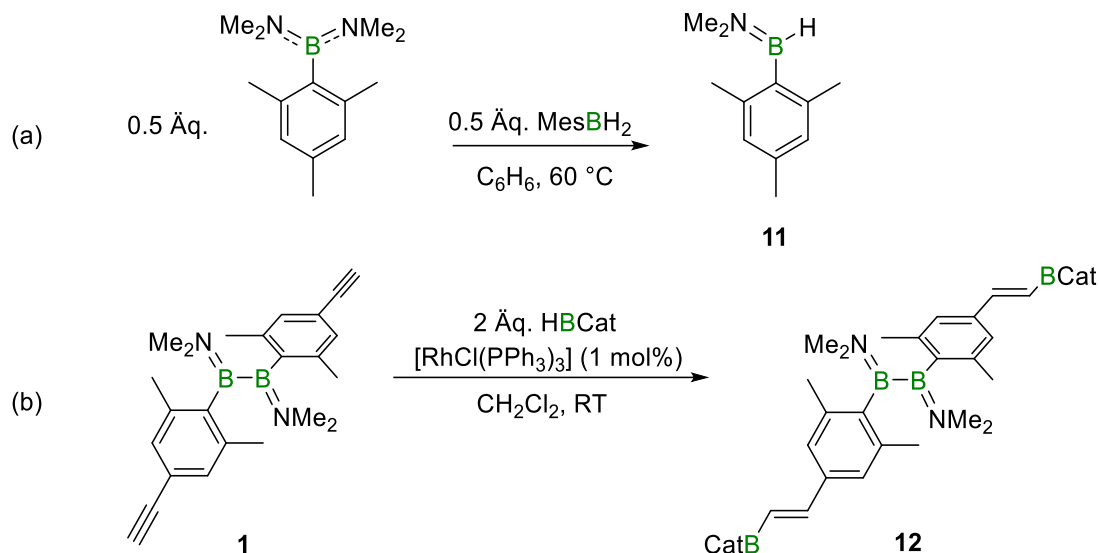
Im Gegensatz zur Synthese von **5** fanden die Hydroborierungsreaktionen zu **6** und **7** nur bei deutlich erhöhten Temperaturen statt. Dies wird auf die leichtere Zugänglichkeit des terminalen Alkins in **1** verglichen mit den internen Alkinen in **2** und **3** zurückgeführt.

Die Oligomerisierung aller drei Monomere **1–3** lief hingegen in Gegenwart von Mesityl- bzw. Durylboran bei Raumtemperatur ab, allerdings wurde für die Umsetzungen von **2** und **3** auch das Auftreten einer Nebenreaktion beobachtet. Die auftretenden Nebenprodukte konnten abgetrennt werden, sodass die Oligomerisierungsprodukte **8^{Ar}**, **9^{Ar}** und **10^{Ar}** (Ar = Mes, Dur) isoliert wurden (Schema 46, unten).

Durch IR- und Raman-spektroskopische Messungen konnte die Umwandlung der Dreifachbindungen aus **1–3** in Doppelbindungen in **8^{Ar}–10^{Ar}** verifiziert werden. Zudem weisen auch die Modellverbindungen **5–7** sehr ähnliche C=C-Schwingungsfrequenzen auf.

Die Analyse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigte, dass für die Systeme **8^{Mes}** (zahlenmittlere Kettenlänge $DP_n = 10$) und **8^{Dur}** ($DP_n = 9$) eine deutlich homogenere Molmassenverteilung und damit einhergehend eine längere Verkettung erzielt wurde als für die Systeme **9^{Mes}** ($DP_n = 2$), **9^{Dur}** ($DP_n = 2$), **10^{Mes}** ($DP_n = 3$) und **10^{Dur}** ($DP_n = 1$). Als Ursache werden auftretende Nebenreaktionen angenommen, die für eine frühe Termination sorgen.

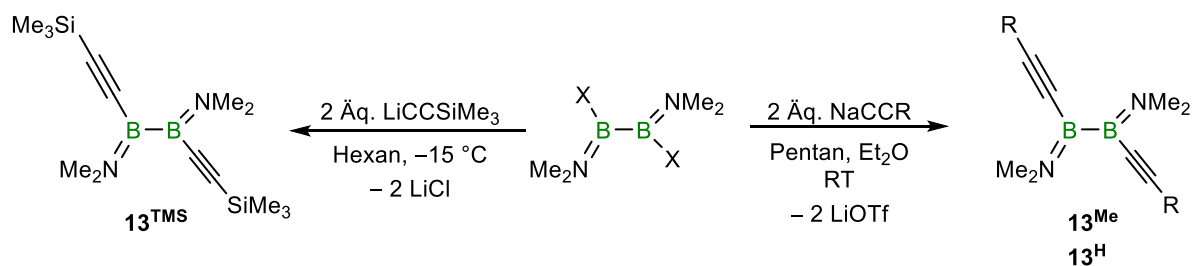
Deshalb wurde am Beispiel der Umsetzung mit Mesitylboran die Natur der Nebenreaktion aufgeklärt, das dabei entstehende Nebenprodukt **11** isoliert und daraufhin, unter Berücksichtigung der aufgeklärten σ -Bindungsmetathese, gezielt dargestellt. (Schema 47a).



Schema 47: a) Gezielte Synthese des Nebenprodukts **11**; b) Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierung von **1** mit Catecholboran (HBCat, Cat = Catechol).

Mit dem Wissen über die Nebenreaktion wurde zunächst anhand einer Modellhydroborierung der Einsatz eines Katalysators zur Unterdrückung der σ -Bindungsmetathese untersucht. Dabei konnte in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators **1** erfolgreich mit Catecholboran an den Alkinfunktionen hydroboriert werden (Schema 47b), anstatt wie unkatalysiert zu Dimethylaminocatecholboran zu reagieren. Wurde allerdings dieses Katalysekonzept auf die Oligomerisierungen von **2** und **3** übertragen, konnten dennoch weder die Unterdrückung der Nebenreaktion noch eine erhöhte Verkettung beobachtet werden.

Kapitel 2 dieser Dissertation fokussiert sich auf die Synthese und Reaktivität von 1,2-Dialkinyldiboranen(4). Auf unterschiedlichen Salzmetatheserouten wurden die drei Vertreter **13^{TMS}**, **13^{Me}** und **13^H** dargestellt und vollständig charakterisiert (Schema 48).

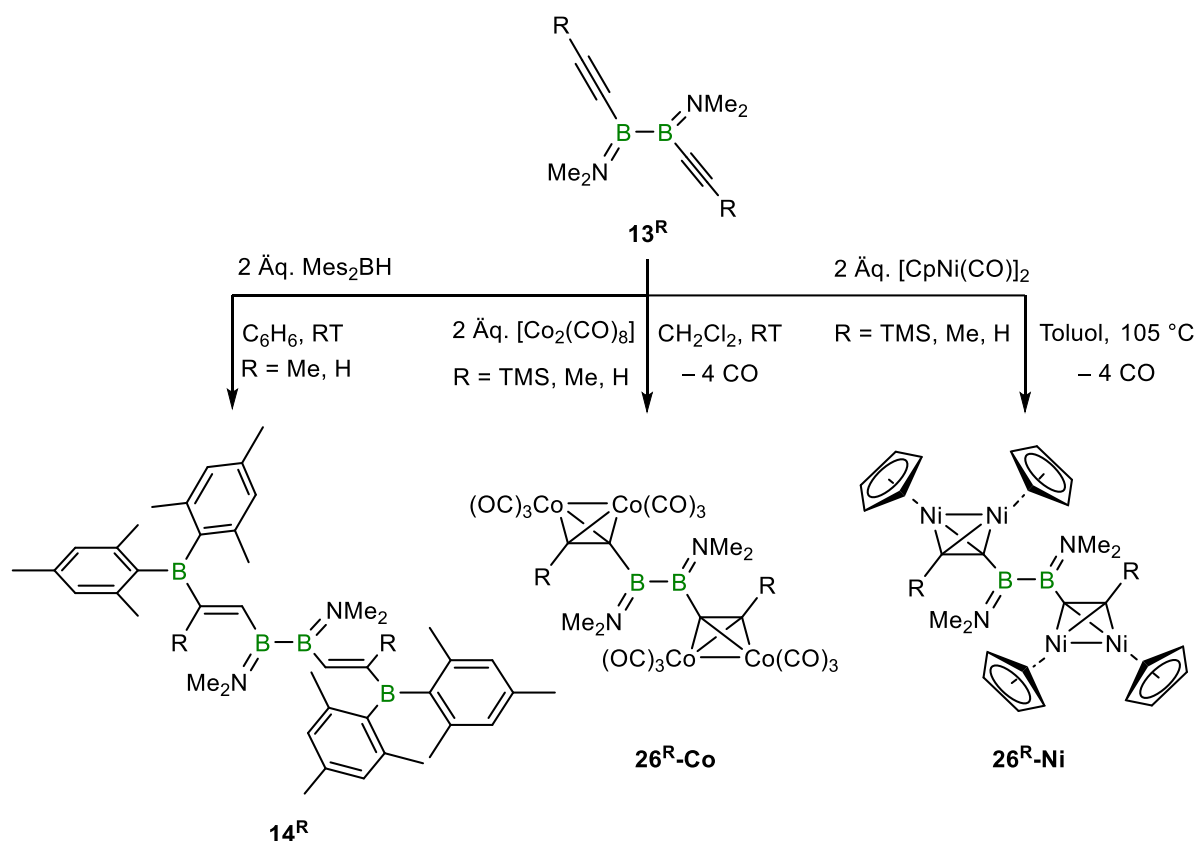


Schema 48: Synthese der 1,2-Dialkinyldiborane(4) **13^{TMS}**, **13^{Me}** und **13^H**.

Wie quantenchemische Rechnungen von Dr. Felipe Fantuzzi zeigen, sind die Grenzorbitale über weite Teile der Moleküle verteilt, sodass sowohl die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung als auch die Bor–Bor-Einfachbindung als reaktive Stellen von 13^R betrachtet werden können. Zur Untersuchung der Reaktivität beider funktioneller Gruppen wurden 13^R mit einer Vielzahl an Reagenzien umgesetzt, bei der beide Funktionalitäten teilweise in Konkurrenz zueinander stehen.

Es werden vor allem drei unterschiedliche Gruppen an Reaktivitäten beobachtet: a) Reaktionen, bei denen ausschließlich die B_2 -Einheit reagiert; b) Reaktionen, bei denen ausschließlich die Alkinylfunktion reagiert und c) Reaktionen, an denen beide funktionellen Gruppen beteiligt sind.

Die Addition des Hydroborierungsreagenzes Dimesitylboran erfolgte unter milden Bedingungen ausschließlich an die Alkineinheit, sodass es zur Bildung der 1,2-Dialkenyldiborane(4) 14^R ($R = Me, H$) kam (Schema 49, links). Sowohl ^{11}B -NMR-, 1H -NMR-, als auch IR-spektroskopisch ist die verringerte Bindungsordnung der hydroborierten Kohlenstoffbindung erkennbar.

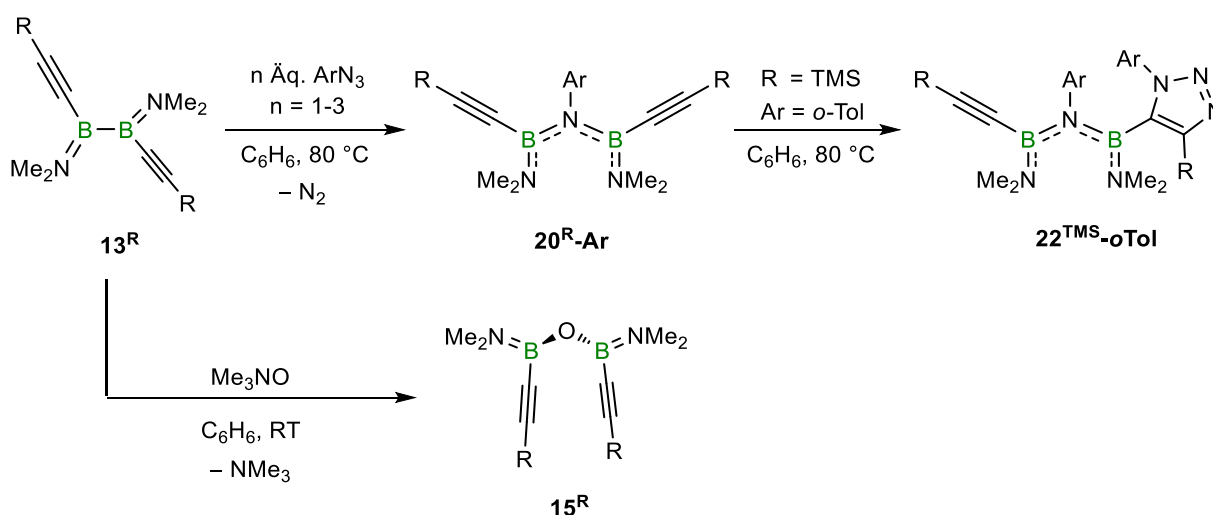


Schema 49: Umsetzung der Dialkynyldiborane(4) 13^R mit Dimesitylboran ($R = Me, H$), Dicobaltoctacarbonyl und Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer ($R = \text{TMS, Me, H}$).

Auch die Aktivierung der Dreifachbindung in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen gelang unter Retention der B₂-Einheit. Die Umsetzung der Diborane(4) **13^R** mit Dicobaltoctacarbonyl und Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer führte unter Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid zur Ausbildung der metallahedransubstituierten Diboran(4)-Systeme **26^R-M** (R = SiMe₃, Me, H; M = Co, Ni), den ersten ihrer Art. Während die Reaktion gegenüber dem Cobaltreagenz bei Raumtemperatur ablief (Schema 49, mittig), war für die Umsetzung mit dem Nickelvertreter eine deutlich erhöhte Temperatur notwendig (Schema 49, rechts).

Dagegen führte der Einsatz von Stickstoffoxiden unter einer Deoxygenierung des Reagenzes zu einer Insertion des Sauerstoffatoms in die Bor–Bor-Einfachbindung. Die unter milden Bedingungen erhaltenen Bisborylether **15^R** wurden dabei erstmals ausgehend von einem Diboran(4) dargestellt (Schema 50, unten).

Gegenüber diversen Arylaziden wurde ebenfalls die Insertion des *in situ* generierten Nitrens in die B₂-Einheit beobachtet. Es wurden sowohl die Elektronik ($\pm I$, $\pm M$) der verwendeten Arylazide als auch die Sterik variiert, in allen Fällen kam es zur Ausbildung der entsprechenden Insertionsprodukte **20^R-Ar** (R = SiMe₃, Me, H; Ar = Ph, 4-(CN)Ph, 4-(OMe)Ph, 4-(CF₃)Ph, *p*-Tol, *o*-Tol). Einzig bei einem Überschuss an *ortho*-Tolylazid kam es bei der Reaktion gegenüber **13^{TMS}** nach der Insertion zu einer konsekutiven [3+2]-Cycloaddition des Azids mit einer der Dreifachbindungen, sodass röntgendiffraktometrisch das unsymmetrische Produkt **22^{TMS}-oTol** beobachtet wurde (Schema 50, oben).



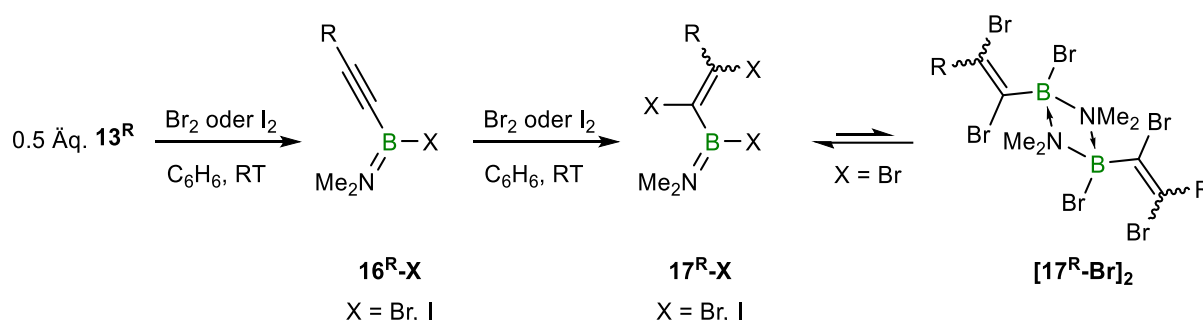
Schema 50: Reaktionen der Dialkynyldiborane(4) **13^R** (R = TMS, Me, H) gegenüber unterschiedlichen Aziden (Ar = Ph, *p*-Tol, 4-(CN)Ph, 4-(OMe)Ph, 4-(CF₃)Ph, *o*-Tol) und Trimethylamin-*N*-oxid.

Eine Isolierung dieses Produktes oder die Übertragung der beobachteten Reaktivität auf die anderen Umsetzungen gelang indes nicht. Es zeigt sich, dass Arylazide bevorzugt in Form ihrer

Nitrene an der B₂-Einheit und nicht als 1,3-Dipolarophil an der Alkinfunktion reagieren, selbst wenn unterschiedliche Cu(I)-Spezies in katalytischen Mengen zur Reaktionsmischung gegeben werden.

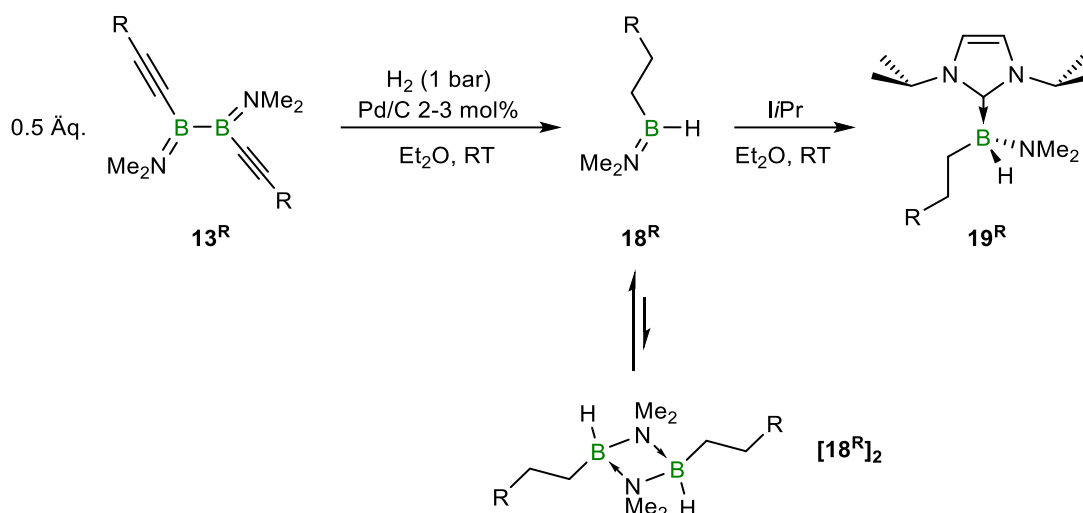
Auffällig ist die unterschiedliche räumliche Orientierung der Insertionsprodukte, die vom sterischen Anspruch des insertierenden Reagenzes abhängt. Während das Sauerstoffatom in **15^R** nahezu keinen Raumanpruch ausübt, führt der Arylrest des Azides in **20^{R-Ar}** dazu, dass die Dimethylaminogruppen quasiparallel angeordnet sind.

Die Umsetzung von **13^R** mit Halogenen (Br₂, I₂) induzierte zunächst die oxidative Spaltung der B–B-Einfachbindung zu den Alkynyl(amino)halogenboranen **16^{R-X}** (R = Me, H; X = Br, I). Liegt mehr als ein Äquivalent an Halogen vor, folgte dieser Reaktion eine 1,2-Addition des jeweiligen Halogens an die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung unter Ausbildung der Amino(dihalogenvinyl)halogenborane **17^{R-X}** (Schema 51). Während für die Iodvertreter **17^{R-I}** keine Dimerisierung beobachtet wurde, liegen **17^{R-Br}** in Lösung als Monomer-Dimer-Gemisch vor (Monomer-Dimer-Verhältnis: **17^{Me-Br}**:**[17^{Me-Br}]₂** 95:5; **17^{H-Br}**:**[17^{H-Br}]₂** 75:25).



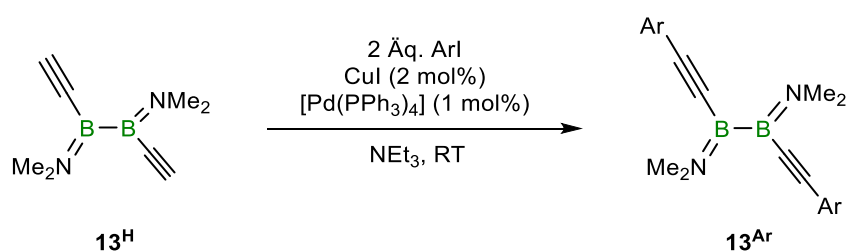
Schema 51: Schrittweise Umsetzung der Dialkynyldiborane(4) **13^R** (R = Me, H) mit Brom oder Iod.

Die Hydrierung mit H₂ der 1,2-Dialkynyldiborane(4) erfolgte nicht unkatalysiert. Unter den getesteten Katalysatoren erwies sich lediglich Palladium auf Kohle (Pd/C) als erfolgreich, es kam sowohl zur Spaltung der B₂-Einheit, als auch zur erschöpfenden Hydrierung des Olefins. Die erhaltenen Alkyl(amino)borane **18^R** (R = Me, H) erwiesen sich als leicht flüchtig und neigen in Lösung zur Dimerisierung (Monomer-Dimer-Verhältnis **[18^H]₂**: 66:34). Durch Zugabe des NHCs 1,3-Di(*isopropyl*)imidazol-2-yliden (*i*Pr) wurden die erhaltenen Alkylaminoborane **18^R** in die nicht flüchtigen Addukte **19^R** überführt (Schema 52), sodass auch Kristallstrukturdaten gesammelt werden konnten.



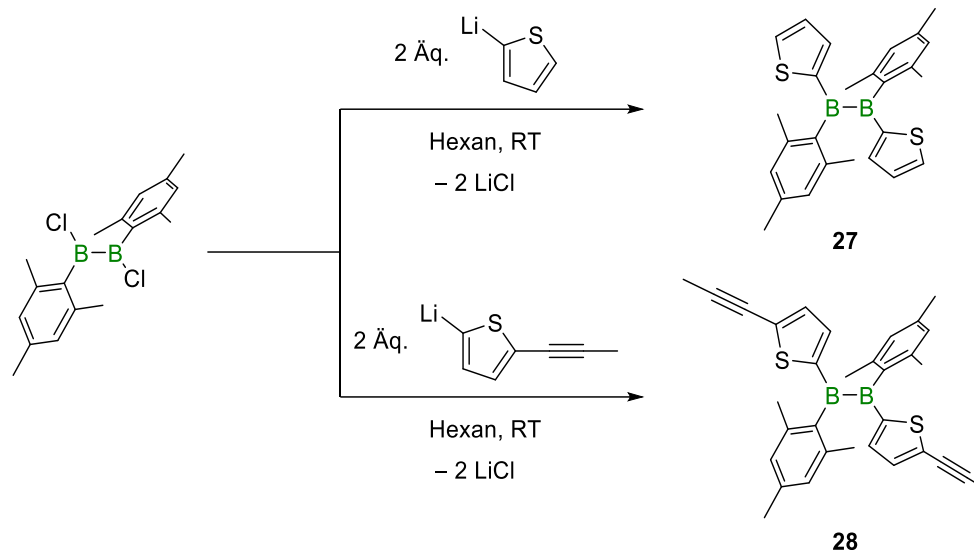
Schema 52: Palladium-katalysierte Hydrierung der Dialkynyldiborane(4) 13^R ($R = \text{Me}, \text{H}$) mit anschließender Abfangreaktion mit 1,3-Di(*isopropyl*)imidazol-2-yliden (*I/Pr*).

13^H besitzt mit dem terminalen Alkin eine weitere reaktive Stelle, welche im Rahmen einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung adressiert werden konnte. Unter Retention der B_2 -Einheit war es möglich, Arylfunktionen an die Dreifachbindung zu knüpfen und so die Zahl bekannter 1,2-Dialkynyldiborane(4) zu erweitern (Schema 53).



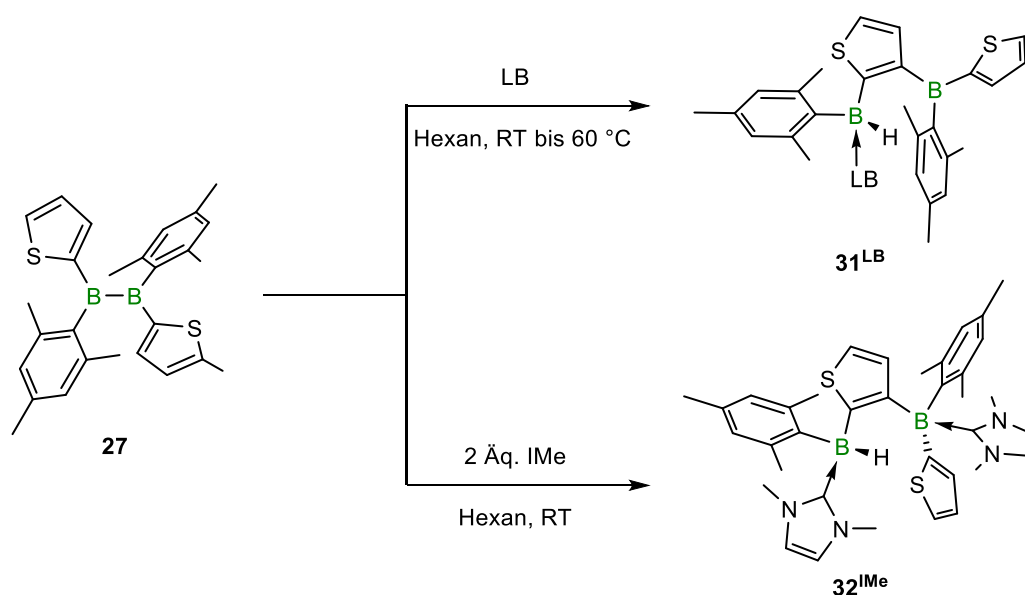
Schema 53: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 13^H mit diversen (Hetero)aryliodiden ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Thienyl}, 4\text{-(CF}_3\text{)-Ph}$).

Der letzte Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Reaktivität neuartiger 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborane(4), da bisher hauptsächlich Tetraaryldiborane(4) dargestellt und auf ihre Reaktivität hin untersucht wurden. Über eine Salzmetathese wurden **27** und das Alkinyl-funktionalisierte Derivat **28** dargestellt (Schema 54).



Schema 54: Synthese des Diborans(4) **27** und des Alkynyl-funktionalisierten Diborans(4) **28**.

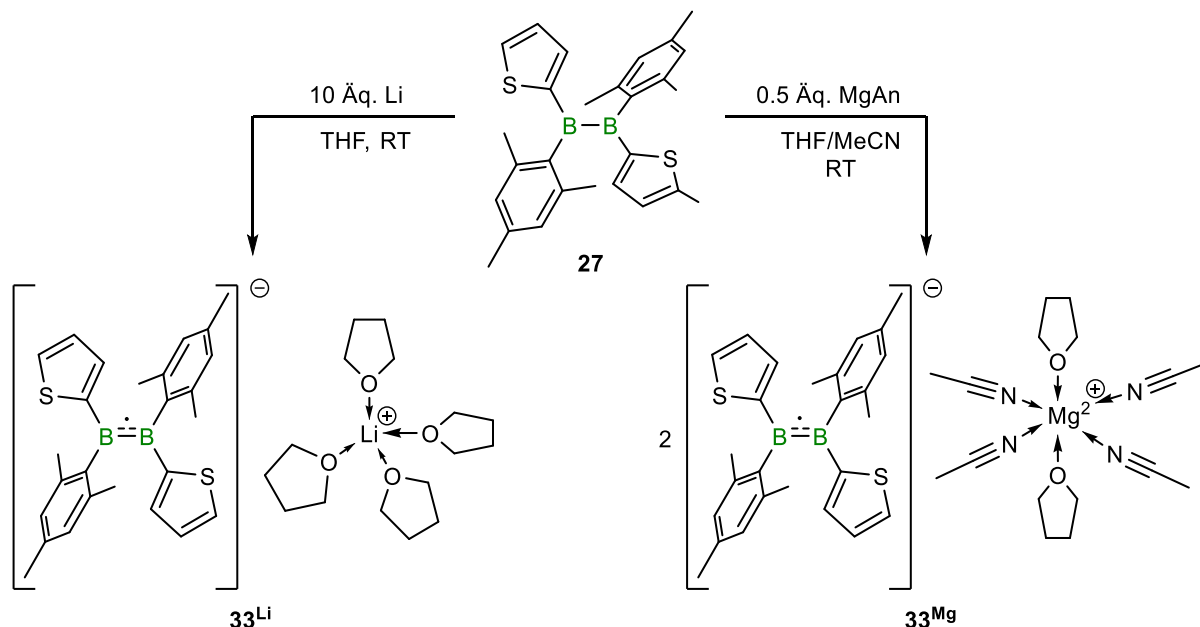
Gegenüber ausgewählten Lewis-Basen kam es bei **27** zur Spaltung der B_2 -Einheit unter der Aktivierung einer C–H-Bindung eines Thienylrestes. Abhängig von der eingesetzten Lewis-Base und deren Äquivalenten wurde dabei die Bildung des einfachen Adduktes **31^{LB}** oder des zweifachen Adduktes **32^{IMe}** beobachtet (Schema 55).



Schema 55: Umsetzung von **27** mit ausgewählten Lewis-Basen (LB = Pyridin, Trimethylphosphan, 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe)).

Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass **27** über ein LUMO mit bindendem Charakter verfügt. In Gegenwart von elementarem Lithium bzw. Magnesiumanthracen kam es zur Ausbildung der grünen Radikalanionen **33^M** ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}$) (Schema 56), deren Spindichten den ESR-spektroskopischen Messungen zufolge nicht nur an den Borzentren lokalisiert sind, sondern auch über die Thienylfragmente verteilt vorliegen. Dabei haben die komplexierten

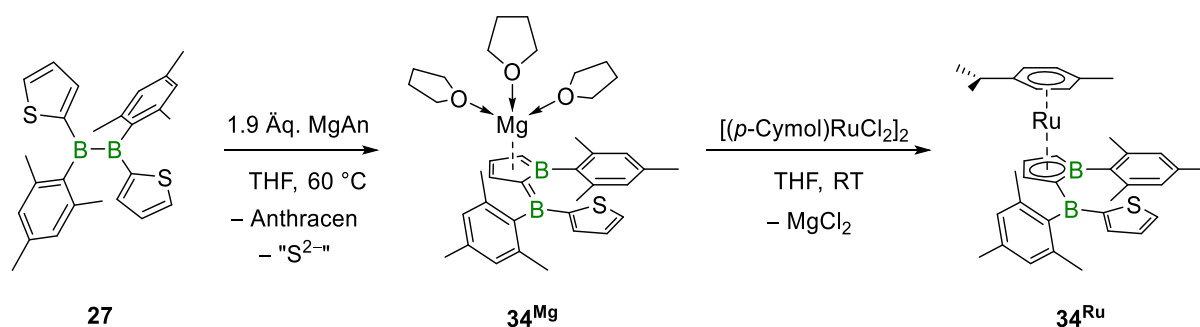
Gegenionen keinen Einfluss auf die Spindichtevertelung oder die Farbigkeit, da die Verbindungen als solvensseparierte Ionenpaare vorliegen. Der bindende Charakter des ehemaligen LUMOs wird auch experimentell durch die röntgendiffraktometrisch beobachtete Bindungsverkürzung der B₂-Einheit belegt.



Schema 56: Umsetzung von **27** mit ausgewählten Reduktionsreagenzien (MgAn = Magnesium-anthracen) zu den Radikalanionen **33^M** (M = Li, Mg).

Eine weitere Erhöhung der B–B-Bindungsordnung in **27** konnte nicht induziert werden, allerdings führte eine Umsetzung mit Magnesiumanthracen unter thermischer Belastung zur Ausbildung des roten Bisboratafulvens **34^{Mg}** (Schema 57). Die ablaufende reduktive Entschwefelung des Thienylringes unter der Insertion eines Borylfragments wurde für solche Systeme bisher nicht beobachtet und das entstehende Strukturmotiv, welches auch als boryliertes Boroldianion bezeichnet werden kann, ist ebenfalls nicht bekannt.

Eine Salzmetathese von **34^{Mg}** mit dem Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer führte zu dem gelben, gemischten Sandwichkomplex des Rutheniums **34^{Ru}** (Schema 57).

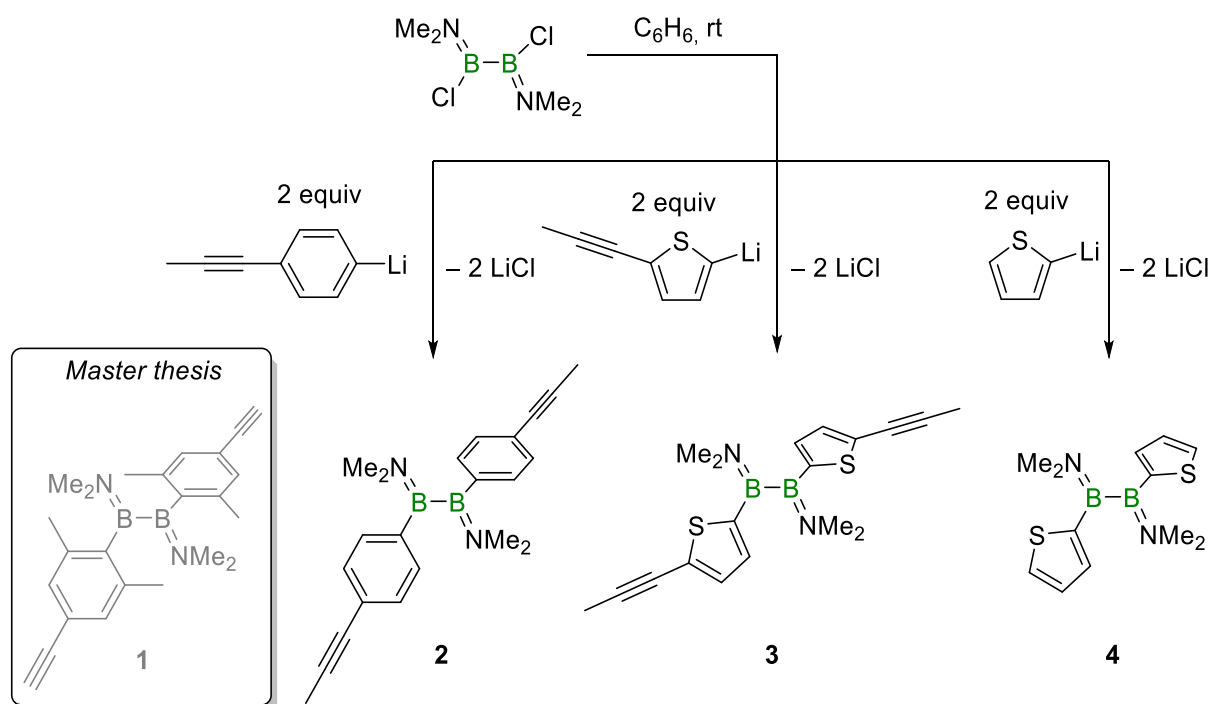


Schema 57: Reduktive Entschwefelung von **27** und anschließende Aufdeckung des Produktes **34^{Mg}** auf Ruthenium (Cymol = 1-Methyl-4-*isopropyl*benzol).

Die erhaltenen strukturellen Daten legen nahe, dass beim Übergang von **34^{Mg}** zu **34^{Ru}** die Beschreibung des dargestellten Borheterocyclus von einem Bisboratafulven hin zu einem borylierten Boroldianion angebracht ist. Diese Syntheseroute stellt damit eine neue Möglichkeit zur Generierung von borylierten Boroldianionen dar, die als π -Liganden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt werden können.

IV. Summary

The first chapter of the thesis deals with the synthesis of alkynyl-functionalised diaryldiboranes(4) and their oligomerisation. Like the previously reported synthesis of **1**,^[1] the diboranes(4) **2** and **3** as well as the diheteroaryldiborane(4) **4** are synthesised *via* salt metathesis (Scheme 1). While diborane(4) **1** is stable towards oxidation and hydrolysis, the steric shielding of **2**, **3** and **4** does not provide sufficient stability towards oxygen. The thiophene rings of compounds **3** and **4** lie in the same plane as the trigonal planar boron centre.

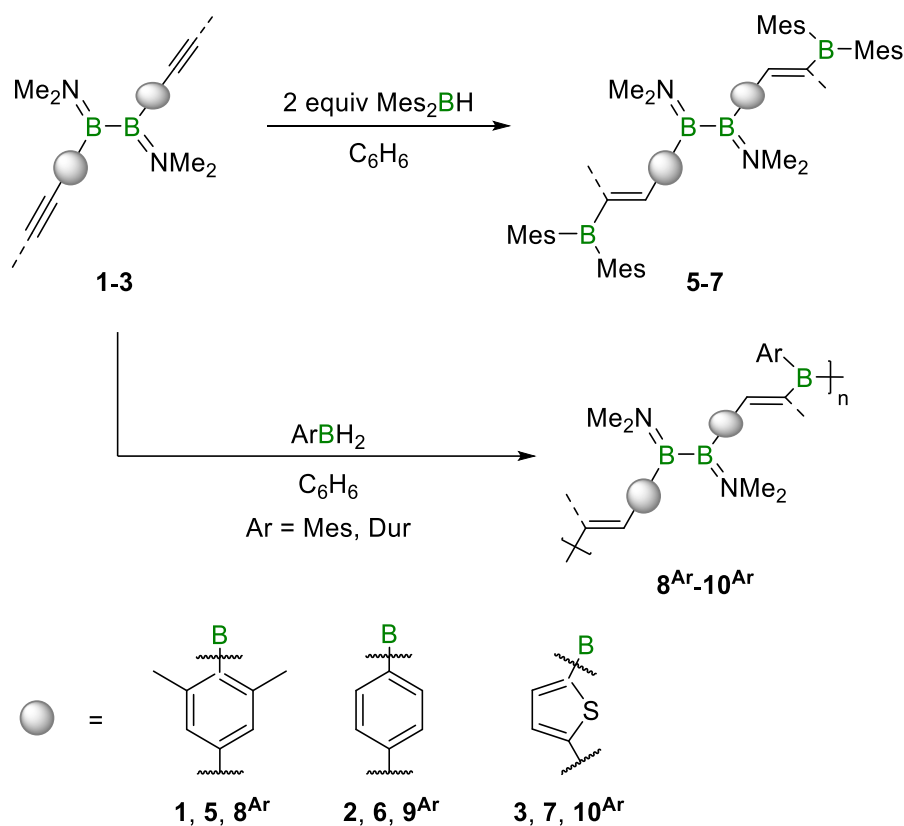


Scheme 1: Synthesis of the alkynyl-functionalised di(hetero)aryldiboranes(4) **2** and **3** and of the diheteroaryldiborane(4) **4**.

The compounds **1–3** are reacted with two equivalents of the hydroboration reagent dimesitylborane (Mes_2BH , Scheme 2, top). Subsequently the monomeric building blocks **1–3** were treated with different hydroboration reagents, and arylboranes like mesitylborane (MesBH_2) and durylborane (DurBH_2) were found to be appropriate linker systems.

In contrast to the synthesis of **5**, the hydroboration reactions generating **6** and **7** only take place at elevated temperatures. The reason is likely the better accessibility of the terminal alkyne in **1** compared to the internal alkynes in **2** and **3**.

The oligomerisation of the three monomeric building blocks **1–3** occurs at ambient temperature, although in the case of **2** and **3** a side reaction can be observed. These side products were separated and the catenated products **8^{Ar}**, **9^{Ar}** and **10^{Ar}** ($\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dur}$) were isolated (Scheme 2, bottom).

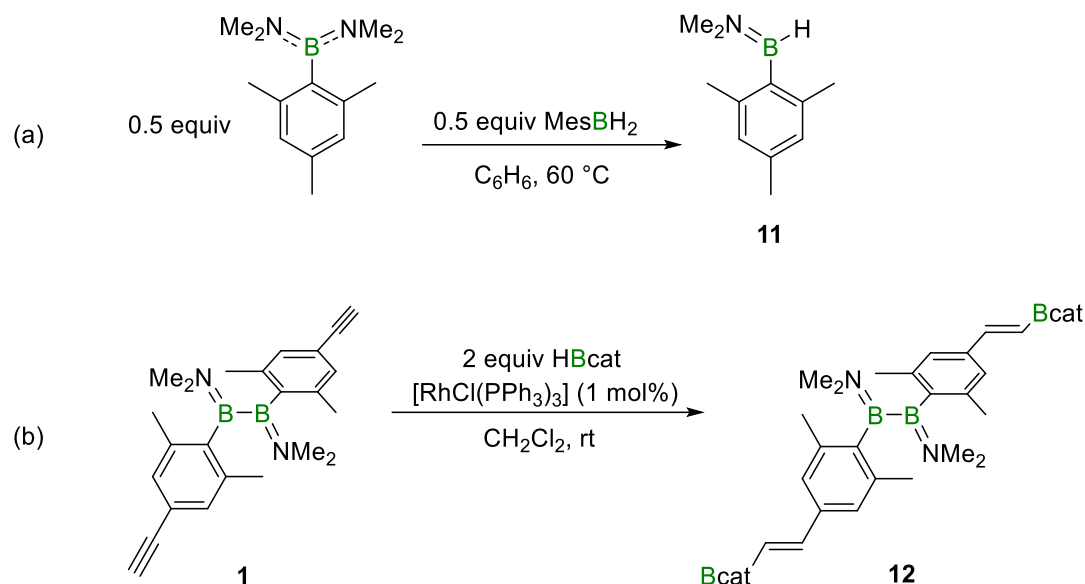


Scheme 2: Synthesis of the model compounds **5–7** and the oligomers **8^{Ar}–10^{Ar}** (Ar = Mes, Dur) *via* hydroboration.

The conversion of the C–C triple bonds in **1–3** into C–C double bonds in **8^{Ar}–10^{Ar}** was verified *via* IR and Raman spectroscopy, additionally the model compounds **5–7** provide comparable vibrational spectra.

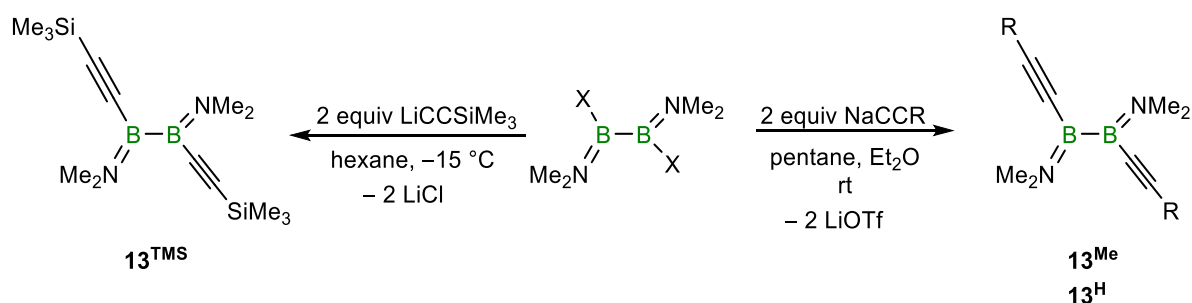
The results of size-exclusion chromatography (SEC) show a homogenous molar mass distribution for **8^{Mes}** (number-average chain length (DP_n) = 10) and **8^{Dur}** (DP_n = 9). In contrast, **9^{Mes}** (DP_n = 2), **9^{Dur}** (DP_n = 2), **10^{Mes}** (DP_n = 3) and **10^{Dur}** (DP_n = 1) have much more heterogenous molar mass distributions. The reason is likely the side reaction, which leads to an early termination of the step-growth process. The example of the reaction of mesitylborane is used to investigate the type of side reaction – a σ -bond metathesis – and the resulting side product **11** is isolated and subsequently selectively synthesised (Scheme 3a).

A model reaction was established to suppress the σ -bond metathesis by the use of a catalyst. Therefore **1** was reacted with catecholborane in presence of Wilkinson's catalyst, forming the hydroboration product **12** (Scheme 3b), instead of generating dimethylaminocatecholborane. However, a transfer of this catalytic concept to the catenation reactions of **2** and **3** with arylboranes did not provide any improvement of the oligomerisation.



Scheme 3: a) Selective synthesis of the side product **11**; b) transition metal catalyzed hydroboration of **1** with catecholborane (HBcat, cat = catecholate).

The second chapter focuses on the synthesis and reactivity of 1,2-dialkynyldiboranes(4). *Via* two different salt metathesis pathways, **13^{TMS}**, **13^{Me}** and **13^H** were generated and characterised (Scheme 4).

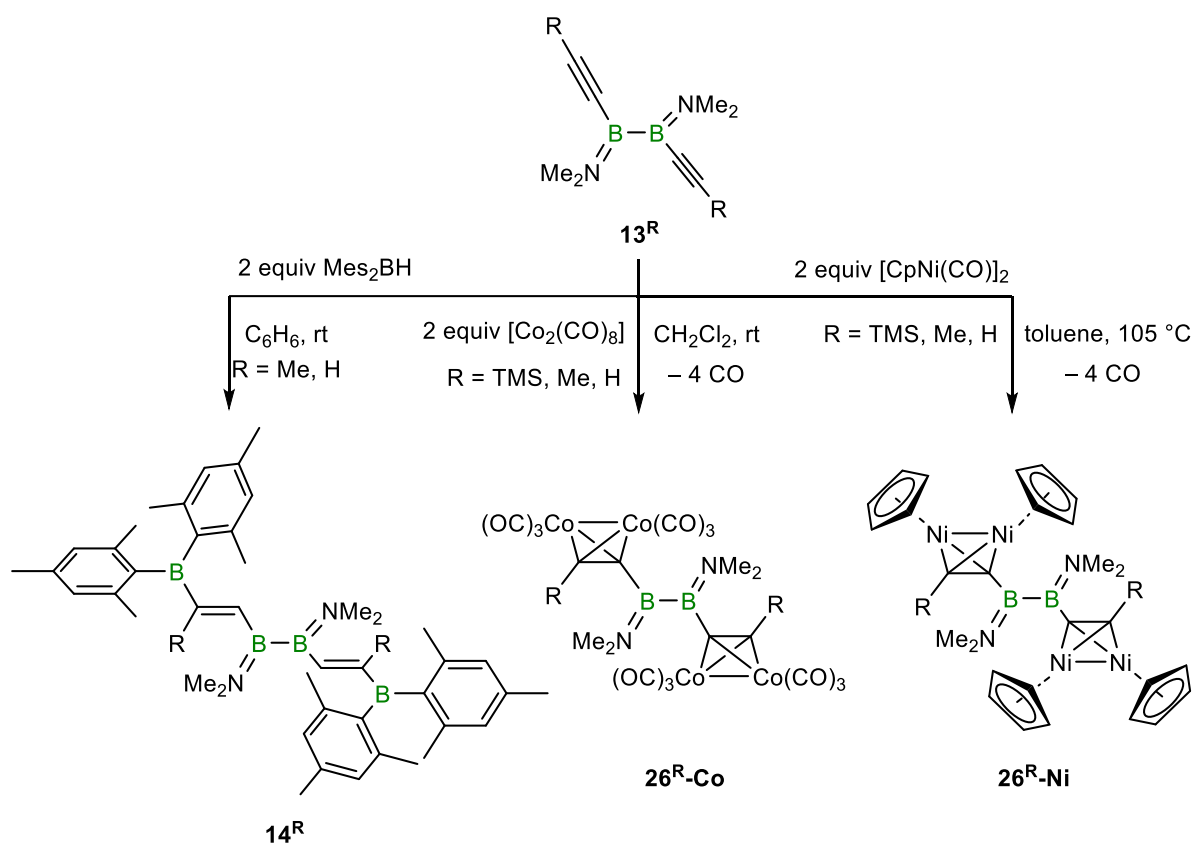


Scheme 4: Synthesis of the 1,2-dialkynyldiboranes(4) **13^{TMS}**, **13^{Me}** and **13^H**.

With reference to quantum chemical calculations performed by Dr. Felipe Fantuzzi, the frontier orbitals are located on both functional groups, the B₂ unit and the C–C triple bond. Therefore both can be seen as reactive sites of the diboranes(4) **13^R**. To investigate this hypothesis, **13^R** were reacted with a plethora of reagents. In general, three different pathways were observed, where either the B–B-bond or the triple bond reacts, or both.

The addition of the hydroboration reagent dimesitylborane to the triple bond occurred under mild conditions, forming the 1,2-dialkenyldiboranes(4) **14^R** (R = Me, H, Scheme 5, left). The ¹¹B NMR and ¹H NMR spectroscopic data, as well as the vibrational data confirm the lowered bond order in the hydroborated C–C multiple bond.

The activation of the C–C triple bond in the presence of late 3d-transition metals was also achieved successfully. The reaction of the diboranes(4) **13^R** with dicobaltoctacarbonyl and carbonylcyclopentadienylnickel dimer lead, with liberation of carbon monoxide, to the formation of the metallahedrane-substituted diboranes(4) **26^R-M** (R = SiMe₃, Me, H; M = Co, Ni), the first of their kind. While the reaction with the cobalt reagent took place at ambient temperature (Scheme 5, middle), the reaction with the nickel derivative required elevated temperatures (Scheme 5, right).

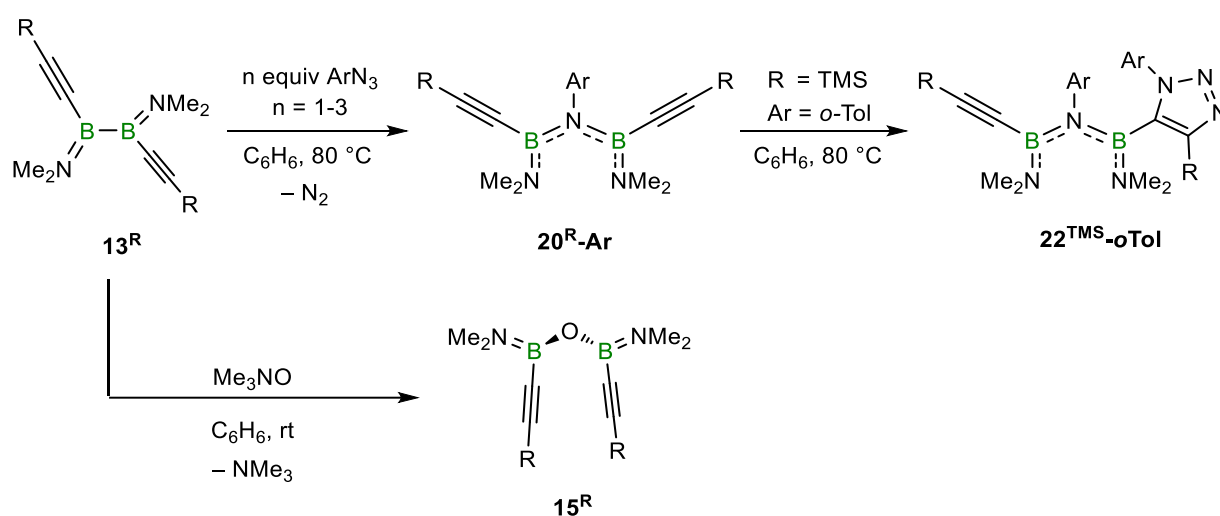


Scheme 5: Reaction of the dialkynyldiboranes(4) **13^R** with dimesitylborane (R = Me, H), dicobaltoctacarbonyl and carbonylcyclopentadienylnickel dimer (R = TMS, Me, H).

In contrast, the use of nitrogen oxides lead, with deoxygenation of the reagent itself, to the insertion of an oxygen atom into the B₂ unit. The obtained bisborylethers **15^R** are the first examples to be made from diboranes(4) (Scheme 6, bottom).

Also, the *in situ* generated nitrene of different arylazides inserted into the B–B bond of the precursor **13^R**. For this reaction pattern, the electronics ($\pm I$, $\pm M$) as well as the steric aspects of the used arylazides were varied, still generating the insertion product **20^R-Ar** (R = SiMe₃, Me, H; Ar = Ph, 4-(CN)Ph, 4-(OMe)Ph, 4-(CF₃)Ph, *p*-Tol, *o*-Tol). Only with an excess of *ortho*-tolylazide towards **13^{TMS}** a subsequent [3+2] cycloaddition takes place after the insertion reaction (Scheme 6, top). For other combinations of azide and diborane(4) this cycloaddition

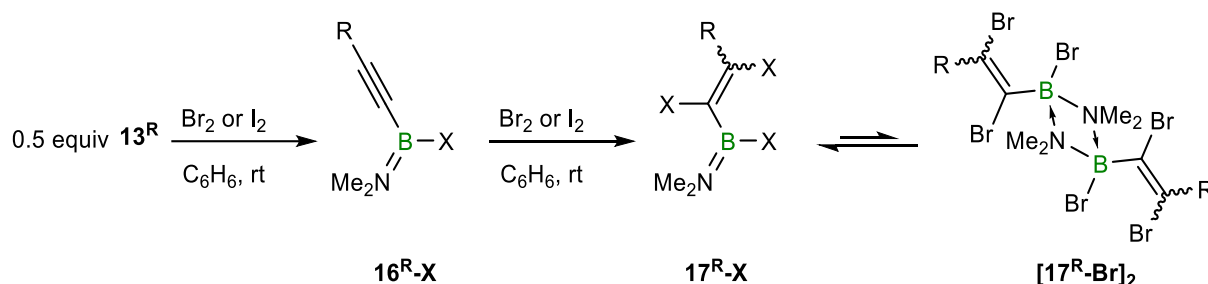
reaction was not observed, even if different copper(I) catalysts were added to the reaction mixture.



Scheme 6: Reactions of the dialkynyldiboranes(4) $\mathbf{13^R}$ (R = TMS, Me, H) towards different azides (Ar = Ph, *p*-Tol, 4-(CN)Ph, 4-(OMe)Ph, 4-(CF₃)Ph, *o*-Tol) and trimethylamine-*N*-oxide.

Remarkably, the orientation of the alkynyl groups of the insertion products varies depending on the inserting species. The steric demand of the aryl group of the nitrene in $\mathbf{20^R-Ar}$ leads to a parallel orientation of the B–NMe₂ bonds compared to the N–Aryl bond. In $\mathbf{15^R}$ the alkynyl groups and the dimethylamino residues change places.

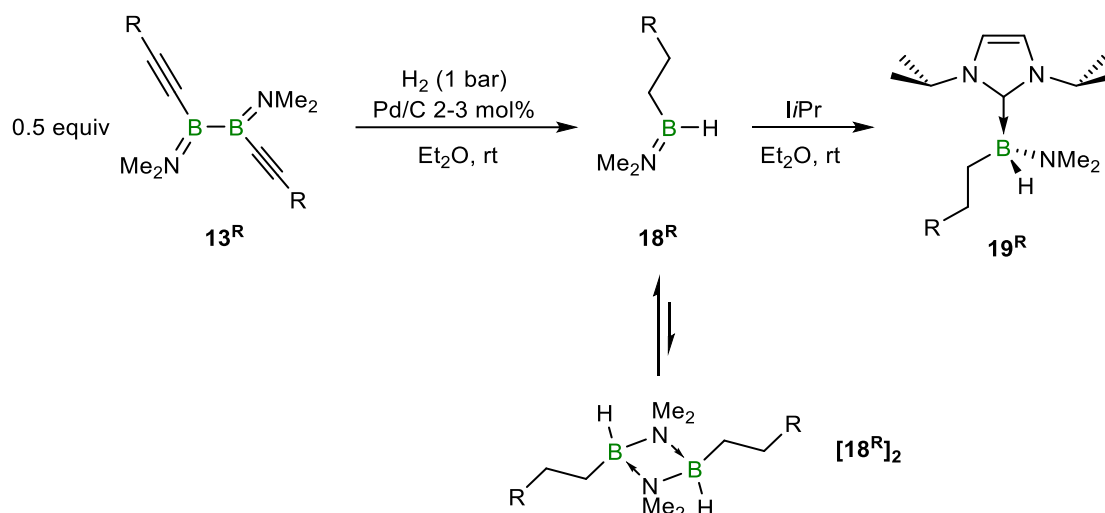
An oxidative splitting of the B₂ unit was induced by the reaction of $\mathbf{13^R}$ with halogens (Br₂, I₂) generating the alkynyl(amino)haloboranes $\mathbf{16^R-X}$ (R = Me, H; X = Br, I). With more than one equivalent of halogen a subsequent 1,2-addition of the halogens towards the C–C triple bonds take place. The amino(dihalovinyl)haloboranes $\mathbf{17^R-X}$ (Scheme 7) were isolated. In case of the bromine derivatives $\mathbf{17^R-Br}$ an equilibrium between the monomeric species and the dimeric species was observed (ratio: $\mathbf{17^{Me-Br}}:\mathbf{[17^{Me-Br}]_2}$ 95:5; $\mathbf{17^{H-Br}}:\mathbf{[17^{H-Br}]_2}$ 75:25).



Scheme 7: Stepwise reaction of the dialkynyldiboranes(4) $\mathbf{13^R}$ (R = Me, H) with bromine and iodine.

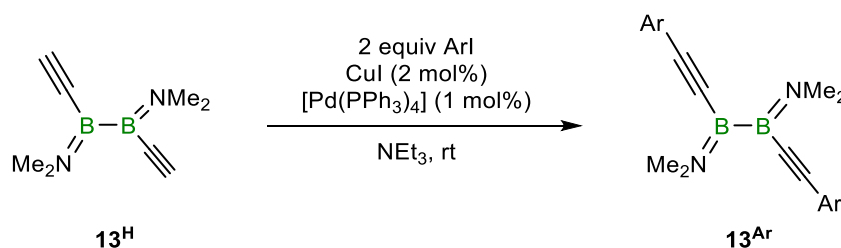
For the hydrogenation of the 1,2-dialkynyldiboranes(4) using H₂, different catalysts were tested. Of all the tested catalysts, only palladium on charcoal provided a successful conversion.

Not only was the B₂-unit split, but also a total hydrogenation of the alkynyl group occurred, so that the volatile alkylaminoboranes **18^R** (R = Me, H) were formed, which also tend to dimerise (ratio: **18^H**:**[18^H]₂** 66:34). By adding 1,3-di(*isopropyl*)imidazol-2-ylidene (*i*Pr), boranes **18^R** were converted into the non-volatile adducts **19^R** (Scheme 8), which enabled the collection of crystallographic data.



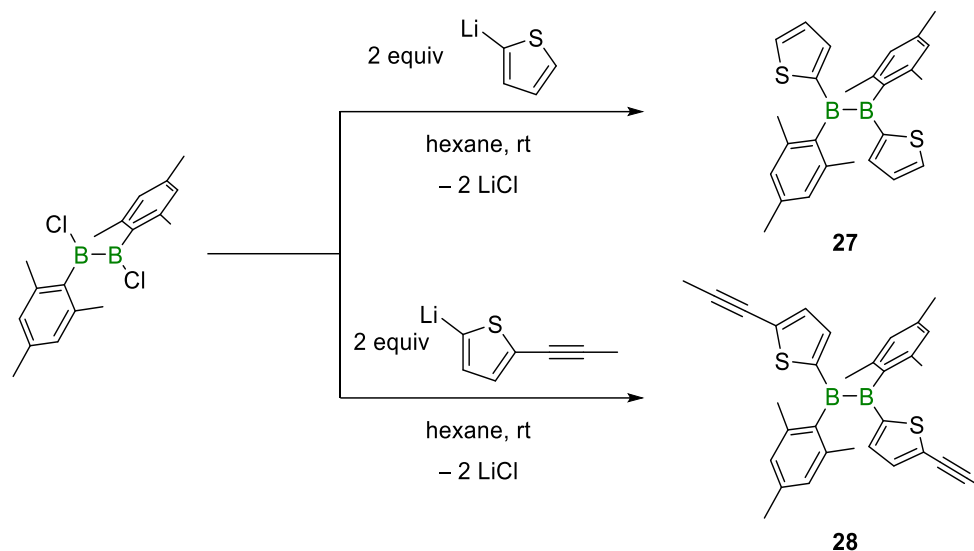
Scheme 8: Palladium-catalysed hydrogenation of the dialkynyldiboranes(4) **13^R** (R = Me, H) and subsequent trapping with 1,3-di(*isopropyl*)imidazol-2-ylidene (*i*Pr).

The terminal C–H bond of **13^H** can be utilised in a Sonogashira-Hagihara cross coupling protocol. With retention of the B₂ unit, a range of different aryl groups can be attached to the alkynyl unit, increasing the number of known 1,2-dialkynyldiboranes(4) (Scheme 9).



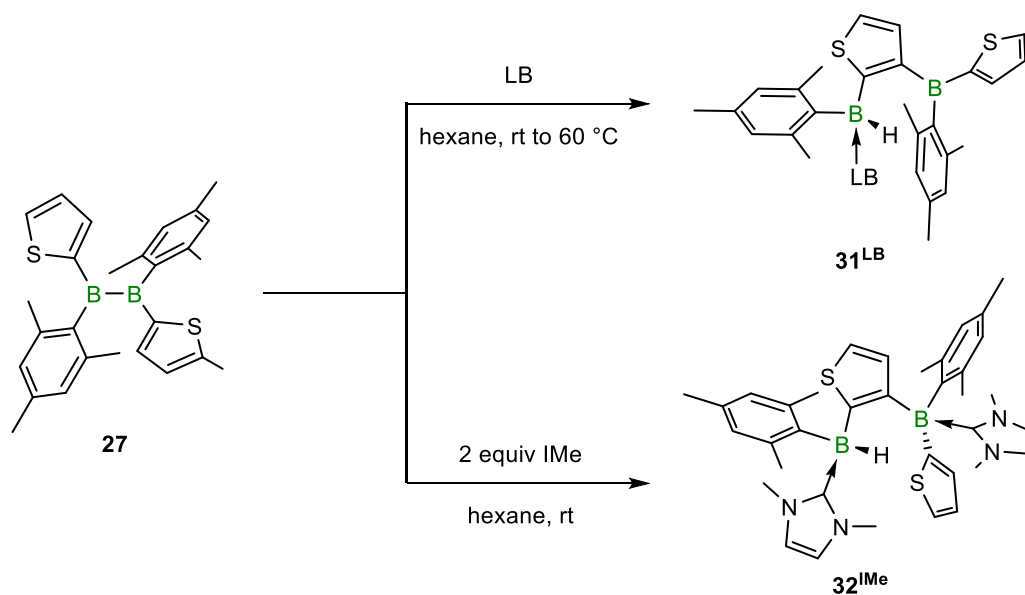
Scheme 9: Sonogashira-Hagihara cross-coupling of **13^H** with different iodo(hetero)arenes (Ar = Ph, thienyl, 4-(CF₃)-Ph).

The last part of the thesis addresses the synthesis and reactivity of novel 1,2-diaryl-1,2-diheteroaryldiboranes(4). Diborane(4) **27** and the alkynyl-functionalised derivative **28** were synthesised *via* salt metathesis (Scheme 10).



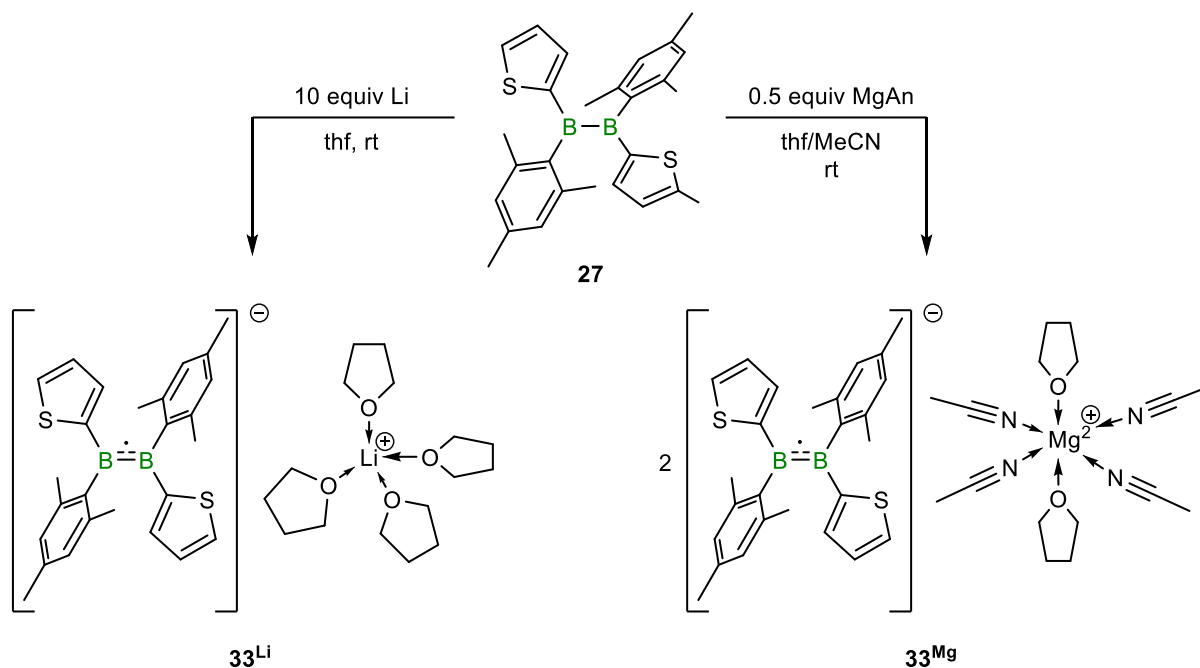
Scheme 10: Synthesis of the diborane(4) **27** and of the alkyne-functionalised diborane(4) **28**.

Using different Lewis bases, the B₂ unit of **27** can be split with the activation of a C–H bond of one thiophene ring. Depending on the Lewis base used and the molar ratio, either a single adduct of the type **31^{LB}** or a bisadduct like **32^{IMe}** was formed (Scheme 11).



Scheme 11: Reaction of **27** with selected Lewis bases (LB = pyridine, trimethylphosphine, 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene (IMe)).

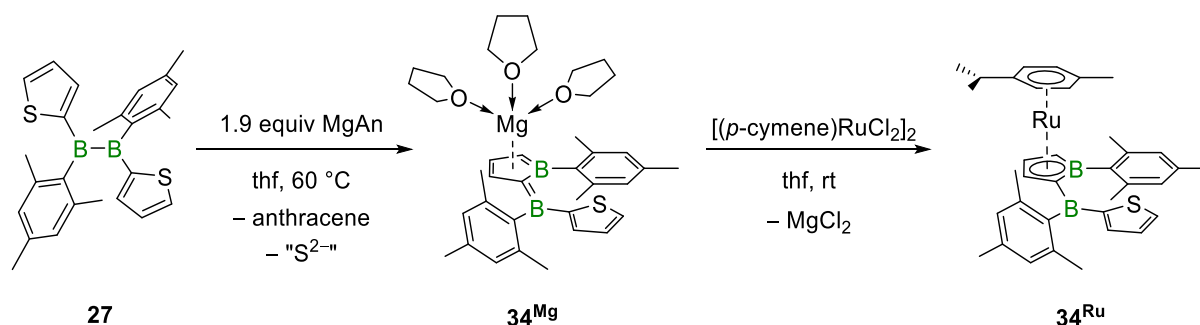
Quantum chemical studies on **27** indicate the existence of a LUMO with a bonding character. In the presence of elemental lithium or magnesium anthracene, the formation of the green radical anions **33^M** (M = Li, Mg) (Scheme 12) was observed. Following the EPR results the spin density is located not only at the boron centres but also at the thiophene groups, without being affected by the solvated counterions. The bonding character of the former LUMO was further confirmed by the observed bond shortening of the central B–B bond.



Scheme 12: Reaction of **27** with selected reducing agents (MgAn = magnesium anthracene) generating the radical anions **33^M** (M = Li, Mg).

Heating a mixture of **27** and magnesium anthracene lead to the formation of the red bisboratafulvene **34^{Mg}** (Scheme 13), representing the first reductive desulfurisation at a diborane(4) scaffold and leading to the first example of a borylated borole dianion.

A salt metathesis between **34^{Mg}** and dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer generated the yellow, mixed sandwich complex **34^{Ru}** (Scheme 13).



Scheme 13: Reductive desulfurisation of **27** and subsequent coordination of **34^{Mg}** to ruthenium complex (cymene = 1-methyl-4-*isopropyl*benzene).

The structural data collected describes **34^{Mg}** as a bisboratafulvene, whereas **34^{Ru}** is best described as a borylated borole dianion.

V. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Anmerkungen

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen wurden alle Arbeiten in einer Argonatmosphäre (Reinheit 5.0) unter dem Einsatz gängiger Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firmen *MBraun* oder *Inert* durchgeführt. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb getrocknet (4 Å). Alle anderen Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert. Die deuterierten und nicht deuterierten Lösungsmittel wurden in einer Argonatmosphäre über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

5.1.1 Analytische Methoden

Die **NMR-spektroskopischen Untersuchungen** wurden auf NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt. Die NMR-Proben wurden entweder an einem *Avance 400* oder einen *Avance I 500* gemessen. Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm angegeben und intern auf den Kohlenstoffkern ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) oder die Restprotonen (^1H) des Lösungsmittels kalibriert. Die Heterokern-NMR-Spektren sind auf externe Standards (^{11}B : $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, ^{19}F : Cl_3CF , ^{29}Si : $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, ^{31}P : H_3PO_4 (85%)) kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte zudem über zweidimensionale NMR-Experimente ($^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC, $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY).

IR-Spektren wurden an einem *FT-IR-Spektrometer ALPHA II* der Firma *Bruker* in einer Glovebox durchgeführt.

Raman-Spektren wurden mit einem *MultiRAM FT-Raman-Spektrometer* der Firma *Bruker* unter Benutzung der 1064 nm Anregungslinie eines Nd:YAG-Lasers in Schmelzpunktkapillaren in der Region $3500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt.

Verbrennungsanalysen (C, H, N, S) wurden an einem *VARIO MICRO CUBE* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

Die **hochauflösende Massenspektrometrie** (HRMS) wurde an einem *Exactive Plus* der Firma *Thermo Scientific* durchgeführt.

UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden an einem *UV/Vis-Excellence UV5* der Firma *Mettler Toledo* in Quarzglaszuvetten (10 mm) aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden an einem *1260 Infinity II Series* der Firma *Agilent*, ausgestattet mit einer SDV-Präsäule (8x50 mm) und drei SDV Linear-Säulen (8x300 mm), in Tetrahydrofuran mit einer Flußrate von 1 mL/min bei 25 °C durchgeführt, mit

Toluol als internem Standard und gegen Polystyrolstandards kalibriert. Die Detektion erfolgte mittels UV-Signal (254 nm, 280 nm) und Brechungsindex (RI). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem WinGP-Programm.

Die **cyclovoltammetrischen Messungen** wurden an einem *Reference 600* Potentiostaten der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Dabei wurde ein Standard-Dreielektroden-Aufbau genutzt, welcher aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Silberdraht, welcher durch eine *Vycor*-Membran getrennt wird, besteht. Tetra-*N*-butylammoniumhexafluorophosphat ($[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$) wurde als Leitsalz eingesetzt. Als interner Standard zur Referenzierung wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]^{+/0}$) verwendet.

Die **ESR-Messungen** erfolgten an einem *ELEXSYS E580 CW/FT ESR-Spektrometer* der Firma *Bruker* im Frequenzbereich des X-Bandes (9.38 GHz) bei Raumtemperatur.

Die **Röntgendiffraktometrie** an Einkristallen wurde an einem *Bruker κ -Apex2*-Diffraktometer mit einem *APEX2-CCD*-Detektor und *HELIOS*-Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm, rotierende Anode mit Mo-Target [FR-591]) bzw. einem *D8-Quest*-Diffraktometer mit einem *Photon2-CMOS*-Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm, μS Microfocus Quelle mit Mo-Target) durchgeführt. Ebenfalls wurde ein *XtaLAB-Synergy*-Diffraktometer mit einem *HyPix6000HE-Hybrid-Pixel-Array*-Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des Herstellers *Rigaku* verwendet. Die genutzte $\text{CuK}\alpha$ - bzw. $\text{MoK}\alpha$ -Röntgenstrahlung ($\lambda_{\text{Cu}} = 154.06$ pm bzw. $\lambda_{\text{Mo}} = 71.073$ pm) wurde durch eine Doppelquelle mit jeweils einer *PhotonJet-Microfocus*-Röntgenröhre mit Cu- bzw. Mo-Target erzeugt. Die Struktur im Festkörper wurde durch Verwendung von „dual-space“-Methoden gelöst (ShelXT),^[207] durch die „full-matrix-least squares on F2“-Methode verfeinert (ShelXL-Softwareumgebung) und mit Fourier-Techniken entwickelt.^[208] Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert, sofern nicht anders erwähnt. Alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen und idealisierten Positionen im Molekül zugewiesen, sofern nicht anders erwähnt. Die veröffentlichten kristallographischen Datensätze wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt.

5.1.2 Ausgangsverbindungen

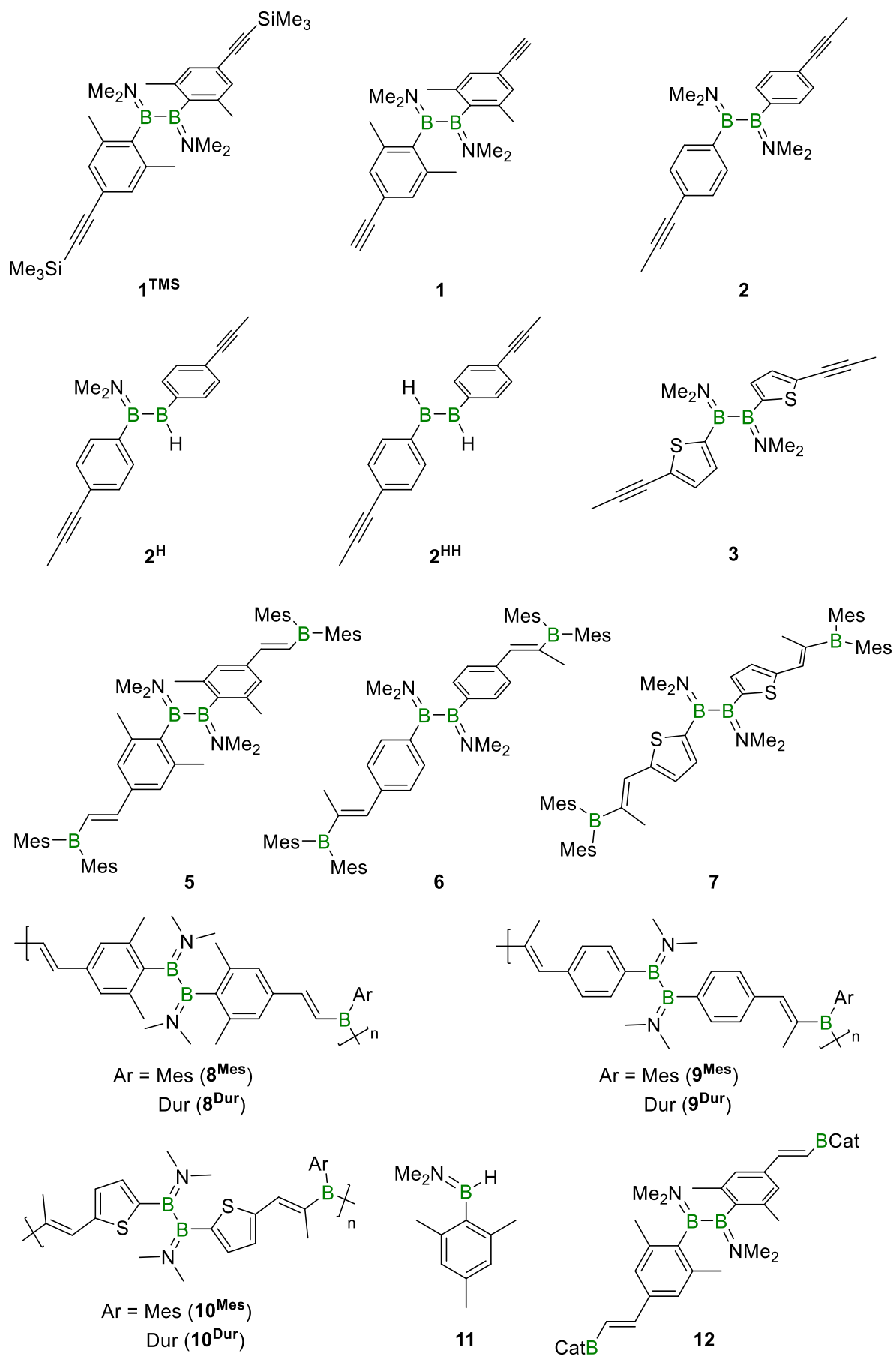
Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften oder in Anlehnung an diese synthetisiert:

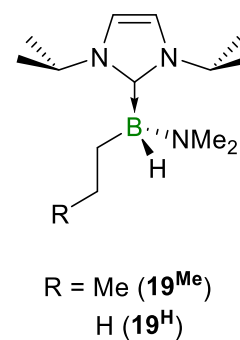
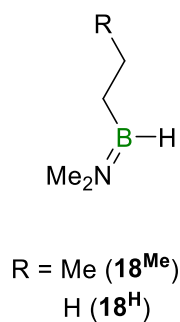
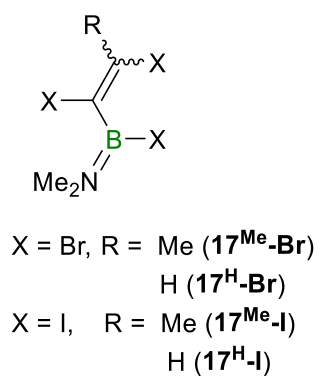
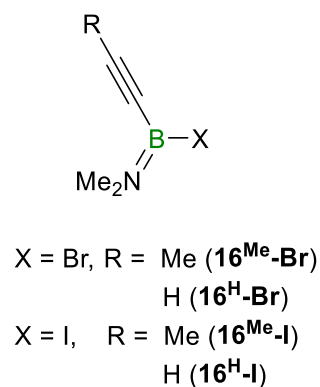
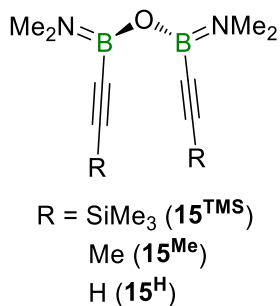
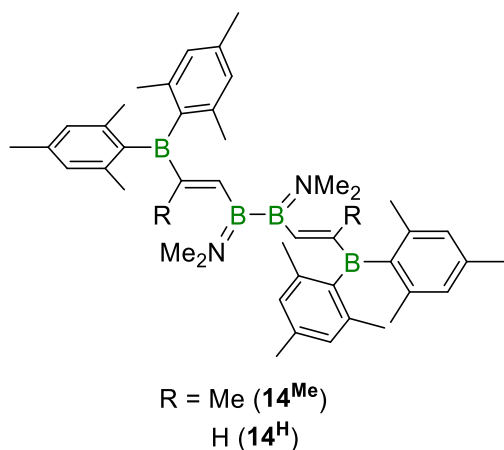
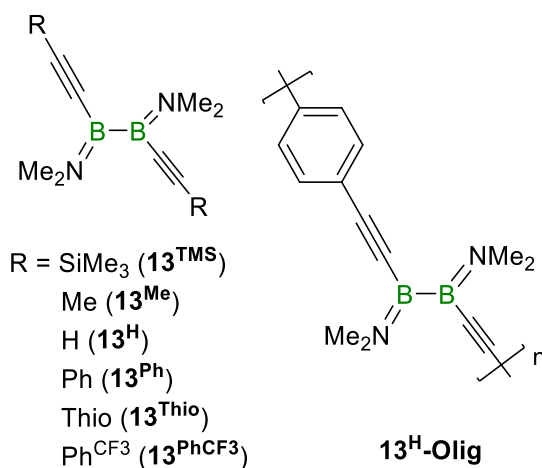
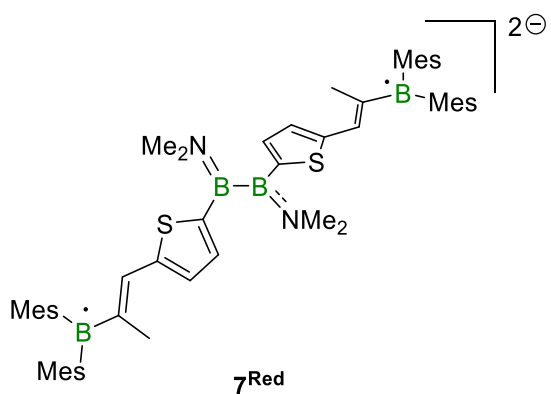
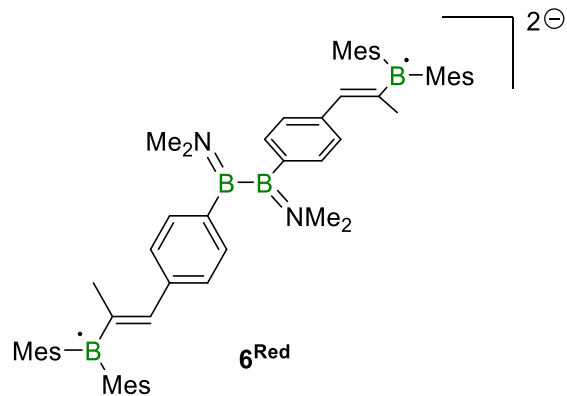
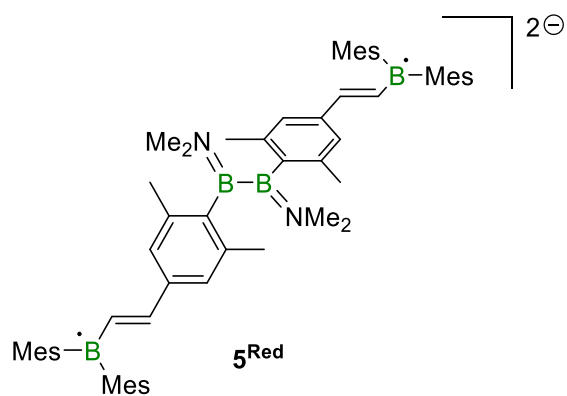
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$,^[55] $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{OTf})_2$,^[62] $\text{B}_2\text{Mes}_2\text{Cl}_2$, $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2-2,6-\text{Me}_2-4-\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$,^[1]
 MesBH_2 ,^[209] DurBH_2 ,^[209] Mes_2BH ,^[210] $\text{MesB}(\text{NMe}_2)_2$.^[211]

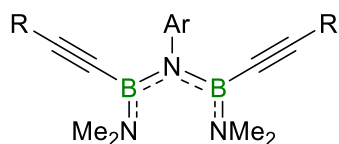
Folgende Verbindungen wurden aus den Beständen des Arbeitskreises verwendet:

TBAF·3H₂O, *n*-BuLi, ^tBuLi, 2-Bromthiophen, 1-Brom-4-(propin-1-yl)benzol, 2-Brom-5-(propin-1-yl)thiophen, 9-BBN, HBCat, (*Diisopropyl*)aminoboran, *N*-Pyrrolidinyboran, Wilkinson-Katalysator, KC₈, Trimethylsilylacetylen, Propin, Natriumacetylid, Trimethylamin-*N*-oxid, Pyridin-*N*-oxid, *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, Br₂, I₂, H₂, Pd/C, ⁱPr, Azidobenzol, 1-Azido-4-cyanobenzol, 1-Azido-4-methoxybenzol, 1-Azido-4-methylbenzol, 1-Azido-4-trifluormethylbenzol, 1-Azido-2-methylbenzol, CuI, CuOTf, [(MeCN)₄Cu]OTf, [(MeCN)₄Cu]BF₄, ((EtO)₃P)CuI, Dicobaltoctacarbonyl, Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 2-Iodthiophen, Iodbenzol, 1-Iod-4-trifluormethylbenzol, 1,4-Diiodbenzol, Chlortrimethylsilan, Trimethylphosphan, IMe, Magnesiumanthracen, Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer.

5.1.3 Übersicht nummerierter Verbindungen



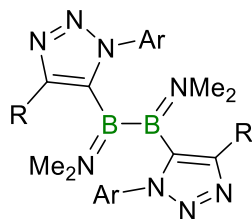
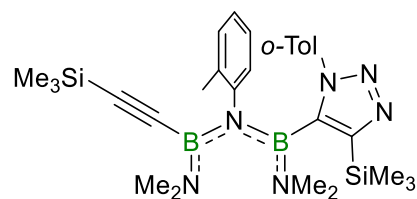
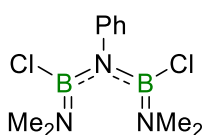
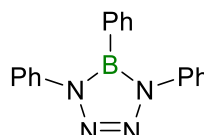
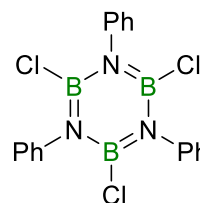
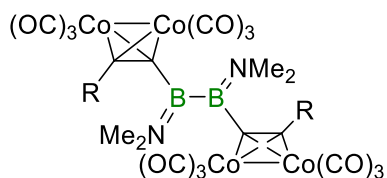




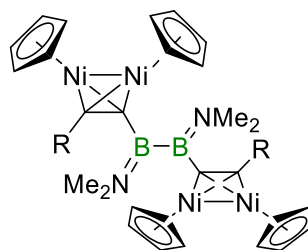
R = SiMe₃, Ar = Ph (**20^{TMS-Ph}**)
 Ph^{CN} (**20^{TMS-Ph^{CN}}**)
 Ph^{OMe} (**20^{TMS-Ph^{OMe}}**)
*p*Tol (**20^{TMS-pTol}**)
 Ph^{CF₃} (**20^{TMS-Ph^{CF₃}}**)

R = Me, Ar = Ph (**20^{Me-Ph}**)
o-Tol (**20^{Me-oTol}**)

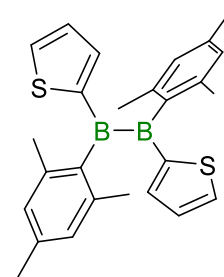
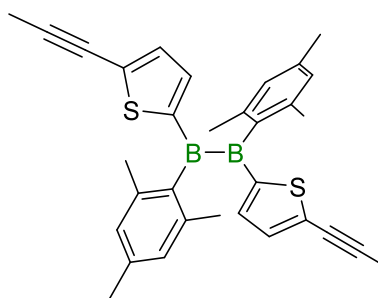
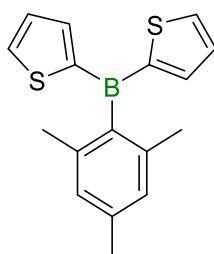
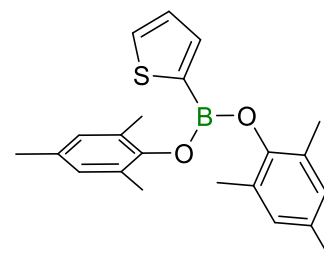
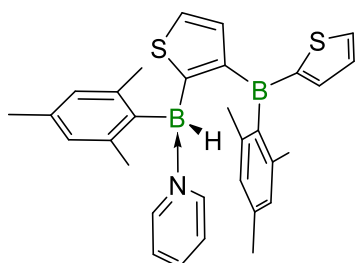
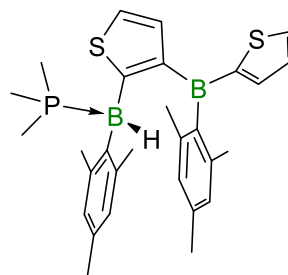
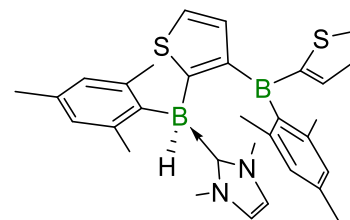
R = H, Ar = Ph (**20^{H-Ph}**)
o-Tol (**20^{H-oTol}**)

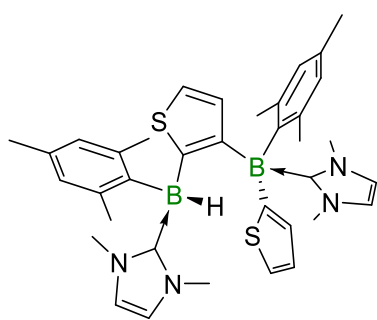
**21^{R-Ar}****21^{TMS-oTol}****23^{Cl-Ph}****24-Ph****25-Ph**

R = SiMe₃ (**26^{TMS-Co}**)
 Me (**26^{Me-Co}**)
 H (**26^{H-Co}**)

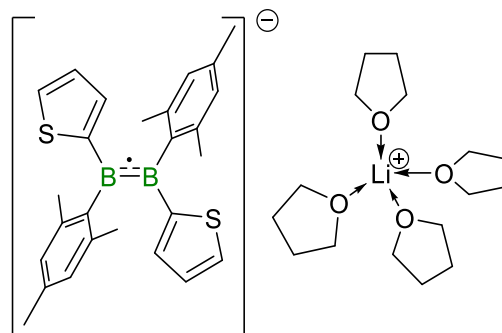


R = SiMe₃ (**26^{TMS-Ni}**)
 Me (**26^{Me-Ni}**)
 H (**26^{H-Ni}**)

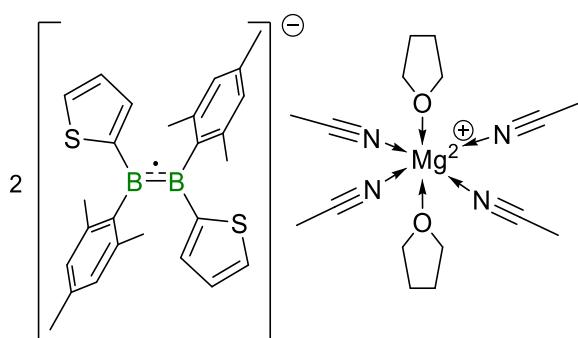
**27****28****29****30****31^{Pyr}****31^{PMe3}****31^{Ime}**



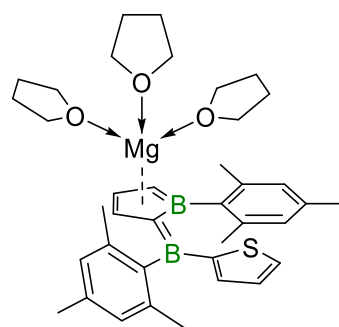
32^{Me}



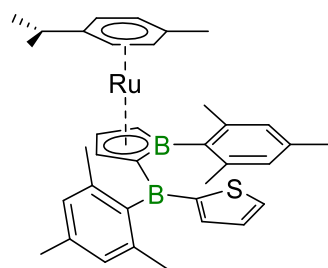
33^{Li}



33^{Mg}



34^{Mg}



34^{Ru}

5.2 Synthesen und Charakterisierung

5.2.1 Synthese Alkinyl-funktionalisierter Diaryldiborane(4)

B₂(C₆H₄-4-CCMe)₂(NMe₂)₂, 2

Zu einer Lösung von 1-Brom-4-(propin-1-yl)benzol (1.00 g, 5.13 mmol, 2.1 Äq.) in Benzol (80 mL) wurde eine Lösung von *tert*-Butyllithium (1.9 M, 5.53 mL, 10.5 mmol, 4.3 Äq.) in Pentan bei 5 °C portionsweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Daraufhin wurde die orangene Suspension auf 5 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4) (441 mg, 2.44 mmol) in Benzol (10 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 16 h gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (30 mL) suspendiert, über Celite filtriert, das Filtrat eingeeengt und bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **2** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 69% (572 mg, 1.68 mmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.25 (d, ³J_{HH} = 8.07 Hz, 2H, C^{Ar}H), 7.06 (d, ³J_{HH} = 8.22 Hz, 2H, C^{Ar}H), 3.04 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.74 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.03 (s, 6H, C_qCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 145.9 (B^{C^{Ar}}), 131.4 (C^{Ar}H), 130.8 (C^{Ar}H), 122.2 (C^{Ar}C_q), 85.5 (C_qCH₃), 80.4 (C^{Ar}C_q), 45.0 (N(CH₃)₂), 40.2 (N(CH₃)₂), 4.4 (C_qCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 37.0 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ (C≡C) nicht detektiert.

Raman: $\tilde{\nu}$ (C≡C) = 2255 cm⁻¹, 2219 cm⁻¹.

Elementaranalyse für [C₂₂H₂₆B₂N₂]: berechnet C 77.70, H 7.71, N 8.24%; gefunden C 76.66, H 7.84, N 7.94%.

HRMS ASAP für [C₂₂H₂₆B₂N₂]⁺ = [M]⁺: berechnet 340.2277; gefunden 340.2275.

B₂(C₄H₂S)₂(NMe₂)₂, 4

Zu einer Lösung von 2-Bromthiophen (595 mg, 3.65 mmol, 2.2 Äq.) in Benzol (30 mL) wurde eine Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M, 1.53 mL, 3.82 mmol, 2.3 Äq.) in Hexan portionsweise

bei 5 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Die farblose Reaktionsmischung wurde auf 5 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (300 mg, 1.66 mmol) in Benzol (5 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 2 h gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (30 mL) aufgenommen, über Celite filtriert und das Filtrat nach Einengen bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **4** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 84% (384 mg, 1.39 mmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.38 (dd, ⁴J_{HH} = 0.95 Hz, ³J_{HH} = 4.75 Hz, 2H, C^{Ar}H), 7.33 (dd, ⁴J_{HH} = 0.95 Hz, ³J_{HH} = 3.40 Hz, 2H, C^{Ar}H), 7.02 (dd, ³J_{HH} = 3.40 Hz, ³J_{HH} = 4.75 Hz, 2H, C^{Ar}H), 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.75 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 144.5 (BC^{Ar}), 135.4 (C^{Ar}H), 130.0 (C^{Ar}H), 128.0 (C^{Ar}H), 45.7 (N(CH₃)₂), 40.9 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 44.1 (s) ppm.

Elementaranalyse für [C₁₂H₁₈B₂N₂S₂]: berechnet C 52.22, H 6.57, N 10.15%; gefunden C 52.90, H 6.71, N 10.15%.

HRMS ASAP für [C₁₂H₁₈B₂N₂S₂]⁺ = [M]⁺: berechnet 276.1092; gefunden 276.1093.

B₂(2-C₄H₂S-5-(CCMe))₂(NMe₂)₂, **3**

Zu einer Lösung von 2-Brom-5-(propin-1-yl)thiophen (1.00 g, 4.75 mmol, 2.1 Äq.) in Benzol (80 mL) wurde eine Lösung von *n*-Butyllithium (2.5 M, 2.08 mL, 5.20 mmol, 2.3 Äq.) in Hexan bei 5 °C portionsweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Daraufhin wurde die gelbe Suspension auf 5 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlordiboran(4) (408 mg, 2.26 mmol) in Benzol (10 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 2 h gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (30 mL) suspendiert, über Celite filtriert, das Filtrat eingengt und bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **3** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 78% (620 mg, 2.26 mmol) isoliert

werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7.10$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.54$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.54$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 3.07 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.94 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (s, 6H, C_qCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 145.6$ (BC^{Ar}), 134.9 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 131.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 128.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 91.1 (C_qCH_3), 73.5 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{C}_q$), 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.9 (C_qCH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 43.1$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ nicht detektiert.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2230\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2]$: berechnet C 61.40, H 6.30, N 7.96%; gefunden C 61.14, H 6.39, N 7.75%.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 352.1405; gefunden 352.1406.

5.2.2 Vorversuche zur Hydroborierung der dargestellten Diborane(4)

(Me_2N)BCat

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 54.3 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Catecholboran (13.0 mg, 109 μmol , 2 Äq.) gegeben. Die farblose Reaktionsmischung wurde 1 d bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (2 mL) gelöst und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. (Me_2N)BCat konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 74% (6.55 mg, 40.2 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Anmerkung: Die NMR-Daten stimmen mit literaturbekannten Daten überein.^[212]

Umsetzung von $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ mit (Diisopropyl)aminoboran

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 54.3 μmol) in Benzol (1 mL) wurde (Diisopropyl)aminoboran (6.14 mg, 54.3 μmol) gegeben. Die farblose Reaktionsmischung wurde 10 d bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

¹H-NMR (400.6 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.63$ Hz), 6.92 (s), 6.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.63$ Hz), 4.15 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.62$ Hz), 3.35 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.31$ Hz), 3.15 (s), 2.96 (s), 2.61 (s), 2.59 (s), 1.23 – 1.18 (m) ppm.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 50.1 (br s), 38.4 (br s) ppm.

5.2.3 Synthese von Modellverbindungen *via* Hydroborierung mit Diarylboranen

B₂(C₆H₂-2,6-Me₂-4-(CHCHBMes₂))₂(NMe₂)₂, **5**

Zu einer Lösung von B₂(C₆H₂-2,6-Me₂-4-CCH))₂(NMe₂)₂ (200 mg, 543 μ mol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Dimesitylboran (273 mg, 1.09 mmol, 2 Äq.) in Benzol (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der farblose Filtrerrückstand mit kaltem Pentan (5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **5** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 71% (336 mg, 387 μ mol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.67$ Hz, 2H, BCH), 7.01 (s, 2H, C^{Ar}H), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.66$ Hz, 2H, C^{Ar}CH), 6.86 (s, 2H, C^{Ar}H), 6.79 (s, 8H, C^{Ar}H), 3.09 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.52 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.25 (s, 12H, C^{Ar}CH₃), 2.17 (s, 6H, C^{Ar}CH₃), 2.13 (s, 24H, C^{Ar}CH₃), 1.41 (s, 6H, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ = 154.7 (C^{Ar}CH), 150.2 (BC^{Ar}), 142.1 (BC^{Ar}), 140.2 (C^{Ar}CH₃), 138.1 (C^{Ar}CH₃), 138.1 (C^{Ar}CH₃), 138.0 (C^{Ar}CH₃), 134.7 (CHC_q), 134.4 (BCH), 127.8 (C^{Ar}H), 125.7 (C^{Ar}H), 125.6 (C^{Ar}H), 44.2 (N(CH₃)₂), 40.1 (N(CH₃)₂), 23.0 (C^{Ar}CH₃), 22.2 (C^{Ar}CH₃), 21.0 (C^{Ar}CH₃), 20.1 (C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃, 233 K): δ = 73.1 (br s), 50.2 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1585 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1593 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₆₀H₇₆B₄N₂]: berechnet C 82.98, H 8.82, N 3.23%; gefunden C 82.59, H 8.86, N 3.20%.

HRMS LIFDI für [C₆₀H₇₆B₄N₂]⁺ = [M]⁺: berechnet 868.6375; gefunden 868.6375.

B₂(C₆H₄-4-(CHCMeBMes₂))₂(NMe₂)₂, **6**

Zu einer Lösung von B₂(C₆H₄-4-CCMe))₂(NMe₂)₂ (200 mg, 588 μ mol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Dimesitylboran (295 mg, 1.18 mmol, 2 Äq.) in Benzol (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 75 °C gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, das Filtrat eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **6** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 61% (302 mg, 359 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7.32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.94$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.02$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.94 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.50$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}$), 6.79 (s, 8H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 3.04 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.75 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.28 (s, 12H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 2.16 (s, 24H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 2.12 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.53$ Hz, 6H, C_qCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 149.2$ (BC_q), 145.9 (BC^{Ar}), 145.4 (C_qCH), 142.3 (BC^{Ar}), 140.6 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 138.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 136.5 (C_qCH), 131.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 129.1 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 128.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 44.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 21.3 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 18.1 (C_qCH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 75.9$ (br s), 49.0 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1580\text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1598\text{ cm}^{-1}$, 1583 cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{B}_4\text{N}_2]$: berechnet C 82.89, H 8.64, N 3.33%; gefunden C 82.59, H 8.74, N 3.07%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{B}_4\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 840.6062; gefunden 840.6056.

$\text{B}_2(2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-(CHCMeBMes}_2)_2(\text{NMe}_2)_2$, **7**

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-(CCMe)}_2(\text{NMe}_2)_2$ (200 mg, 568 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Dimesitylboran (285 mg, 1.14 mmol, 2 Äq.) in Benzol (5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, das Filtrat eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **7** konnte als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 74% (356 mg, 418 μmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.63$ (m, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}$), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.65$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.65$ Hz, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.78 (s, 8H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 2.82 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.43 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.35$ Hz, 6H, C_qCH_3), 2.26 (s, 24H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 2.17 (s, 12H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 148.4$ (BC^{Ar}), 147.2 (BC_q), 146.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}$), 142.7 (BC^{Ar}), 140.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 139.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}$), 138.5 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 136.0 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 132.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 128.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 45.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 21.3 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 18.9 (C_qCH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 75.1$ (br s), 44.4 (br s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1564 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1567 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{N}_2\text{S}_2]$: berechnet C 76.08, H 8.04, N 3.29%; gefunden C 75.84, H 7.80, N 3.11%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{N}_2\text{S}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 852.5191; gefunden 852.5191.

5.2.4 Oligomerisierung der dargestellten Diborane(4) via Hydroborierung mit Arylboranen

$\mathbf{8}^{\text{Mes}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (180 mg, 489 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Mesitylboran (65.0 mg, 489 μmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $\mathbf{8}^{\text{Mes}}$ konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 79% (193 mg) isoliert werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.30 - 6.60$ (m, 10H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$, CH), 3.14 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.57 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 - 1.10 (m, 21H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1587 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$.

$\mathbf{8}^{\text{Dur}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (442 mg, 1.20 mmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Durylboran (175 mg, 1.20 mmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen

und im Hochvakuum getrocknet. **8^{Dur}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 94% (582 mg) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 7.30 - 6.40$ (m, 9H, C^{Ar}H, CH), 3.16 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.59 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.40 - 1.10 (m, 24H, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): *nicht detektiert*.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1586 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1595 \text{ cm}^{-1}$.

9^{Mes}

Zu einer Lösung von B₂(C₆H₄-4-CCMe)₂(NMe₂)₂ (200 mg, 588 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Mesitylboran (78.0 mg, 588 μmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **9^{Mes}** konnte als hellorangener Feststoff mit einer Ausbeute von 30% (83.0 mg) isoliert werden.

¹H-NMR (400.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 7.60 - 7.00$ (m, 10H, C^{Ar}H, CH), 6.80 (br s, 2H, C^{Ar}H), 3.06 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.77 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.30 - 2.00 (m, 15H, C_qCH₃, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): *nicht detektiert*.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1599 \text{ cm}^{-1}$.

9^{Dur}

Zu einer Lösung von B₂(C₆H₄-4-CCMe)₂(NMe₂)₂ (200 mg, 588 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Durylboran (86.0 mg, 588 μmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **9^{Dur}** konnte als hellorangener Feststoff mit einer Ausbeute von 65% (187 mg) isoliert werden.

¹H-NMR (400.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 7.50 - 6.70$ (m, 11H, C^{Ar}H, CH), 3.05 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.76 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.30 - 1.70 (m, 18H, C_qCH₃, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): *nicht detektiert*.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1598 \text{ cm}^{-1}$.

10^{Mes}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-(CCMe)}_2(\text{NMe}_2)_2)$ (200 mg, 568 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Mesitylboran (75.0 mg, 568 μmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **10^{Mes}** konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 44% (120 mg) isoliert werden.

¹H-NMR (400.6 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7.20 - 6.60$ (m, 8H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$, CH), 3.14 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.57 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 - 1.70 (m, 15H, C_qCH_3 , $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl_3 , 297 K): *nicht detektiert*.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1563 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$.

10^{Dur}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-(CCMe)}_2(\text{NMe}_2)_2)$ (250 mg, 710 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Suspension von Durylboran (104 mg, 710 μmol) in Benzol (2 mL) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (5 mL) suspendiert, filtriert, der Filtrerrückstand mit Hexan (15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **10^{Dur}** konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 56% (200 mg) isoliert werden.

¹H-NMR (400.6 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.40 - 6.50$ (m, 8H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$, CH), 3.20 - 2.70 (m, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 - 1.70 (m, 18H, C_qCH_3 , $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): *nicht detektiert*.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1564 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1568 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.5 Versuche zur Aufklärung und Unterbindung der Nebenreaktion

HBMes(NMe₂), **11**

Zu einer Suspension von Mesitylboran (12.2 mg, 91.0 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Bis(dimethylamino)mesitylboran (20.0 mg, 91.0 μmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 60 °C gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. **11** wurde ohne weitere Aufreinigung als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 88% (28.0 mg, 160 μmol) erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.83 (m, 2H, C^{Ar}H), 5.41 (m, 1H, BH), 2.76 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.36 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.25 (s, 6H, C^{Ar}CH₃), 2.23 (s, 3H, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 139.0 (C^{Ar}CH₃), 136.8 (C^{Ar}CH₃), 127.5 (C^{Ar}H), 44.6 (N(CH₃)₂), 38.6 (N(CH₃)₂), 21.7 (C^{Ar}CH₃), 21.3 (C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 41.5 (d, ¹J_{BH} = 109.3 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ (B–H) = 2445 cm⁻¹.

HRMS ASAP for [C₁₁H₁₉BN]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 176.1605; gefunden 176.1600.

B₂(C₆H₂-2,6-Me₂-4-(CHCHBCat))₂(NMe₂)₂, **12**

Zu einer Lösung von B₂(C₆H₂-2,6-Me₂-4-CCH)₂(NMe₂)₂ (100 mg, 268 μmol) und Wilkinson-Katalysator (2.50 mg, 2.68 μmol , 0.01 Äq.) in Benzol (10 mL) wurden Catecholboran (71.0 mg, 590 μmol , 2.2 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan (10 mL) suspendiert, filtriert, das Filtrat eingengt und bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **12** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 84% (136 mg, 225 μmol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): δ = 7.62 (d, ³J_{HH} = 18.46 Hz, 2H, BCH), 7.25 (m, 4H, C^{Ar}H), 7.11 (s, 2H, C^{Ar}H), 7.09 (m, 4H, C^{Ar}H), 6.93 (s, 2H, C^{Ar}H), 6.38 (d, ³J_{HH} = 18.47 Hz, 2H, C^{Ar}CH), 3.14 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.58 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.25 (s, 12H, C^{Ar}CH₃), 1.43 (s, 6H, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): δ = 153.0 (C^{Ar}CH), 149.9 (BC^{Ar}), 148.2 (OC^{Ar}), 138.3 (C^{Ar}CH₃), 138.2 (C^{Ar}CH₃), 134.1 (C^{Ar}C_q), 125.1 (C^{Ar}H), 124.7 (C^{Ar}H), 122.6 (C^{Ar}H), 112.2 (C^{Ar}H), 109.9 (BCH), 44.3 (N(CH₃)₂), 40.3 (N(CH₃)₂), 22.3 (C^{Ar}CH₃), 20.0 (C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 50.0 (br s), 32.0 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1548 \text{ cm}^{-1}$.

Raman: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1621, 1598 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{B}_4\text{N}_2\text{O}_4]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 608.3355; gefunden 608.3349.

5.2.6 Reaktivität der dargestellten Modellverbindungen und Oligomere gegenüber Reduktionsmitteln

$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-Me}_2\text{-4-(CHCHBMes}_2))_2(\text{NMe}_2)_2]$, 5^{Red}

Kaliumgraphit (5.00 mg, 34.5 μmol , 3 Äq.) wurde zu einer Lösung von **5** (10.0 mg, 11.5 μmol) in Benzol (1 mL) zugegeben. Die Suspension wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch Trocknung im Hochvakuum konnte 5^{Red} mit einer Ausbeute von 87% (9.00 mg, 10.0 μmol) als grüner Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{B}_4\text{N}_2\text{K}_2]$: berechnet C 76.12, H 8.09, N 2.96%; gefunden C 76.43, H 8.17, N 3.35%.

Anmerkung: 5^{Red} zersetzt sich in Lösung innerhalb einer Stunde. Als Feststoff kann es bei -30°C für wenige Tage gelagert werden.

$\text{K}_2[\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-(CHCMeBMes}_2))_2(\text{NMe}_2)_2]$, 6^{Red}

Kaliumgraphit (7.00 mg, 53.4 μmol , 3 Äq.) wurde zu einer Lösung von **6** (15.0 mg, 17.8 μmol) in Benzol (1 mL) zugegeben. Die Suspension wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch Trocknung im Hochvakuum konnte 6^{Red} mit einer Ausbeute von 61% (10.0 mg, 10.9 μmol) als violetter Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{B}_4\text{N}_2\text{K}_2]$: berechnet C 75.83, H 7.09, N 3.05%; gefunden C 75.75, H 7.91, N 2.85%.

Anmerkung: 6^{Red} zersetzt sich in Lösung innerhalb einer Stunde. Als Feststoff kann es bei -30°C für wenige Tage gelagert werden.

$\text{K}_2[\text{B}_2(2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-(CHCMeBMes}_2))_2(\text{NMe}_2)_2]$, 7^{Red}

Kaliumgraphit (4.00 mg, 32.1 μmol , 3 Äq.) wurde zu einer Lösung von **7** (10.0 mg, 10.7 μmol) in Benzol (1 mL) zugegeben. Die Suspension wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch Trocknung im Hochvakuum konnte 7^{Red} mit einer Ausbeute von 52% (5.00 mg, 4.90 μmol) als violetter Feststoff isoliert werden.

Elementaranalyse für $[C_{58}H_{72}B_4N_2K_2]$: berechnet C 69.69, H 7.36, N 3.01, S:6.89%; gefunden C 68.55, H 7.48, N 4.54, S 5.50%.

Anmerkung: 7^{Red} zersetzt sich in Lösung innerhalb einer Stunde. Als Feststoff kann es bei -30 °C für wenige Tage gelagert werden.

5.2.7 Synthese neuer 1,2-Dialkinyldiborane(4)

Natriumpropinylid

Durch eine Lösung von Natriumhexamethyldisilazid (1.00 g, 5.45 mmol) in einer 4:1 Mischung von Hexan und Diethylether (50 mL) wurde für 15 min Propin geleitet und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene farblose Suspension wurde filtriert und der Filtrückstand mit 10 mL Pentan gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff (270 mg, 4.35 mmol, 80% Ausbeute) wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

$B_2(CCSiMe_3)_2(NMe_2)_2$, 13^{TMS}

Zu einer Lösung von Trimethylsilylacetylen (1.00 g, 10.2 mmol, 2.2 Äq.) in Hexan (500 mL) wurde tropfenweise eine 1.6 molare Lösung von *n*-Butyllithium (6.38 mL, 10.2 mmol, 2.2 Äq.) in Hexan zugegeben. Die entstandene beige Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf -78 °C gekühlt. Zur Reaktionsmischung wurde eine Lösung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dichlorodiboran(4) (829 mg, 4.59 mmol) in Hexan über 30 min zugetropft, 6 h bei dieser Temperatur gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und die erhaltene orangene Suspension 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene orangebraune Feststoff in Hexan suspendiert, über Celite filtriert, das orangene Filtrat eingengt und bei -70 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 13^{TMS} konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 78% (1.09 g, 3.58 mmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. 1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 2.86 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.69 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 0.20 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 116.9 (SiC_q), 43.2 ($N(CH_3)_2$), 42.3 ($N(CH_3)_2$), 0.3 ($Si(CH_3)_3$) ppm. *Anmerkung: Die BC_q Resonanz konnte nicht beobachtet werden.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 37.3 (s) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = -20.0$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2112 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₄H₃₀B₂N₂Si₂]: berechnet C 55.28, H 9.94, N 9.21%; gefunden C 55.37, H 9.90, N 9.15%.

HRMS ASAP für [C₁₄H₃₁B₂N₂Si₂]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 305.2206; gefunden 305.2203.

B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂, 13^{Me}

Zu einer Suspension von Natriumpropinylid (912 mg, 14.7 mmol, 2 Äq.) in Hexan (140 mL) wurde eine Lösung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(triflato)diboran(4) (3.00 g, 7.35 mmol) in Pentan (20 mL) zugegeben. Es wurde Diethylether (40 mL) zur Reaktionsmischung gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Das orangene Filtrat wurde eingeeengt und bei -70 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **13^{Me}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 70% (960 mg, 5.11 mmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.96$ (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.76 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.71 (s, 6H, C_qCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 107.5$ (C_qCH₃), 87.9 (BC_q), 43.2 (N(CH₃)₂), 41.9 (N(CH₃)₂), 5.2 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 38.4$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2171 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₀H₁₈B₂N₂]: berechnet C 63.93, H 9.66, N 14.91%; gefunden C 63.89, H 9.76, N 14.81%.

HRMS ASAP für [C₁₀H₁₉B₂N₂]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 189.1729; gefunden 189.1726.

B₂(CCH)₂(NMe₂)₂, 13^H

Zu einer Suspension von Natriumacetylid (706 mg, 14.7 mmol, 2 Äq.) in Hexan (140 mL) wurde eine Lösung von 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(triflato)diboran(4) (3.00 g, 7.35 mmol) in Pentan (20 mL) zugegeben. Es wurde Diethylether (40 mL) zur Reaktionsmischung gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck bei -15 °C entfernt, der Rückstand in Pentan

aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt und der entstandene Feststoff sublimiert ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar). **13^H** konnte als farbloser kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 81% (952 mg, 5.95 mmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.94$ (s, 2H, CH), 2.83 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.63 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 98.2$ (C_qH), 91.9 (BC_q identifiziert *via* HMBC), 43.1 (N(CH₃)₂), 42.1 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 37.2$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3255\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2041\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₈H₁₄B₂N₂]: berechnet C 60.12, H 8.83, N 17.53%; gefunden C 59.09, H 8.89, N 17.07%.

HRMS ASAP für [C₈H₁₅B₂N₂]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 161.1416; gefunden 161.1415.

5.2.8 Reaktivität der dargestellten 1,2-Dialkinyldiborane(4)

Hydroborierung

B₂(CHCMe(BMes₂))₂(NMe₂)₂, 14^{Me}

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (20.0 mg, 106 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Dimesitylboran (80.0 mg, 318 μmol , 3 \AA q.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **14^{Me}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 83% (61.0 mg, 88.0 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 6.73$ (s, 8H, C^{Ar}H), 6.42 (s, 2H, CH), 2.83 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.73 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.25 (s, 12H, C^{Ar}CH₃), 2.04 (s, 24H, C^{Ar}CH₃), 1.69 (d, ⁴J_{HH} = 0.95 Hz, 6H, CCH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 157.6$ (BBC_q), 155.1 (MesBC_q), 142.9 (BC^{Ar}), 140.5 ($\text{CH}_3\text{C}^{\text{Ar}}$), 137.9 ($\text{CH}_3\text{C}^{\text{Ar}}$), 128.2 (C_qH), 44.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 21.2 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 20.6 (C_qCH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 74.5$ (br s), 48.2 (br s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1605 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 688.5436; gefunden 688.5438.

$\text{B}_2(\text{CHCH}(\text{BMes}_2))_2(\text{NMe}_2)_2$, 14^{H}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (30.0 mg, 188 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Dimesitylboran (93.0 mg, 564 μmol , 3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 14^{H} konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 78% (97.0 mg, 147 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.59$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 20.45 \text{ Hz}$, 2H, CH), 7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 20.44 \text{ Hz}$, 2H, CH), 6.91 (s, 8H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 2.74 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.63 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (s, 24H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 2.29 (s, 12H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 163.0$ (BBC_q), 156.1 (MesBC_q), 143.0 (BC^{Ar}), 140.8 ($\text{CH}_3\text{C}^{\text{Ar}}$), 138.3 ($\text{CH}_3\text{C}^{\text{Ar}}$), 128.8 (C_qH), 44.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 21.3 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 71.9$ (br s), 47.2 (br s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1606 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 660.5123; gefunden 660.5133.

Deoxygenierung

$\text{OB}_2(\text{CCSiMe}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$, 15^{TMS}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCSiMe}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$ (65.0 mg, 213 μmol) in Benzol (2 mL) wurde eine Suspension von Trimethylamin-*N*-oxid (16.0 mg, 213 μmol) in Benzol (2 mL) gegeben. Die farblose Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan suspendiert

und filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **15^{TMS}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 92% (63.0 mg, 196 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.76$ (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.48 (s, 6H, N(CH₃)₂), 0.22 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 110.1$ (SiC), 39.0 (N(CH₃)₂), 35.5 (N(CH₃)₂), 0.1 (Si(CH₃)₃) ppm. *Anmerkung: Die BC_q Resonanz konnte nicht beobachtet werden.*

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 21.5$ (s) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = -19.3$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2111\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₄H₃₀B₂N₂OSi₂]: berechnet C 52.52, H 9.44, N 8.75%; gefunden C 51.62, H 9.26, N 8.29%.

HRMS ASAP für [C₁₄H₃₁B₂N₂OSi₂]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 321.2156; gefunden 321.2149.

OB₂(NMe)₂(CCMe₂)₂, 15^{Me}

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe)₂ (40.0 mg, 213 μmol) in Benzol (2 mL) wurde eine Suspension von Trimethylamin-*N*-oxid (16.0 mg, 213 μmol) in Benzol (2 mL) gegeben. Die farblose Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat nach Einengen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **15^{Me}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (39.0 mg, 190 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.84$ (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.59 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.59 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 99.7$ (C_qCH₃), 82.2 (BC_q identifiziert *via* HMBC), 39.0 (N(CH₃)₂), 35.6 (N(CH₃)₂), 4.5 (CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 22.0$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2193\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₀H₁₈B₂N₂O]: berechnet C 58.91, H 8.90, N 13.74%; gefunden C 59.29, H 9.11, N 13.53%.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: berechnet 205.1678; gefunden 205.1677.

$\text{OB}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$, 15^{H}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (34.0 mg, 213 μmol) in Pentan (2 mL) wurde eine Suspension von Trimethylamin-*N*-oxid (16.0 mg, 213 μmol) in Pentan (2 mL) gegeben. Die farblose Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile bei 0 °C und 100 mbar entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile bei 0 °C und 100 mbar entfernt.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.71$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.67 (s, 2H, CH), 2.46 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 21.8$ (s) ppm.

Anmerkung: Alle Versuche zur weiteren Aufreinigung schlugen aufgrund des niedrigen Siedepunkts fehl.

Halogenierung

$\text{IB}(\text{CCMe})_2(\text{NMe}_2)$, $16^{\text{Me-I}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCMe})_2(\text{NMe}_2)_2$ (30.0 mg, 160 μmol) in C_6D_6 (1 mL) wurde Iod (40.6 mg, 160 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt und aufgrund des niedrigen Siedepunkts und beginnender Zersetzung direkt in Lösung charakterisiert.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.65$ (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 109.5$ (BC_q), 87.0 (CH_3C_q), 44.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.8 (C_qCH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 19.9$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2197 \text{ cm}^{-1}$.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität und des niedrigen Siedepunkts des Produkts war eine Charakterisierung mittels HRMS nicht möglich.

$\text{IB}(\text{CCH})(\text{NMe}_2)$, $16^{\text{H-I}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 125 μmol) in C_6D_6 (1 mL) wurde Iod (32.0 mg, 125 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemperatur

gerührt und aufgrund des niedrigen Siedepunkts und beginnender Zersetzung direkt in Lösung charakterisiert.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.80$ (s, 1H, CH), 2.52 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.48 (s, 3H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 98.7$ (BC_q), 82.9 (C_qCH), 44.2 (N(CH₃)₂), 41.5 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 19.7$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3287 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2069 \text{ cm}^{-1}$.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität und des niedrigen Siedepunkts des Produkts war eine Charakterisierung mittels HRMS nicht möglich.

BrB(CCMe)(NMe₂), 16^{Me}-Br

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (30.0 mg, 160 μmol) in C₆D₆ (1 mL) wurde eine Lösung von Brom (0.5 M, 320 μL , 160 μmol) in C₆D₆ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt und aufgrund des niedrigen Siedepunkts und beginnender Zersetzung direkt in Lösung charakterisiert.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.63$ (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.53 (s, 3H, N(CH₃)₂), 1.48 (s, 3H, C_qCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 106.6$ (BC_q), 83.4 (CH₃C_q), 41.3 (N(CH₃)₂), 40.3 (N(CH₃)₂), 4.6 (C_qCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 25.1$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2199 \text{ cm}^{-1}$.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität und des niedrigen Siedepunkts des Produkts war eine Charakterisierung mittels HRMS nicht möglich.

BrB(CCH)(NMe₂), 16^H-Br

Zu einer Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (20.0 mg, 125 μmol) in C₆D₆ (1 mL) wurde eine Lösung von Brom (0.5 M, 250 μL , 125 μmol) in C₆D₆ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt und aufgrund des niedrigen Siedepunkts und beginnender Zersetzung direkt in Lösung charakterisiert.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 2.58$ (s, 1H, CH), 2.49 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.40 (s, 3H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 96.4$ (C_qCH), 41.3 (N(CH₃)₂), 40.2 (N(CH₃)₂) ppm. *Anmerkung: Das borgebundene Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.*

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 24.8$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3289 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2073 \text{ cm}^{-1}$.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität und des niedrigen Siedepunkts des Produkts war eine Charakterisierung mittels HRMS nicht möglich.

$\text{IB}(\text{C}_2\text{I}_2\text{Me})(\text{NMe}_2)$, 17^{Me}-I

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCMe})_2(\text{NMe}_2)_2$ (30.0 mg, 160 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Iod (120 mg, 480 μmol , 3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. 17^{Me}-I konnte als leicht gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 65% erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.58$ (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.21 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 104.2$ (BC_q), 97.3 (CH_3C_q), 44.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 37.9 (C_qCH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 28.9$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS ASAP für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{BI}_3\text{N}]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 475.8035; gefunden 475.8023.

$\text{IB}(\text{C}_2\text{I}_2\text{H})(\text{NMe}_2)$, 17^{H}-I

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 125 μmol) in Benzol (1 mL) wurde Iod (95.0 mg, 375 μmol , 3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. 17^{H}-I konnte als leicht gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 58% erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.51$ (s, 1H, CH), 2.50 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 104.6$ (BC_q), 82.9 (C_qCH), 44.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 29.2$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1583 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_4\text{H}_7\text{BI}_3\text{N}]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 460.7800; gefunden 460.7790.

BrB(C₂Br₂Me)(NMe₂), 17^{Me}-Br

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (30.0 mg, 160 μmol) in Benzol (1 mL) wurde eine Lösung von Brom (0.5 M, 960 μL, 480 μmol, 3 Äq.) in Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. **17^{Me}-Br** konnte als leicht gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 72% erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 2.50 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.38 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.06 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 122.4 (CH₃C_q), 117.9 (BC_q), 40.5 (N(CH₃)₂), 39.7 (N(CH₃)₂), 26.9 (C_qCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 31.3 (s) ppm.

IR: ν̄(C=C) = 1636 cm⁻¹.

HRMS LIFDI für [C₅H₁₀BBBr₃N]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 333.8430; gefunden 333.8426.

BrB(C₂HBr₂)(NMe₂), 17^H-Br

Zu einer Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (20.0 mg, 125 μmol) in Benzol (1 mL) wurde eine Lösung von Brom (0.5 M, 750 μL, 375 μmol, 3 Äq.) in Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. **17^H-Br** konnte als leicht gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 67% erhalten werden.

Isomer 1 (75%): **¹H-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.21 (s, 1H, CH), 2.43 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.29 (s, 3H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 118.5 (BC_q), 109.2 (C_qCH), 40.5 (N(CH₃)₂), 39.8 (N(CH₃)₂) ppm.

Isomer 2 (25%): **¹H-NMR** (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.43 (s, 1H, CH), 2.39 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.12 (s, 3H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 122.2 (BC_q), 115.4 (C_qCH), 41.3 (N(CH₃)₂), 40.1 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 31.3 (s) ppm.

IR: ν̄(C=C) = 1600 cm⁻¹.

HRMS LIFDI für [C₄H₈BBBr₃N]⁺ = [M + H]⁺: berechnet 319.8274; gefunden 319.8269.

Hydrierung

BH(*n*-Pr)(NMe₂), 18^{Me}

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (30.0 mg, 160 μmol) in Dichlormethan (1 mL) wurden katalytische Mengen Palladium/Kohle(10 wt%) (5.00 mg, 4.70 μmol, 2.9 mol%) gegeben. Die Argonatmosphäre wurde in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen gegen eine Wasserstoffatmosphäre getauscht. Die farblose Suspension wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in ein neues Gefäß umkondensiert, die Charakterisierung der leicht flüchtigen Verbindung **18^{Me}** erfolgte *in situ*.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 4.33 (m, 1H, BH), 2.88 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.71 (s, 3H, N(CH₃)₂), 1.39 (m, 2H, CH₃CH₂), 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.74 (td, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 2H, BCH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 45.3 (N(CH₃)₂), 37.9 (N(CH₃)₂), 20.9 (br s, BCH₂), 19.6 (CH₂CH₃), 17.1 (CH₃CH₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 43.2 (d, ¹J_{BH} = 86.3 Hz) ppm.

(*i*Pr)BH(*n*-Pr)(NMe₂), 19^{Me}

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (30.0 mg, 160 μmol) in Diethylether (1 mL) wurden katalytische Mengen Palladium/Kohle(10 wt%) (5.00 mg, 4.70 μmol, 2.9 mol%) gegeben. Die Argonatmosphäre wurde in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen gegen eine Wasserstoffatmosphäre getauscht. Die farblose Suspension wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in ein neues Gefäß umkondensiert und es wurde eine Lösung von *i*Pr (24.0 mg, 160 μmol) in Diethylether (1 mL) zugegeben. Die blassgelbe Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **19^{Me}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 42% (17.0 mg, 67.0 μmol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6.30 (s, 2H, NCH), 6.15 (s, 2H, CH₃CH), 3.39 (m, 1H, BH), 2.61 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.35 (m, 1H, BCH₂), 1.07 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.01 (m, 12H, CHCH₃) 0.81 (m, 1H, BCH₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 174.9$ (BC_q), 114.5 (NCH), 47.5 (CH_3CH), 47.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 (br s, BCH_2), 24.0 (CHCH_3), 23.4 (CHCH_3), 22.8 (CH_3CH_2), 19.9 (CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -4.1$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 82.3$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2054$ cm^{-1} .

(iPr)BH(Et)(NMe₂), **19^H**

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 130 μmol) in Diethylether (1 mL) wurden katalytische Mengen Palladium/Kohle(10 wt%) (5.00 mg, 4.70 μmol , 3.6 mol%) gegeben. Die Argonatmosphäre wurde in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen gegen eine Wasserstoffatmosphäre getauscht. Die farblose Suspension wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in ein neues Gefäß umkondensiert und es wurde eine Lösung von iPr (19.0 mg, 130 μmol) in Diethylether (1 mL) zugegeben. Die blassgelbe Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden. Der Rückstand wurde mit Hexan (1 mL) aufgenommen, filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **19^H** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 45% (14.0 mg, 56.0 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.19$ (s, 2H, NCH), 6.03 (s, 2H, CH_3CH), 2.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 1H, BH), 1.70 (m, 1H, BCH_2), 1.53 (m, 1H, BCH_2), 1.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.26 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12H, CHCH_3) 1.02 (m, 2H, CH_3CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 170.9$ (BC_q), 115.3 (NCH), 48.4 (CH_3CH), 46.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (CHCH_3), 22.7 (CHCH_3), 14.7 (q, $^1J_{\text{BC}} = 45.4$ Hz, BCH_2), 13.8 (CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -6.3$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 85.8$ Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2121$ cm^{-1} .

HRMS ASAP für $[\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BN}_3]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: berechnet 238.2449; gefunden 238.2447.

Reaktivität gegenüber ausgewählten Aziden**PhN(B(CCSiMe₃)(NMe₂))₂, 20^{TMS}-Ph**

Zu einer Lösung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ (60.0 mg, 197 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azidobenzol (35.3 mg, 296 μmol, 1.5 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. 20^{TMS}-Ph konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 78% (60.9 mg, 154 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.14 (m, 2H, C^{Ar}H), 6.95 (tt, ⁴J_{HH} = 1.13 Hz, ³J_{HH} = 7.35 Hz, 1H, C^{Ar}H), 6.86 (m, 2H, C^{Ar}H), 2.96 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.53 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 0.03 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 148.5 (N^{C^{Ar}}), 127.8 (C^{Ar}H), 126.8 (C^{Ar}H), 122.3 (C^{Ar}H), 113.3 (BC_q), 110.9 (SiC_q), 41.0 (N(CH₃)₂), 39.3 (N(CH₃)₂), 0.0 (Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 25.1 (s) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = –19.4 (s) ppm.

IR: nicht detektiert.

Elementaranalyse für [C₂₀H₃₅B₂N₃Si₂] berechnet C 60.77, H 8.92, N 10.63%; gefunden C 59.42, H 8.60, N 10.51%.

HRMS LIFDI für [C₂₀H₃₅B₂N₃Si₂]⁺ = [M]⁺ berechnet 395.2550; gefunden 395.2550.

4-(CN)PhN(B(CCSiMe₃)(NMe₂))₂, 20^{TMS}-Ph^{CN}

Zu einer Lösung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ (60.0 mg, 197 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-4-Cyanobenzol (28.4 mg, 197 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 8 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. 20^{TMS}-Ph^{CN} konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 86% (71.0 mg, 169 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.10 (d, ³J_{HH} = 8.67 Hz, 2H, C^{Ar}H), 6.72 (d, ³J_{HH} = 8.66 Hz, 2H, C^{Ar}H), 2.86 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.30 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 0.05 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 152.8$ (NC^{Ar}), 132.1 (C^{ArH}), 126.2 (C^{ArH}), 120.4 (BC_q), 119.6 ($\text{N}\equiv\text{C}_q$), 112.1 (SiC_q), 105.7 (CC^{Ar}), 40.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 38.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 25.3$ (s) ppm.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = -19.2$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2220 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_2]$ berechnet C 60.01, H 8.15, N 13.33%; gefunden C 59.9, H 8.19, N 13.21%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_2]^+ = [\text{M}]^+$ berechnet 420.2503; gefunden 420.2501.

4-(OMe)PhN(B(CCSiMe₃)(NMe₂))₂, 20^{TMS}-Ph^{OMe}

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCSiMe}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$ (30.0 mg, 98.6 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-4-Methoxybenzol (16.0 mg, 108 μmol , 1.1 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C umkristallisiert. **20^{TMS}-Ph^{OMe}** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 78% (65.5 mg, 154 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.93$ Hz, 2H, C^{ArH}), 6.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.90$ Hz, 2H, C^{ArH}), 3.35 (s, 3H, 2.96 OCH_3), (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.48 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 0.08 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 156.4$ (OC^{Ar}), 142.0 (NC^{Ar}), 128.4 (C^{ArH}), 113.7 (C^{ArH}), 111.0 (SiC_q), 55.0 (OCH_3), 40.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 0.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 25.3$ (s) ppm.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -19.7$ (s) ppm.

IR: nicht detektiert.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_3\text{OSi}_2]$ berechnet C 59.30, H 8.77, N 9.88%; gefunden C 58.72, H 8.87, N 9.91%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}_3\text{OSi}_2]^+ = [\text{M}]^+$ berechnet 425.2656; gefunden 425.2650.

4-MePhN(B(CCSiMe₃)(NMe₂))₂, 20^{TMS}-pTol

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCSiMe}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$ (60.0 mg, 197 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-4-Methylbenzol (40.0 mg, 296 μmol , 1.5 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung

wurde 12 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. **20^{TMS}-pTol** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 63% (50.8 mg, 124 µmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 7.02$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz, 2H, C^{Ar}H), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.64$ Hz, 2H, C^{Ar}H), 2.96 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.48 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.15 (s, 6H, C^{Ar}CH₃), 0.08 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 146.3$ (NC^{Ar}), 131.9 (CH₃C^{Ar}), 128.9 (C^{Ar}H), 127.1 (C^{Ar}H), 120.4 (BC_q), 110.9 (SiC_q), 41.0 (N(CH₃)₂), 39.0 (N(CH₃)₂), 20.9 (C^{Ar}CH₃), 0.0 (Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 25.4$ (s) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = -19.7$ (s) ppm.

IR: nicht detektiert.

Elementaranalyse für [C₂₁H₃₇B₂N₃Si₂] berechnet C 61.62, H 9.11, N 10.27%; gefunden C 61.50, H 9.00, N 10.39%.

HRMS LIFDI für [C₂₁H₃₇B₂N₃Si₂]⁺ = [M]⁺ berechnet 409.2707; gefunden 409.2704.

4-(CF₃)PhN(B(CCSiMe₃)(NMe₂))₂, 20^{TMS}-Ph^{CF₃}

Zu einer Lösung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ (60.0 mg, 197 µmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-4-(Trifluormethyl)benzol (55.4 mg, 296 µmol, 1.5 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. **20^{TMS}-Ph^{CF₃}** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 84% (76.4 mg, 165 µmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 233 K): $\delta = 7.38$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.42$ Hz, 2H, C^{Ar}H), 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.23$ Hz, 2H, C^{Ar}H), 2.98 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.50 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.15 (s, 6H C^{Ar}CH₃), 0.00 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 233 K): $\delta = 151.5$ (NC^{Ar}), 125.9 (C^{Ar}H), 124.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271$ Hz, C^{Ar}CF₃), 124.6 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.71$ Hz, C^{Ar}H), 123.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.2$ Hz, CF₃C^{Ar}), 112.0 (BC_q), 111.4 (SiC_q), 41.0 (N(CH₃)₂), 39.4 (N(CH₃)₂), –0.3 (Si(CH₃)₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 24.5$ (s) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CDCl₃, 233 K): $\delta = -61.1$ (s) ppm.

²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃, 233 K): $\delta = -19.0$ (s) ppm.

IR: *nicht detektiert.*

Elementaranalyse für [C₂₁H₃₄B₂F₃N₃Si₂] berechnet C 54.44, H 7.40, N 9.07%; gefunden C 54.05 H 7.33, N 9.40%.

HRMS LIFDI für [C₂₁H₃₄B₂F₃N₃Si₂]⁺ = [M]⁺ berechnet 463.2424; gefunden 463.2420.

PhN(B(CCMe)(NMe₂))₂, 20^{Me}-Ph

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (50.0 mg, 266 μ mol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azidobenzol (95.0 mg, 798 μ mol, 3 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C umkristallisiert. **20^{Me}-Ph** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (66.0 mg, 237 μ mol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 7.17$ (m, 2H, C^{Ar}H), 6.94 (m, 1H, C^{Ar}H), 6.81 (m, 2H, C^{Ar}H), 2.97 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.54 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 1.78 (s, 2H, C_qCH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 148.9$ (NC^{Ar}), 128.2 (C^{Ar}H), 126.0 (C^{Ar}H), 121.9 (C^{Ar}H), 100.5 (CH₃C_q), 84.5 (BC_q), 40.7 (N(CH₃)₂), 39.1 (N(CH₃)₂), 4.7 (C_qCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): $\delta = 25.5$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2178 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₆H₂₃B₂N₃] berechnet C 68.66, H 8.31, N 15.06%; gefunden C 68.79, H 8.41, N 15.01%.

HRMS ASAP für [C₁₆H₂₄B₂N₃]⁺ = [M + H]⁺ berechnet 280.2151; gefunden 280.2147.

2-MePhN(B(CCMe)(NMe₂))₂, 20^{Me}-oTol

Zu einer Lösung von B₂(CCMe)₂(NMe₂)₂ (50.0 mg, 266 μ mol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-2-Methylbenzol (46.0 mg, 346 μ mol, 1.3 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C umkristallisiert. **20^{Me}-oTol** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 69% (54.0 mg, 184 μ mol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten

Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.11$ (m, 1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 7.04 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.95 (td, $^4J_{\text{HH}} = 1.14$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.39$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.76 (m, 1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 2.92 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.52 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.16 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 1.73 (s, 6H, C_qCH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 148.5$ (NC^{Ar}), 135.5 ($\text{CH}_3\text{C}^{\text{Ar}}$), 130.4 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 129.1 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 126.1 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 123.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 100.2 (CH_3C_q), 40.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 38.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_3$), 4.6 (C_qCH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 25.3$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2211\text{ cm}^{-1}$, 2181 cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_3]$ berechnet C 69.68, H 8.60, N 14.34%; gefunden C 69.25, H 8.51, N 14.47%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_3]^+ = [\text{M}]^+$ berechnet 293.2229; gefunden 293.2224.

PhN(B(CCH)(NMe₂))₂, 20^H-Ph

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (80.0 mg, 500 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azidobenzol (120 mg, 1.00 mmol, 2 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. **20^H-Ph** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 83% (104 mg, 415 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.16$ (m, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 7.07 (m, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.94 (tt, $^4J_{\text{HH}} = 1.21$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.30$ Hz, 1H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 2.88 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.42 (br s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.22 (s, 2H, C_qH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 148.4$ (NC^{Ar}), 128.6 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 128.4 (BC_q), 126.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 123.0 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 91.8 (HC_q), 40.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 38.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 25.7$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3267\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2061\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_3]$ berechnet C 67.01, H 7.63, N 16.74%; gefunden C 66.61, H 7.63, N 16.85%.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_3]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet 252.1838; gefunden 252.1834.

2-MePhN(B(CCH)(NMe₂))₂, 20^H-oTol

Zu einer Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (50.0 mg, 313 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-2-Methylbenzol (54.0 mg, 403 μmol, 1.3 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. **20^H-oTol** konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 73% (60.0 mg, 228 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.13 (m, 1H, C^{Ar}H), 7.07 (m, 1H, C^{Ar}H), 7.00 (td, ⁴J_{HH} = 1.41 Hz, ³J_{HH} = 7.37 Hz, 1H, C^{Ar}H), 6.81 (m, 1H, C^{Ar}H), 2.97 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.56 (br s, 6H, N(CH₃)₂), 2.47 (s, 2H, C_qH), 2.18 (s, 3H, C^{Ar}CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 147.6 (NC^{Ar}), 135.5 (CH₃C^{Ar}), 130.6 (C^{Ar}H), 129.2 (C^{Ar}H), 126.4 (C^{Ar}H), 124.5 (C^{Ar}H), 90.9 (HC_q), 40.8 (N(CH₃)₂), 38.9 (N(CH₃)₂), 18.9 (C^{Ar}CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 25.1 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}) = 3279 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2065 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₅H₂₁B₂N₃] berechnet C 67.99, H 7.99, N 15.86%; gefunden C 68.05, H 7.78, N 16.07%.

HRMS LIFDI für [C₁₅H₂₂B₂N₃]⁺ = [M + H]⁺ berechnet 266.1994; gefunden 266.1989.

Umsetzung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ mit einem Überschuss oTolN₃

Zu einer Lösung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ (30.0 mg, 98.6 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azido-2-Methylbenzol (131 mg, 986 μmol, 10 Äq.) zugetropft. Es wurden Kupfer(I)iodid (1.88 mg, 9.86 μmol, 0.1 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 30.0 (br s) ppm.

PhN(BCl(NMe₂))₂, 23^{Cl}-Ph

Zu einer Lösung von B₂Cl₂(NMe₂)₂ (20.0 mg, 111 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azidobenzol (14.5 mg, 122 μmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer gesättigten Hexanlösung bei –30 °C umkristallisiert. **23^{Cl}-Ph** konnte

als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 43% (13.0 mg, 47.7 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 7.07$ (m, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 6.89 (m, 2H, $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 2.48 (br s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 146.6$ ($\text{N}^{\text{C}^{\text{Ar}}}$), 129.1 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 126.5 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 123.8 ($\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$), 39.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 29.8$ (s) ppm.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3]$ berechnet C 44.19, H 6.30, N 15.48%; gefunden C 44.32, H 6.68, N 15.48%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_3]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$ berechnet 272.1053; gefunden 272.1058.

Umsetzung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit einem Überschuss PhN_3

Zu einer Lösung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 111 μmol) in Benzol (1 mL) wurde 1-Azidobenzol (52.9 mg, 444 μmol , 4 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 80 °C gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 32.6$ (s), 29.8 (s), 28.8 (s), 27.3 (s) ppm.

Reaktivität gegenüber späten 3d-Übergangsmetallkomplexen

$\text{B}_2(\text{CCSiMe}_3\text{Co}_2(\text{CO})_6)_2(\text{NMe}_2)_2$, $26^{\text{TMS-Co}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCSiMe}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$ (65.0 mg, 213 μmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine Lösung von Dicobaltoctacarbonyl (146.0 mg, 426 μmol , 2 Äq.) in Dichlormethan (15 mL) gegeben. Die braune Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $26^{\text{TMS-Co}}$ konnte als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 87% (162 mg, 185 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.87$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.74 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 0.37 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 202.3$ (OC_q), 202.2 (OC_q), 96.1 (BC_q), 89.4 (SiC_q), 44.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 42.1$ (s) ppm.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -0.1$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 2076, 2034, 1979 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1576 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2]$: berechnet C 35.65, H 3.45, N 3.20%; gefunden C 35.97, H 3.72, N 3.06%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}_2] = [\text{M} - 3 \text{ CO}]$: berechnet 791.8998; gefunden 791.8982. *Anmerkung: Im HRMS-Spektrum konnte nur ein Signal für den Verlust dreier Carbonylliganden von $26^{\text{TMS}}\text{-Co}$ detektiert werden.*

$\text{B}_2(\text{CCMeCo}_2(\text{CO})_6)_2(\text{NMe}_2)_2$, 26^{Me}-Co

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCMe})_2(\text{NMe}_2)_2$ (40.0 mg, 213 μmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine Lösung von Dicobaltoctacarbonyl (146.0 mg, 426 μmol , 2 Äq.) in Dichlormethan (15 mL) gegeben. Die braune Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 26^{Me}-Co konnte als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 90% (146 mg, 192 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 2.75$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.51 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 201.7$ (OC_q), 201.5 (OC_q), 105.5 (C_qCH_3), 82.4 (BC_q), 44.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 22.28 (CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 42.8$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 2076, 2032, 1975 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}_{12}]$: berechnet C 34.78, H 2.39, N 3.69%; gefunden C 34.82, H 2.37, N 3.69%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Co}_4\text{N}_2\text{O}_9] = [\text{M} - 3 \text{ CO}]$: berechnet 675.8521; gefunden 675.8521. *Anmerkung: Im HRMS-Spektrum konnte nur ein Signal für den Verlust dreier Carbonylliganden von 26^{Me}-Co detektiert werden.*

B₂(CCHCo₂(CO)₆)₂(NMe₂)₂, 26^H-Co

Zu einer Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (40.0 mg, 213 μmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine Lösung von Dicobaltoctacarbonyl (146.0 mg, 426 μmol, 2 Äq.) in Dichlormethan (15 mL) gegeben. Die braune Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 26^H-Co konnte als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (139 mg, 190 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 6.23 (s, 2H, C_qH), 2.81 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.73 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 201.0 (OC_q), 87.6 (C_qH), 79.0 (BC_q), 44.6 (N(CH₃)₂), 38.8 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 42.3 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{O}) = 2084, 2042, 2019, 2002, 1984 \text{ cm}^{-1}$

Elementaranalyse für [C₂₀H₁₄B₂Co₄N₂O₁₂]: berechnet C 32.83, H 1.93, N 3.83%; gefunden C 32.87, H 2.01, N 3.76%.

HRMS LIFDI für [C₁₇H₁₄B₂Co₄N₂O₉] = [M – 3 CO]: berechnet 647.8208; gefunden 647.8204.

Anmerkung: Im HRMS-Spektrum konnte nur ein Signal für den Verlust dreier Carbonylliganden von 26^H-Co detektiert werden.

B₂(CCSiMe₃Ni₂(Cp)₂)₂(NMe₂)₂, 26^{TMS}-Ni

Zu einer Lösung von B₂(CCSiMe₃)₂(NMe₂)₂ (40.0 mg, 131 μmol) in Toluol (1 mL) wurde eine Lösung von Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer (80.0 mg, 262 μmol, 2 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Die rote Suspension wurde 16 h bei 105 °C gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei –30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 26^{TMS}-Ni konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 82% (86.0 mg, 107 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei –30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 5.20 (s, 10H, C^{Ar}H), 5.18 (s, 10H, C^{Ar}H), 2.89 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.77 (s, 6H, N(CH₃)₂), 0.40 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 107.3$ (SiC_q), 94.0 (BC_q), 87.4 (C^{ArH}), 87.3 (C^{ArH}), 45.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 43.0$ (s) ppm.

^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -8.4$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1565 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ni}_4\text{Si}_2]$: berechnet C 51.09, H 6.31, N 3.50%; gefunden C 51.25, H 6.44, N 3.41%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ni}_4\text{Si}_2] = [\text{M}]^+$: berechnet 798.1061; gefunden 798.1047.

$\text{B}_2(\text{CCMeNi}_2(\text{Cp})_2)_2(\text{NMe}_2)_2$, $26^{\text{Me-Ni}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCMe})_2(\text{NMe}_2)_2$ (50.0 mg, 266 μmol) in Toluol (1 mL) wurde eine Lösung von Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer (179.0 mg, 532 μmol , 2 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Die rote Suspension wurde 16 h bei 105 °C gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $26^{\text{Me-Ni}}$ konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 86% (131 mg, 192 μmol) isoliert werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.25$ (s, 10H, C^{ArH}), 5.24 (s, 10H, C^{ArH}), 2.84 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.77 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.54 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 112.6$ (CH_3C_q), 97.6 (BC_q), 87.6 (C^{ArH}), 87.5 (C^{ArH}), 44.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (C_qCH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 43.8$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1576 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ni}_4]$: berechnet C 52.75, H 5.61, N 4.10%; gefunden C 52.71, H 5.67, N 3.98%.

HRMS ASAP für $[\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ni}_4] = [\text{M}]^+$: berechnet 682.0584; gefunden 682.0572.

$\text{B}_2(\text{CCHNi}_2(\text{Cp})_2)_2(\text{NMe}_2)_2$, $26^{\text{H-Ni}}$

Zu einer Lösung von $\text{B}_2(\text{CCH})_2(\text{NMe}_2)_2$ (20.0 mg, 125 μmol) in Toluol (1 mL) wurde eine Lösung von Carbonyl(cyclopentadienyl)nickel-Dimer (146.0 mg, 426 μmol , 2 Äq.) in Toluol (1 mL) gegeben. Die rote Suspension wurde 16 h bei 105 °C gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff

wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **26^H-Ni** konnte als dunkelgrüner Feststoff mit einer Ausbeute von 91% (74.7 mg, 114 μmol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 5.57 (s, 2H, CH), 5.26 (s, 20H, C^{Ar}H), 2.84 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.64 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 94.7 (HC_q), 87.6 (C^{Ar}H), 87.5 (C^{Ar}H), 44.4 (N(CH₃)₂), 40.5 (N(CH₃)₂) ppm. *Anmerkung: Das borgebundene Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.*

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 44.1 (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C₂₈H₃₄B₂N₂Ni₄] = [M]⁺: berechnet 654.027; gefunden 654.0254.

Sonogashira-Hagihara-Kupplung

B₂(CC(C₄H₃S))₂(NMe₂)₂, **13^{Thio}**

Zu einer Lösung von 2-Iodthiophen (105 mg, 500 μmol , 2 Äq.), Kupfer(I)iodid (5.00 mg, 25.0 μmol , 0.1 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (3.00 mg, 2.50 μmol , 0.01 Äq.) in Triethylamin (1 mL) wurde eine Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (40.0 mg, 250 μmol) in Triethylamin (1 mL) gegeben. Die graue Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan suspendiert, filtriert und das Filtrat nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **13^{Thio}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 91% (74.0 mg, 228 μmol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.29 (d, ³J = 5.09 Hz, 2H, C^{Ar}H), 7.23 (d, ³J = 3.58 Hz, 2H, C^{Ar}H), 7.99 (m, 2H, C^{Ar}H), 3.08 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 132.5 (C^{Ar}H), 127.8 (C^{Ar}H), 127.5 (C^{Ar}H), 124.6 (SC_q), 102.2 (C_qC_q), 101.5 (BC_q), 43.6 (N(CH₃)₂), 42.7 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 36.9 (s) ppm.

IR: $\hat{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) = 2146 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse für [C₁₆H₁₈B₂N₂S₂]: berechnet C 59.30, H 5.60, N 8.64, S 19.79%; gefunden C 59.37, H 5.60, N 8.41, S 18.52%.

HRMS LIFDI für [C₁₆H₁₈B₂N₂S₂] = [M]⁺: berechnet 324.1092; gefunden 324.1086.

B₂(CC(C₆H₄CF₃))₂(NMe₂)₂, 13^{PhCF₃}

Zu einer Lösung von 1-Iod-4-(Trifluormethyl)benzol (136 mg, 500 μmol, 2 Äq.), Kupfer(Iodid) (5.00 mg, 25.0 μmol, 0.1 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (3.00 mg, 2.50 μmol, 0.01 Äq.) in Triethylamin (1 mL) wurde eine Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (40.0 mg, 250 μmol) in Triethylamin (1 mL) gegeben. Die graue Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan suspendiert, filtriert und das Filtrat nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **13^{PhCF₃}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 89% (100 mg, 223 μmol) isoliert werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.58 (s, 8H, C^{Ar}H), 3.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 132.2 (C^{Ar}H), 129.8 (CF₃), 128.4 (CF₃C^{Ar}), 125.6 (C^{Ar}H), 123.5 (C_qC_q), 108.2 (BC_qC_q), 43.7 (N(CH₃)₂), 42.8 (N(CH₃)₂) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 36.9 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = -63.1 (s) ppm.

IR: ν̄(C≡C) = 2161 cm⁻¹.

Elementaranalyse für [C₂₂H₂₀B₂F₆N₂]: berechnet C 58.98, H 4.50, N 6.25%; gefunden C 58.03, H 4.56, N 6.02%.

HRMS LIFDI für [C₂₂H₂₀B₂F₆N₂] = [M]⁺: berechnet 448.1711; gefunden 448.1708.

B₂(CCPh)₂(NMe₂)₂, 13^{Ph}

Zu einer Lösung von Iodbenzol (27.0 mg, 131 μmol, 2 Äq.), Kupfer(Iodid) (1.20 mg, 6.26 μmol, 0.1 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (1.00 mg, 626 nmol, 0.01 Äq.) in Triethylamin (1 mL) wurde eine Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (10.0 mg, 62.6 μmol) in Triethylamin (1 mL) gegeben. Die graue Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan suspendiert, filtriert und das Filtrat nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **13^{Ph}** konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 94% (18.4 mg, 58.8 μmol) isoliert werden. *Anmerkung: Die ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Daten stimmen mit literaturbekannten Daten überein.^[62]*

B₂(CCPh)₂(NMe₂)₂-Oligomer, 13^{Ph}-Olig

Zu einer Lösung von 1,4-Diiodbenzol (103 mg, 313 μmol), Kupfer(I)iodid (12 mg, 62.6 μmol , 0.2 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (1.00 mg, 6.26 μmol , 0.02 Äq.) in Triethylamin (2 mL) wurde eine Lösung von B₂(CCH)₂(NMe₂)₂ (50.0 mg, 313 μmol) in Triethylamin (2 mL) gegeben. Die graue Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und darauf alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Hexan suspendiert und filtriert. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile vom Filtrat unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

13^{Ph}-Olig konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 21% (32.0 mg) isoliert werden.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 37.0$ (s) ppm.

5.2.9 Synthese neuartiger 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborane(4)**B₂Mes₂(C₄H₃S)₂, 27**

1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (350 mg, 1.06 mmol) wurde in Hexan (75 mL) gelöst und Lithiumthiophen (211 mg, 2.34 mmol, 2.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde durch dreimaliges Extrahieren mit Pentan (120 mL) von ausgefallenem Lithiumbromid getrennt und die Extraktionsphasen vereint. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und **27** konnte als gelber, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 75% (338 mg, 793 μmol) erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 8.10$ (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.87$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.70$ Hz, C^{Thio}H), 7.87 - 7.85 (m, 2H, C^{Thio}H), 7.37 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.70$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.70$ Hz, C^{Thio}H), 6.69 (m, 4H, C^{Mes}H), 2.23 (s, 6H, C^{Mes}CH₃), 1.83 (s, 12H, C^{Mes}CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 148.0$ (C^{Thio}), 145.3 (C^{Thio}H), 144.5 (CB^{Mes}), 141.0 (C^{Thio}H), 136.7 (C^{Mes}), 136.1 (C^{Mes}), 130.1 (C^{Thio}H), 127.3 (C^{Mes}H), 22.4 (C^{Mes}H₃), 21.2 (C^{Mes}H₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): $\delta = 81.0$ (s) ppm.

Elementaranalyse für [C₂₆H₂₈B₂S₂]: berechnet C 73.26, H 6.62, S 15.04%; gefunden C 72.88, H 6.76, S 14.14%.

HRMS LIFDI für [C₂₆H₂₈B₂S₂]⁺ = [M]⁺: berechnet 426.1813; gefunden 426.1808.

B₂Mes₂(2-C₄H₂S-5-(CCMe))₂, 28

1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (493 mg, 1.49 mmol) wurde in Hexan (100 mL) gelöst und 2-Lithium-5-(propin-1-yl)thiophen (419 mg, 3,27 mmol, 2.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde durch dreimaliges Extrahieren mit Pentan (100 mL) von ausgefallenem Lithiumbromid getrennt und die Extraktionsphasen vereint. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und **28** konnte als orangener, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 49% (364 mg, 725 μ mol) erhalten werden.

¹H-NMR (400.6 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 7.62 (d, 2H, ³J = 3.73 Hz, C^{Thio}H), 7.18 (d, 2H, ³J_{HH} = 3.75 Hz, C^{Thio}H), 6.69 (s, 4H, C^{Mes}H), 2.18 (s, 6H, C^{Mes}CH₃), 2.03 (s, 12H, C^{Mes}CH₃), 1.51 (s, 6H, C_qCH₃) ppm.

¹¹B-NMR (128.6 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 81.9 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ (C \equiv C) = 2225 cm⁻¹.

5.2.10 Reaktivität neuartiger 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborane(4) gegenüber niedermolekularen Verbindungen**Umsetzung von B₂Mes₂(2-C₄H₂S-5-(CCMe))₂ mit Mesitylboran**

B₂Mes₂(2-C₄H₂S-5-(CCMe))₂ (20 mg, 39.8 μ mol) wurde in Benzol (1 mL) gelöst und Mesitylboran (5.30 mg, 39.8 μ mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Ein Produkt wurde mit Hexan (1 mL) extrahiert und durch langsames Abdampfen der in Hexan bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.6 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 74.1 (s), 26.0 (s) ppm.

Umsetzung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) mit Diwasserstoff

Es wurde 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) (20.0 mg, 46.9 μ mol) in Benzol gelöst. Danach wurde die Atmosphäre mit drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen gegen Wasserstoff getauscht. Die Reaktionslösung wurde 1 d bei 80 °C geheizt und durch anschließendes Abdampfen bei -30 °C konnten Kristalle von **29** gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.85$ (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.95$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.60$ Hz, $\text{C}^{\text{Thio}}\text{H}$), 7.39 (dd, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 0.95$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.68$ Hz, $\text{C}^{\text{Thio}}\text{H}$), 6.90 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 3.60$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.68$ Hz, $\text{C}^{\text{Thio}}\text{H}$), 6.86 - 6.84 (m, 2H, $\text{C}^{\text{Mes}}\text{H}$), 2.26 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.15 (s, 3H, $\text{C}^{\text{Mes}}\text{CH}_3$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 142.6$ ($\text{C}^{\text{Thio}}\text{H}$), 142.2 (BC^{Mes}), 138.6 (C^{Mes}), 138.1 ($\text{C}^{\text{Thio}}\text{H}$), 137.3 (C^{Mes}), 129.5 (C^{Thio}), 127.7 ($\text{C}^{\text{Mes}}\text{H}$), 22.9 ($\text{C}^{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 21.4 ($\text{C}^{\text{Mes}}\text{CH}_3$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 56.0$ ppm.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BS}_2]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: berechnet 296.0859; gefunden 296.0854.

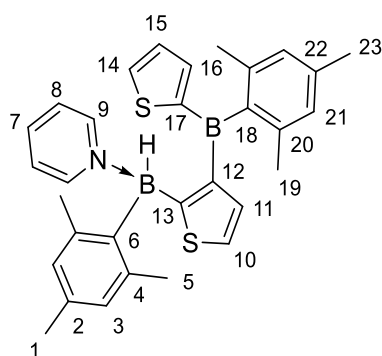
Umsetzung von 1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) mit Trimethylamin-*N*-oxid

1,2-Dimesityl-1,2-dithienyldiboran(4) (60.0 mg, 140 μmol) und Trimethylamin-*N*-oxid (10.8 mg, 140 μmol) wurden in Benzol (2 mL) gelöst und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch Abdampfen einer Hexanlösung bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle von **30** zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 44.7$ (s), 25.6 (s) ppm.

5.2.11 Reaktivität des neuartigen 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** gegenüber Lewis-Basen

(Pyr·BHMe_s)(C₃H₂S)(BMe_s(C₃H₄S)), **31^{Py}**



1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (100 mg, 235 μmol) wurde in Hexan (2 mL) gelöst und Pyridin (120 mg, 1.52 mmol, 6.5 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Pentan (2 mL) gewaschen und aus einer gesättigten Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse bei -30 °C gewonnen werden. Das Addukt **31^{Py}** konnte mit einer Ausbeute von 63% (63.1 mg, 148 μmol) isoliert werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 8.01$ (d, 1H, $^3J = 4.77$ Hz, HC^{10}), 7.78 (dd, 1H, $^4J = 0.93$ Hz, $^3J = 3.58$ Hz, HC^{14}), 7.72 - 7.69 (m, 2H, HC^6), 7.44 (dd, 1H, $^4J = 0.93$ Hz, $^3J = 4.71$ Hz, HC^{16}), 7.38 (d, 1H, $^3J = 4.77$ Hz, HC^{11}), 6.98 (dd, 1H, $^3J = 3.58$ Hz, $^3J = 4.71$ Hz, HC^{15}), 6.90 (s, 1H, HC^{20}), 6.56 (tt, 1H, $^3J = 1.52$ Hz, $^3J = 7.62$ Hz, HC^7), 6.51 (s, 1H, HC^3), 6.10 - 6.07 (m, 2H, HC^8), 6.05 (s, 1H, HC^3), 4.63 (s, 1H, HB), 2.38 (s, 3H, H_3C^5), 2.28 (s, 3H, H_3C^{22}), 2.10 (s, 6H, H_3C^{18}), 1.95 (s, 3H, H_3C^1), 1.84 (s, 3H, H_3C^5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 166.9$ (C^{13}), 149.6 (C^{12}), 149.0 (C^{17}), 147.1 (C^9), 147.0 (C^{18}), 144.3 (C^6), 141.9 (C^{14}), 141.8 (C^{20}), 139.4 (C^4), 138.2 (C^{10}), 138.1 (C^7), 137.5 (C^{16}), 137.4 (C^4), 135.8 (C^2), 134.6 (C^{22}), 129.3 (C^{21}), 129.3 (C^{15}), 127.4 (C^3), 126.6 (C^{11}), 126.5 (C^3), 123.9 (C^7), 24.3 (C^5), 24.1 (C^{19}), 22.9 (C^5), 21.2 (C^{23}), 21.1 (C^1) ppm.

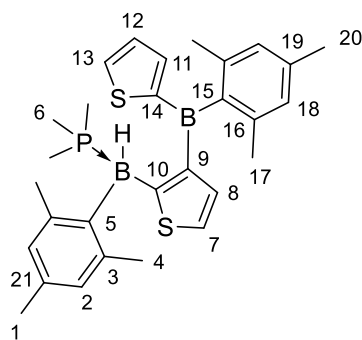
^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 61.4$ (s, B), -4.1 (s, BH) ppm. *Anmerkung: eine Kopplung des am Wasserstoff gebundenen Boratoms konnte nicht detektiert werden.*

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2910$ cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NS}_2]$: berechnet C 73.68, H 6.58, N 2.77, S 12.69%; gefunden C 73.84, H 6.77, N 2.88, S 12.40%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NS}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 505.2235; gefunden 505.2222.

(PMe₃·BHMes)(C₃H₂S)(BMes(C₃H₄S)), 31^{PMe₃}



1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (100 mg, 235 μmol) wurde vorgelegt und in einer Triphenylphosphan-Maßlösung in Benzol (0.8 M, 0.45 mL, 353 μmol , 1.5 Äq.) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei 60 °C gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (2 mL) gelöst und anschließend Pentan (3 mL) in die Lösung diffundiert. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. **31^{PMe₃}** konnte mit einer Ausbeute von 74% (74.1 mg, 174 μmol) als beiger Feststoff isoliert werden. Durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.62$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 0.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.54$ Hz, HC^{13}), 7.56 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.88$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 2.71$ Hz, HC^7), 7.37 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 0.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.70$ Hz, HC^{11}), 7.18 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.88$ Hz, HC^8), 6.86 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.54$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.62$ Hz, HC^{12}), 6.83 (s, 2H, HC^{18}), 6.78 (s, 2H, HC^2), 3.80 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 22.3$ Hz, HB), 2.28 (s, 3H, H_3C^{20}), 2.26 (d, 3H, $^7J_{\text{HP}} = 4.52$ Hz, H_3C^1), 2.15 (s, 3H, H_3C^{17}), 2.01 (s, 6H, H_3C^4), 1.88 (s, 3H, H_3C^{17}), 0.73 (d, 9H, $^2J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz, H_3C^6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 164.1$ (s, C^{10}), 149.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, C^9), 149.2 (s, C^{14}), 144.3 (s, C^{16}), 143.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.75$ Hz, C^3), 141.8 (s, C^{13}H), 140.3 (s, C^5), 139.0 (s, C^{15}), 138.1 (s, C^7), 137.0 (s, C^{19}), 136.5 (s, C^{12}), 134.5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 4.33$ Hz, C^{21}), 129.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.70$ Hz, C^2), 128.6 (s, C^{12}), 127.5 (s, C^{18}), 122.4 (s, C^8), 25.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.79$ Hz, C^4), 23.1 (s, C^{17}), 21.5 (s, C^{20}), 21.1 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.52$ Hz, C^1), 11.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 34.2$ Hz, C^6) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 62.4$ (s, B), -17.9 (s, BH) ppm. *Anmerkung: eine Kopplung des am Wasserstoff gebundenen Boratoms konnte nicht detektiert werden.*

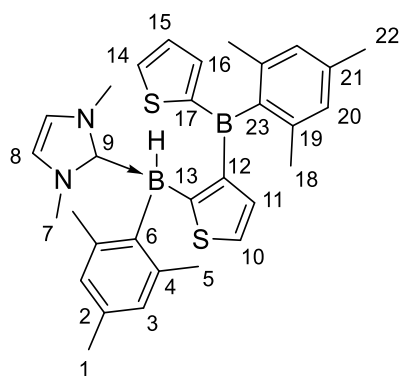
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -12.1$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2913$ cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{PS}_2]$: berechnet C 69.34, H 7.42, S 12.76%; gefunden C 68.77, H 7.18, S 12.85%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{PS}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 502.2255; gefunden 502.2243.

(IMe·BHMes)(C₃H₂S)(BMes(C₃H₄S)), 31^{Me}



1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (60.0 mg, 141 μmol) wurde in Hexan (2 mL) gelöst und 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (13.5 mg, 141 μmol) zugegeben. Die Suspension wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Hexan (4 mL) gewaschen und in Toluol (2 mL) gelöst. Durch Abdampfen einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Ausbeute des Addukts **31^{Me}** betrug 68% (40.9 mg, 95.9 μmol).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 8.04$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.84$ Hz, HC^{10}), 7.75 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.52$ Hz, HC^{14}), 7.45 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.69$ Hz, HC^{16}), 7.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.84$ Hz, HC^{11}), 7.00 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.52$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.69$ Hz, HC^{15}), 6.95 (s, 2H, HC^{20}), 6.70 (s, 1H, HC^3), 6.44 (s, 1H, HC^3), 5.45 (s, 1H, HC^8), 3.75 (s, 1H, HB), 2.60 (s, 6H, HC^7), 2.38 (s, 3H, HC^5), 2.13 (s, 3H, H_3C^{22}), 2.15 (s, 3H, H_3C^1), 2.14 (s, 6H, H_3C^{18}), 1.73 (s, 3H, H_3C^5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 175.8$ (C^{13}), 169.8 (C^9), 149.1 (C^{17}), 147.4 (C^{12}), 144.9 (C^6), 142.1 (C^{23}), 141.4 (C^{14}), 139.4 (C^4), 138.3 (C^{10}), 137.4 (C^2), 136.8 (C^{16}), 135.5 (C^4), 133.8 (C^{21}), 129.1 (C^{15}), 128.9 (C^{20}), 127.4 (C^3), 126.0 (C^3), 125.4 (C^{11}), 119.8 (C^8), 35.5 (C^7), 24.1 (C^5), 24.0 (C^{18}), 22.8 (C^5), 21.4 (C^1), 21.3 (C^{22}) ppm.

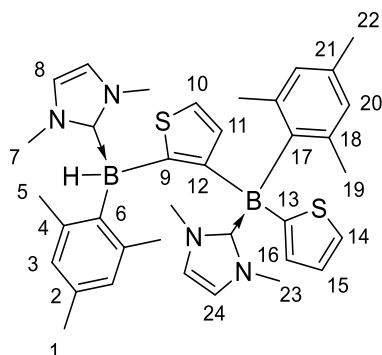
^{11}B -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 60.6$ (s, B), -20.9 (d, $^1J_{\text{BH}} = 83.9$ Hz, BH) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2912$ cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2]^+$: berechnet C 71.28, H 6.95, N 5.36, S 12.27%; gefunden C 72.19, H 7.30, N 5.23, S 11.93%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 522.2501; gefunden 522.2493.

(IMe·BHMes)($\text{C}_3\text{H}_2\text{S}$)(IMe·BMes($\text{C}_3\text{H}_4\text{S}$)), $\mathbf{32}^{\text{IMe}}$



In Hexan (10 mL) wurde 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (100 mg, 234 μmol) vorgelegt und unter Rühren wurden 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (47.0 mg, 469 μmol , 2.1 Äq.) zugegeben. Die Suspension wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, der Rückstand mit Hexan (2 mL) mehrmals gewaschen und in Benzol (2 mL) gelöst. Aus einer gesättigten Benzollösung konnten durch Abdampfen bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Addukt $\mathbf{32}^{\text{IMe}}$ konnte in einer Ausbeute von 71% (70.8 mg, 166 μmol) erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6 , 368 K): $\delta = 7.58$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.90$ Hz, HC^{10}), 7.15 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.90$ Hz, HC^{11}), 7.11 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.93$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.75$ Hz, HC^{14}), 7.00 (s, 2H, HC^{20}), 6.92 (s, 2H, HC^3), 6.90 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.93$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.34$ Hz, HC^{16}), 6.77 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} =$

3.34 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.75$ Hz, HC^{15}), 5.84 (s, 2H, HC^{24}), 5.75 (s, 2H, HC^8), 3.80 (s, 1H, HB), 2.97 (s, 6H, H_3C^{23}), 2.76 (s, 6H, H_3C^7), 2.39 (s, 3H, H_3C^{22}), 2.33 (s, 3H, H_3C^1), 2.03 (s, 6H, H_3C^{19}), 1.89 (s, 6H, H_3C^5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 368 K): $\delta = 161.4$ (C^{13}), 156.0 (C^9), 155.4 (C^{12}), 153.9 (C^{17}), 150.7 (C^6), 143.1 (C^{10}), 142.4 (C^{18}), 141.8 (C^4), 133.2 (C^2), 133.1 (C^{21}), 133.0 (C^{16}), 130.1 (C^{20}), 128.9 (C^3), 126.6 (C^{16}), 125.9 (C^{14}), 121.9 (C^8), 121.5 (C^{11}), 120.3 (C^{24}), 37.4 (C^7), 35.7 (C^{23}), 24.8 (C^{19}), 24.1 (C^5), 21.2 (C^1), 21.0 (C^{22}) ppm.

^{11}B -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 368 K): $\delta = -12.2$ (s, B), -18.6 (d, $^1J_{\text{BH}} = 83.5$ Hz, BH) ppm.

IR: $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2945$ cm^{-1} .

Elementaranalyse für $[\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2]$: berechnet C 69.91, H 7.17, N 9.06, S 10.37 %; gefunden C 70.52, H 7.31, N 8.57, S 9.83 %.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 618.3188; gefunden 618.3167.

5.2.12 Reaktivität des neuartigen 1,2-Diaryl-1,2-diheteroaryldiborans(4) **27** gegenüber Reduktionsmitteln

$[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$, **33^{Li}**

1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (50.0 mg, 117 μmol) und Lithiumsand (8.10 mg, 1.17 mmol, 10 Äq.) wurden in Tetrahydrofuran (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde drei Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach Grünfärbung filtriert. Durch Abdampfen der Tetrahydrofuran-Lösung bei -30 °C konnten grüne Kristalle des Radikalanions **33^{Li}** isoliert werden, welche sich zur Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten. Die Ausbeute betrug 52% (43.9 mg, 60.9 μmol).

ESR (CW, X-band, THF, RT): $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A(^{10,11}\text{B}) = 1.2$ MHz, $A(^1\text{H}) = 8.0$ MHz, $A(^1\text{H}) = 4.8$ MHz, $A(^1\text{H}) = 2.1$ MHz.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{LiO}_4\text{S}_2]$: berechnet C 69.91, H 8.38, S 8.89%; gefunden C 69.74, H 8.69, S 8.28%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{S}_2]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 426.1813; gefunden 426.1805.

$[\text{B}_2\text{Mes}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2]_2[\text{Mg}(\text{thf})_2(\text{MeCN})_4]$, **33^{Mg}**

1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (40.0 mg, 93.8 μmol , 2.0 Äq.) und Magnesiumanthracen (46.9 mg, 1.17 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (4 mL) suspendiert. Die Suspension wurde drei Minuten bei Raumtemperatur gerührt und nach Grünfärbung filtriert. Der Rückstand wurde mit Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran (je 5 mL) gewaschen und in Acetonitril (2 mL) gelöst. Durch Abdampfen der Acetonitril-Lösung bei -30 °C konnten türkise Kristalle des

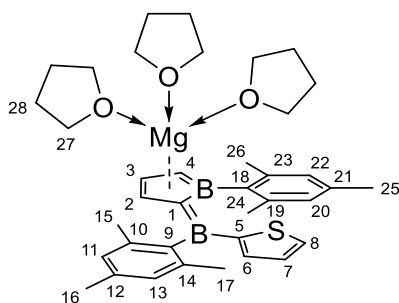
Radikalanions 33^{Mg} isoliert werden, welche sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eignen. Die Ausbeute betrug 29% (16.0 mg, 13.5 μmol).

ESR (CW, X-band, THF, RT): $g_{\text{iso}} = 2.003$, $A(^{10,11}\text{B}) = 1.2 \text{ MHz}$, $A(^1\text{H}) = 8.0 \text{ MHz}$, $A(^1\text{H}) = 4.8 \text{ MHz}$, $A(^1\text{H}) = 2.1 \text{ MHz}$.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{MgN}_6\text{O}_2\text{S}_4]$: berechnet C 68.24, H 7.16, N 6.63, S 10.12%; gefunden C 67.39, H 7.00, N 6.63, S 10.27%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{S}_2]^+ = [\text{M} + \text{H}]^+$: berechnet 427.1891; gefunden 427.1887.

$[[(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})\text{MesB}(\text{C}_4\text{H}_3\text{B})\text{Mes}][\text{Mg}(\text{thf})_3]$, 34^{Mg}



1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (25.0 mg, 58.7 μmol) und Magnesiumanthracen (46.9 mg, 112 μmol , 1.9 Äq.) wurden in Tetrahydrofuran (2 mL) suspendiert. Die entstandene Suspension färbte sich grün und wurde zwei Stunden bei 60 °C geheizt. Die rotbraune Suspension wurde filtriert und der Filtrerrückstand mit Hexan und Toluol (je 5 mL) gewaschen und in Tetrahydrofuran (1 mL) gelöst. In die Lösung wurde Pentan diffundiert und darauf die überstehende Lösung abgenommen. 34^{Mg} konnte als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 32% (12.0 mg, 18.8 μmol) erhalten werden. Aus einer gesättigten Tetrahydrofuran Lösung konnten durch Abdampfen bei -30 °C geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8 , 297 K): $\delta = 7.10$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.46 \text{ Hz}$, HC^8), 6.96 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.88 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.49 \text{ Hz}$, HC^6), 6.73 (s, 1H, $\text{HC}^{11,13}$), 6.71 (s, 1H, $\text{HC}^{20,22}$), 6.62 (s, 1H, $\text{HC}^{20,22}$), 6.58–6.53 (m, 1H, HC^7), 6.39 (s, 1H, $\text{HC}^{11,13}$), 6.34 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.87 \text{ Hz}$, HC^3), 5.83 (s, 1H, HC^2), 4.75 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 2.23 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.87 \text{ Hz}$, HC^4), 3.63 (m, 20H, H_2C^{27}), 2.59 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{15,17}$), 2.25 (s, 3H, H_3C^{25}), 2.18 (s, 3H, H_3C^{16}), 2.17 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{24,26}$), 2.06 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{24,26}$), 1.88 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{15,17}$), 1.78 (m, 20H, H_2C^{28}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF- d_8 , 297 K): $\delta = 152.8$ (BC^5), 152.0 (BC^{18}), 150.8 (BC^9), 143.2 ($\text{C}^{10,14}$), 141.2 ($\text{C}^{19,23}$), 137.6 ($\text{C}^{19,23}$), 136.8 ($\text{C}^{10,14}$), 136.0 (C^6), 133.7 (C^{21}), 131.5 (C^{12}), 129.4 (C^8), 127.8 ($\text{C}^{11,13}$), 127.5 (C^7), 127.3 ($\text{C}^{20,22}$), 126.6 ($\text{C}^{11,13}$), 126.2 ($\text{C}^{20,22}$), 118.9 (C^2), 118.1 (C^3), 99.3 (C^4), 68.2 (C^{27}), 26.4 (C^{28}), 26.2 ($\text{C}^{15,17}$), 25.7 ($\text{C}^{15,17}$), 24.3 ($\text{C}^{24,26}$), 24.2

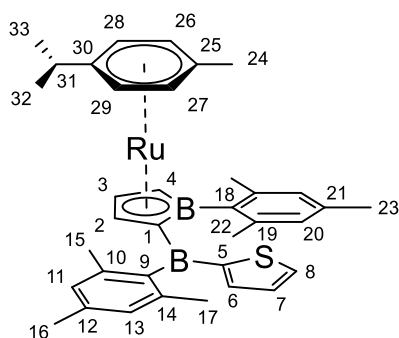
($C^{24,26}$), 21.5 (C^{25}), 21.4 (C^{16}) ppm. Anmerkung: Ein Signal für das borgebundene Kohlenstoffatom 1 konnte nicht beobachtet werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, THF- d_8 , 297 K): $\delta = 51.8$ (v br s, exo B), 34.1 (br s, endo B) ppm.

Elementaranalyse für $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{MgO}_3\text{S}]$: berechnet C 71.90, H 8.26, S 5.05%; gefunden C 71.20, H 8.29, S 5.22%.

HRMS LIFDI für $[\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{MgO}_3\text{S}]^+ = [\text{M}]^+$: berechnet 395.2182; gefunden 395.2177.

$[(p\text{-cymol})\text{Ru}\{(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})\text{MesB}(\text{C}_4\text{H}_3\text{BMes})\}]$, 34^{Ru}



Zu einer Suspension von Magnesiumanthracen (74.6 mg, 178 μmol , 1.9 Äq.) in Tetrahydrofuran (1 mL) wurde eine Lösung von 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) (40.0 mg, 93.8 μmol) in Tetrahydrofuran (1 mL) gegeben. Die tiefgrüne Suspension wurde für 2h bei 60 $^{\circ}\text{C}$ gerührt, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (5 mL) und Toluol (5 mL) gewaschen, in Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und es wurde Dichlor(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (28.8 mg, 46.9 μmol , 0.5 Äq.) in Tetrahydrofuran (2 mL) zugeben. Die Suspension wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, in Pentan (1 mL) aufgenommen, filtriert und bei -30°C kristallisiert. Der entstandene Feststoff wurde von der Lösung abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 34^{Ru} konnte als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 12% (7.00 mg, 11.3 μmol) isoliert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30°C konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.58$ (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.95$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.57$ Hz, HC^6), 7.22 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.94$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.66$ Hz, HC^8), 6.96 (s, 2H, HC^{20}), 6.86 (s, 1H, $\text{HC}^{11,13}$), 6.86 (s, 1H, $\text{HC}^{11,13}$), 6.74 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.57$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.65$ Hz, HC^7), 5.01-5.02 (m, 2H, HC^3 , $\text{HC}^{28,29}$), 4.92-4.91 (m, 1H, $\text{HC}^{28,29}$), 4.84-4.81 (m, 2H, HC^2 , $\text{HC}^{26,27}$), 4.77-4.76 (m, 1H, $\text{HC}^{26,27}$), 4.08 (dd, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.40$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.07$ Hz, HC^4), 2.71 (s, 6H, H_3C^{22}), 2.44 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{15,17}$), 2.33 (s, 3H, H_3C^{23}), 2.29 (s, 3H, H_3C^{16}), 2.28 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}^{15,17}$), 1.97 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}}$

= 6.91 Hz, HC^{31}), 1.76 (s, 3H, H_3C^{24}), 0.79 (d, 3H, ${}^3J_{HH} = 6.94$ Hz, $H_3C^{32,33}$), 0.75 (d, 1H, ${}^3J_{HH} = 6.90$ Hz, $H_3C^{32,33}$) ppm.

${}^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 148.9$ (BC^5), 145.4 (BC^9), 141.5 (BC^{18}), 140.5 (C^6), 138.7 (C^{19}), 138.0 ($C^{10,14}$), 136.2 (C^8), 136.1 (C^{12}), 134.8 (C^{21}), 128.5 (C^7), 128.2 (C^{21}), 128.0 ($C^{11,13}$), 127.4 ($C^{11,13}$), 106.0 (C^{30}), 97.2 (C^{25}), 89.2 (C^3), 85.4 (C^2), 84.7 ($C^{26,27}$), 83.5 ($C^{26,27}$), 80.1 (BC^4), 79.5 ($C^{28,29}$), 78.0 ($C^{28,29}$), 32.2 (C^{31}), 26.5 (C^{22}), 24.3 ($C^{15,17}$), 24.3 (C^{16}), 23.5 ($C^{32,33}$), 23.2 ($C^{32,33}$), 21.4 (C^{23}), 21.3 ($C^{15,17}$), 19.0 (C^{24}) ppm. *Anmerkung: Das Signal für das borgebundene Kohlenstoffatom 1 konnte nicht beobachtet werden.*

${}^{11}B$ -NMR (128.4 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 65.8$ (br s, exo B), 22.0 (br s, endo B) ppm.

HRMS LIFDI für $[C_{36}H_{42}B_2RuS]^+ = [M]^+$: berechnet 630.2231; gefunden 630.2225.

VI. Anhang

6.1 Abbildungen weiterer Kristallstrukturen

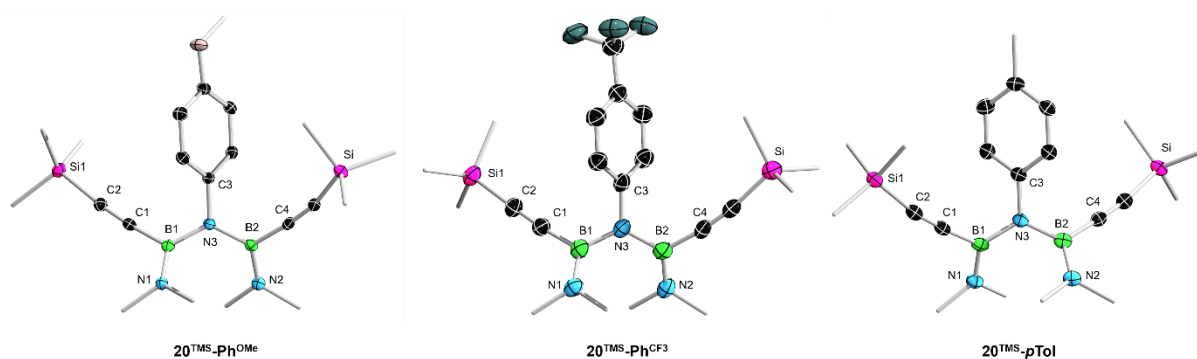


Abbildung 42: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von $20^{\text{TMS-Ph}}^{\text{OMe}}$ (links), $20^{\text{TMS-Ph}}^{\text{CF}_3}$ (mittig) und $20^{\text{TMS-pTol}}$ (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $20^{\text{TMS-Ph}}^{\text{OMe}}$: B1–C1 1.552(2), B1–N1 1.400(2), B1–N3 1.461(2), C1–C2 1.210(2), C2–Si1 1.837(1), N1–B1–N3–B2 37.6(2); $20^{\text{TMS-Ph}}^{\text{CF}_3}$: B1–C1 1.554(7), B1–N1 1.394(6), B1–N3 1.469(5), C1–C2 1.204(7), C2–Si1 1.848(5), N1–B1–N3–B2 32.4(6); $20^{\text{TMS-pTol}}$: B1–C1 1.559(4), B1–N1 1.395(3), B1–N3 1.467(3), C1–C2 1.207(3), C2–Si1 1.847(2), N1–B1–N3–B2 38.7(3).

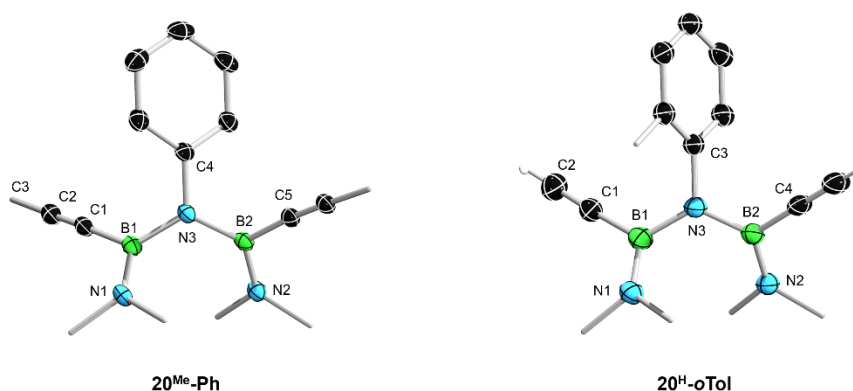


Abbildung 43: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von $20^{\text{Me-Ph}}$ (links) und $20^{\text{H-oTol}}$ (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausgewählte Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $20^{\text{Me-Ph}}$: B1–C1 1.552(3), B1–N1 1.404(3), B1–N3 1.465(2), C1–C2 1.202(3), C2–C3 1.463(3), N1–B1–N3–B2 41.7(3); $20^{\text{H-oTol}}$: B1–C1 1.548(3), B1–N1 1.394(3), B1–N3 1.458(4), C1–C2 1.187(3), N1–B1–N3–B2 35.2(3).

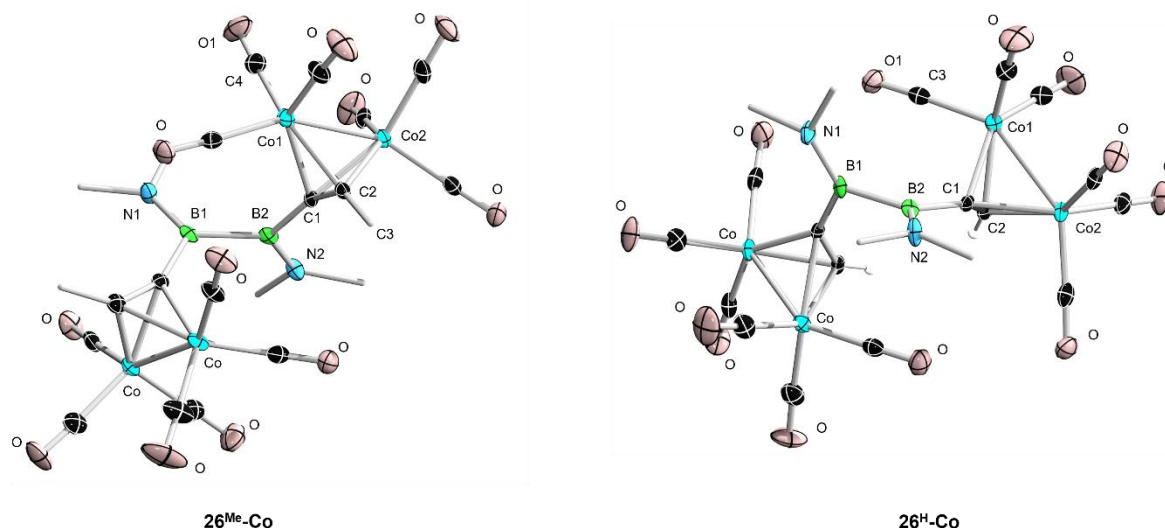


Abbildung 44: Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **26^{Me}-Co** (links) und **26^H-Co** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **26^{Me}-Co**: B1–B2 1.706(3), B1–N1 1.395(3), B2–C1 1.570(4), C1–C2 1.321(3), C2–C3 1.490(3), C1–Co1 2.012(3), Co1–Co2 2.4692(5), C4–O1 1.131(3), B2–C1–C2 155.0(2), Co1–C1–C2 69.5(1), B2–C1–Co1 133.8(2), B2–C1–Co2 120.1(2), N1–B1–B2–N2 83.1(3), B2–C1–C2–C3 26.2(8); **26^H-Co**: B1–B2 1.700(5), B1–N1 1.394(4), B2–C1 1.559(4), C1–C2 1.336(4), C1–Co1 2.013(3), Co1–Co2 2.4736(6), C3–O1 1.135(4), B2–C1–C2 143.3(3), Co1–C1–C2 67.0(2), B2–C1–Co1 123.9(2), B2–C1–Co2 146.1(2), N1–B1–B2–N2 71.6(4).

6.2 Abbildungen weiterer Molmassenverteilungen

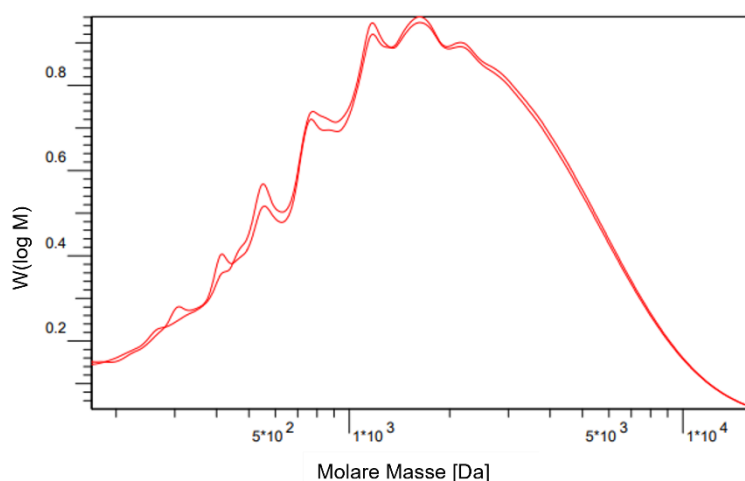


Abbildung 45: Molmassenverteilung des Oligomers **9^{Mes}**, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

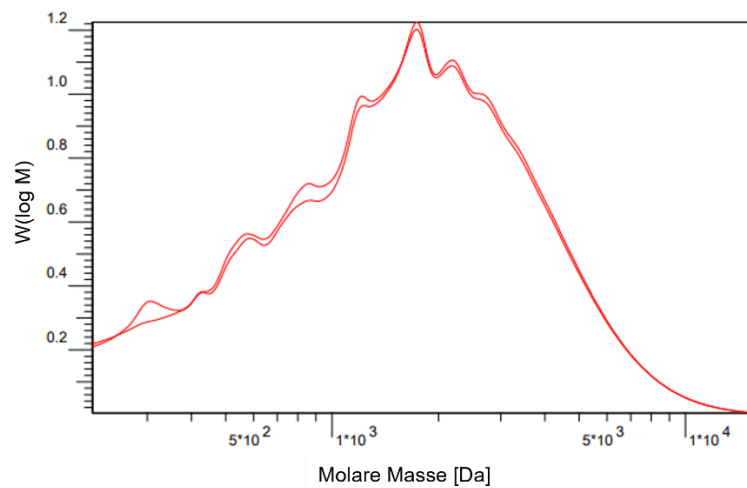


Abbildung 46: Molmassenverteilung des Oligomers 9^{Dur} , ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

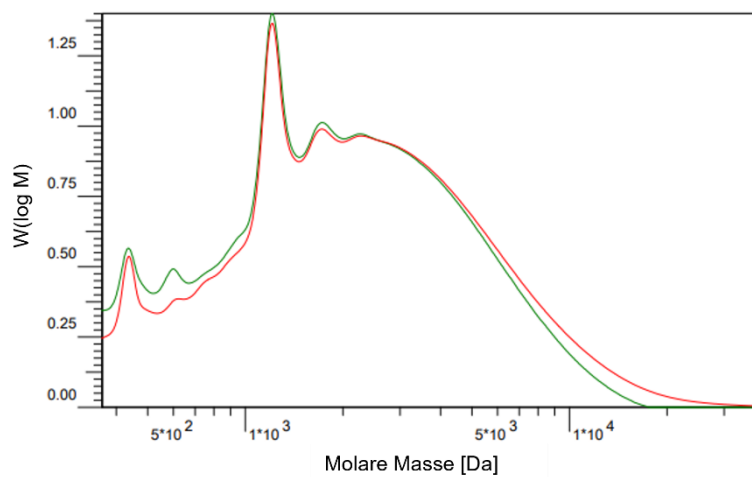


Abbildung 47: Molmassenverteilung des Oligomers 10^{Mes} , ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

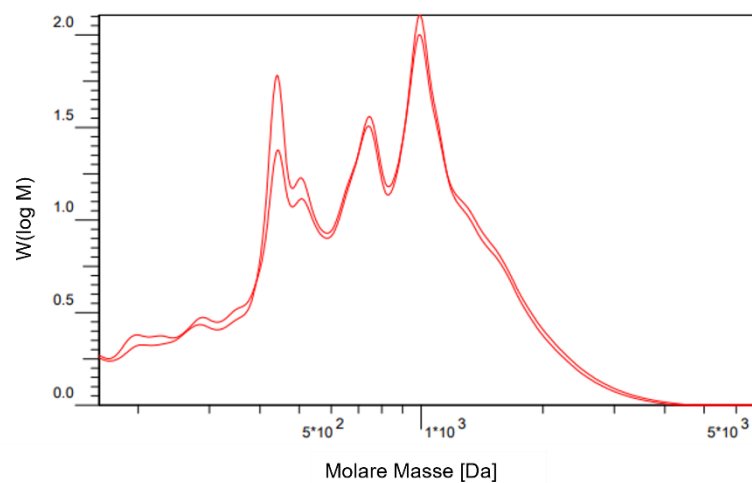


Abbildung 48: Molmassenverteilung des Oligomers 10^{Dur} , ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

6.3 Abbildungen weiterer UV-Vis-Spektren

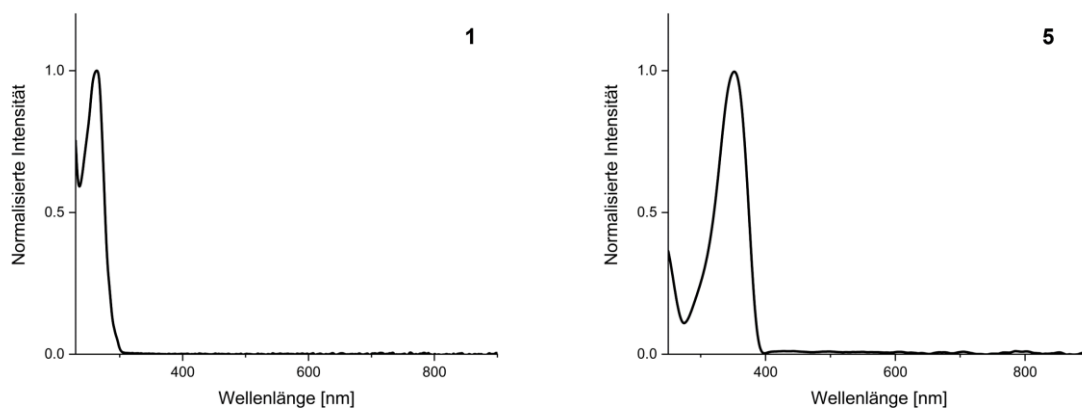


Abbildung 49: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **1** und **5** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

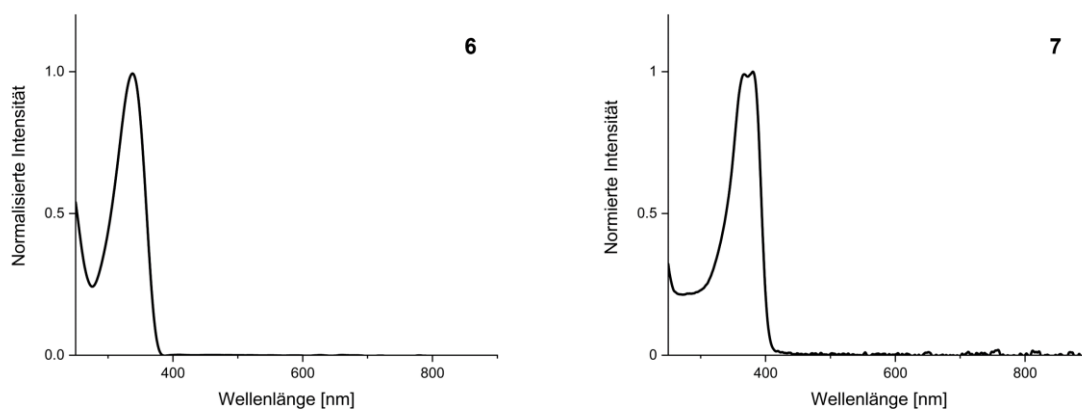


Abbildung 50: UV-Vis-Spektren der Verbindungen **6** und **7** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

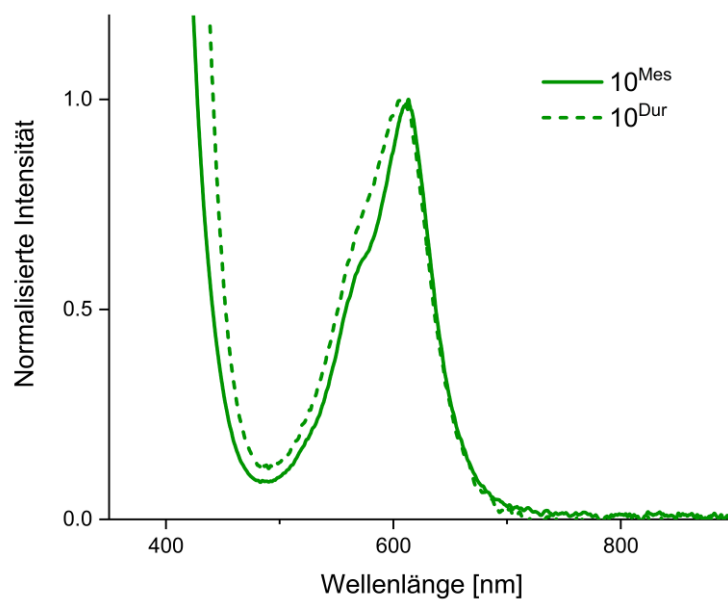


Abbildung 51: UV-Vis-Spektren der Verbindungen 10^{Ar} in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

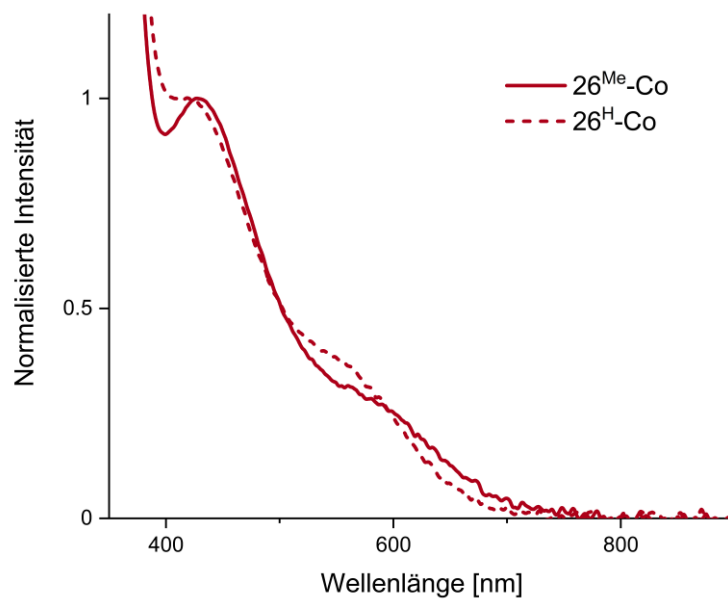


Abbildung 52: UV-Vis-Spektren der Verbindungen $26^{\text{R-Co}}$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

6.4 Weitere Quantenchemische Berechnungen

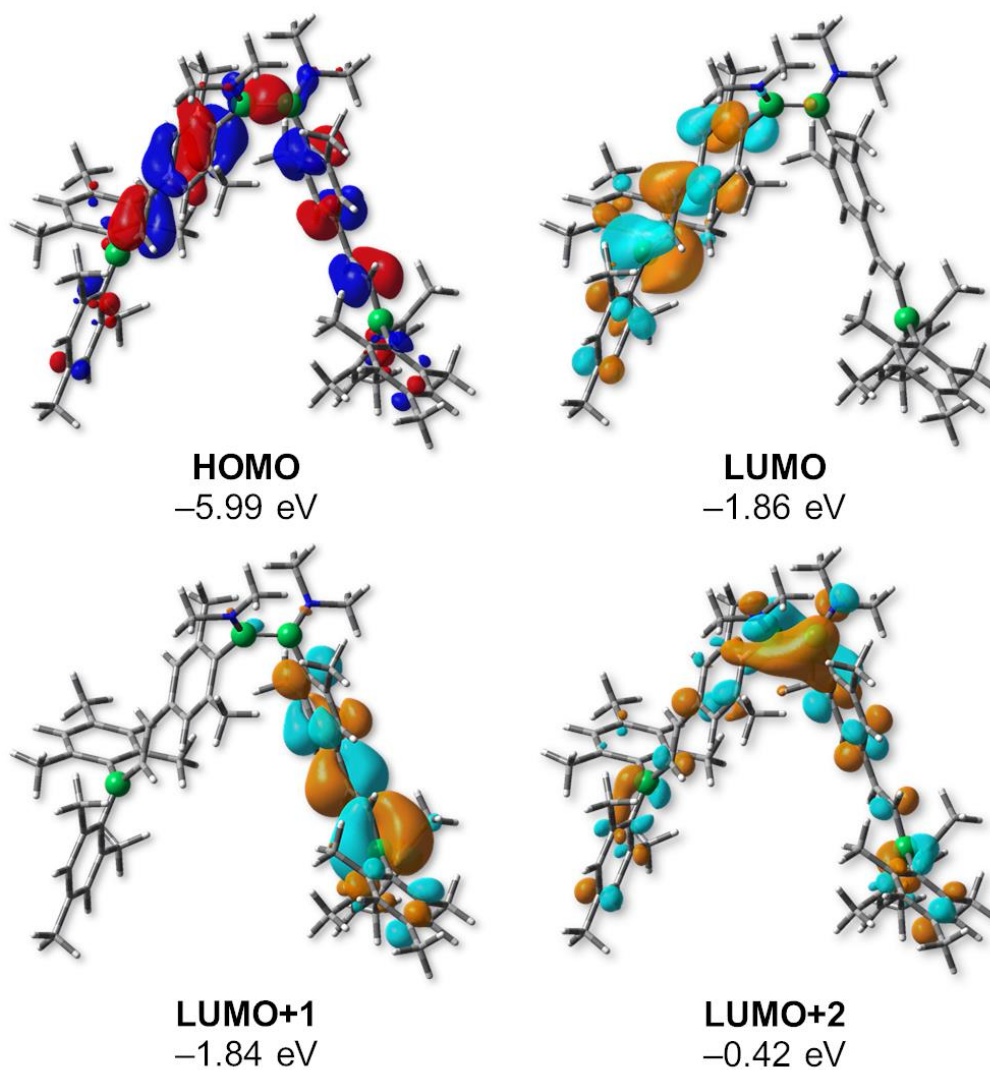


Abbildung 53: Grenzorbitale der Modellverbindungen **6** auf PBE0-D3(BJ)/def2-SVP Niveau. Die Orbitalenergien sind in eV angegeben. Isowert: 0.03.

6.5 Kristallstrukturdaten

Compound	1	2	3
CCDC Nummer	2098158	2098159	2098160
Empirische Formel	C ₂₄ H ₃₀ B ₂ N ₂	C ₂₂ H ₂₆ B ₂ N ₂	C ₁₈ H ₂₂ B ₂ N ₂ S ₂
M (g mol ⁻¹)	368.12	340.07	352.11
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>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	12.192(4)	7.0987(4)	17.4114(15)
<i>b</i> (Å)	11.741(3)	9.6310(5)	6.7734(6)
<i>c</i> (Å)	16.940(3)	16.0304(8)	16.0154(10)
α (°)	90	77.266(2)	90
β (°)	107.424(8)	88.183(2)	90.890(5)
γ (°)	90	70.675(2)	90
Volumen (Å ³)	2313.6(9)	1007.76(9)	1888.5(3)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.057	1.121	1.238
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.060	0.064	0.283
<i>F</i> (000)	792	364	744
Beugungsbereich	2.144 bis 26.021°	2.377 bis 26.022°	2.340 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	19617	22091	30028
Unabhängige Reflexe	4553	3924	3723
minimale/maximale Transmission	0.6959/0.7455	0.7094/0.7454	0.6887/0.7454
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	4553 / 261 / 0	3924 / 242 / 0	3723 / 223 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.059	1.089	1.032
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0453, wR ² = 0.1043	R ₁ = 0.0556, wR ² = 0.1546	R ₁ = 0.0316, wR ² = 0.0784
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0577, wR ² = 0.1110	R ₁ = 0.0590, wR ² = 0.1573	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0849
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.290 / -0.192	0.415 / -0.342	0.323 / -0.267

Compound	4	6	13 ^{TMS}
CCDC Nummer	2098161	2098162	2055858
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₈ B ₂ N ₂ S ₂	C ₆₁ H ₇₉ B ₄ N ₂	C ₁₄ H ₃₀ B ₂ N ₂ Si ₂
M (g mol ⁻¹)	276.02	883.50	304.20
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	9.8783(3)	28.460(10)	28.1055(15)
<i>b</i> (Å)	11.2034(4)	8.329(2)	5.9611(4)
<i>c</i> (Å)	12.9833(5)	46.069(13)	12.3603(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90.470(7)	103.971(3)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1436.87(9)	10920(6)	2009.6(2)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.276	1.075	1.005
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.352	0.060	0.170
<i>F</i> (000)	584	3832	664
Beugungsbereich	2.749 bis 26.009°	2.266 bis 26.021°	1.493 bis 26.007°
Gemessene Reflexe	36810	84181	9390
Unabhängige Reflexe	1412	10762	1980
minimale/maximale Transmission	0.6773/0.7454	0.6268/0.7454	0.6341/0.7454
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	1412 / 84 / 0	10762 / 644 / 44	1980 / 96 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.057	1.019	1.075
finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0324, wR ² = 0.0802	R ₁ = 0.0628, wR ² = 0.1391	R ₁ = 0.0360, wR ² = 0.0934
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0377, wR ² = 0.0842	R ₁ = 0.1131, wR ² = 0.1629	R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.0975
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.346 / -0.250	0.289 / -0.216	0.445 / -0.175

Compound	13 ^{Me}	13 ^H	14 ^{Me}
CCDC Nummer	2055852	2055857	2124011
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₈ B ₂ N ₂	C ₈ H ₁₄ B ₂ N ₂	C ₄₆ H ₆₄ B ₄ N ₂
M (g mol ⁻¹)	187.88	159.83	688.23
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	17.5863(7)	13.8008(9)	15.1340(10)
<i>b</i> (Å)	5.6213(2)	6.3504(4)	35.027(2)
<i>c</i> (Å)	11.9738(5)	12.1141(7)	8.2612(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90.588(3)	103.043(3)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1183.70(8)	1061.63(11)	4266.3(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.054	1.000	1.071
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.060	0.058	0.059
<i>F</i> (000)	408	344	1496
Beugungsbereich	3.595 bis 26.018°	3.364 bis 26.019°	2.225 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	7441	4871	44743
Unabhängige Reflexe	1162	1044	8405
minimale/maximale Transmission	0.6939/0.7454	0.6756/0.7454	0.6514/0.7454
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	1162 / 67 / 0	1044 / 57 / 0	8405 / 487 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.080	1.070	1.027
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0385, wR ² = 0.1000	R ₁ = 0.0378, wR ² = 0.0956	R ₁ = 0.0636, wR ² = 0.1272
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0474, wR ² = 0.1060	R ₁ = 0.0469, wR ² = 0.1027	R ₁ = 0.1351, wR ² = 0.1605
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.307 / -0.150	0.295 / -0.165	0.225 / -0.250

Compound	14 ^H	15 ^{TMS}	15 ^{Me}
CCDC Nummer	2124006	2055853	2055859
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₀ B ₄ N ₂	C ₁₄ H ₃₀ B ₂ N ₂ OSi ₂	C ₁₀ H ₁₈ B ₂ N ₂ O
M (g mol ⁻¹)	660.18	320.20	203.88
Temperatur (K)	140(2)	100(2)	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>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	14.7580(11)	16.2232(6)	18.1518(12)
<i>b</i> (Å)	18.7438(13)	10.2407(4)	6.7454(4)
<i>c</i> (Å)	14.9750(11)	12.6695(5)	12.0546(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	97.863(4)	94.201(3)	124.587(2)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	4103.5(5)	2099.22(14)	1215.12(14)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.069	1.013	1.114
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.059	0.169	0.070
<i>F</i> (000)	1432	696	440
Beugungsbereich	2.117 bis 26.022°	1.259 bis 26.022°	3.403 bis 26.007°
Gemessene Reflexe	37634	21725	5915
Unabhängige Reflexe	8060	4126	1193
minimale/maximale Transmission	0.4968/0.7454	0.6287/0.7454	0.7031/0.7454
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	8060 / 467 / 0	4126 / 200 / 6	1193 / 72 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	0.989	1.011	1.116
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0700, wR ² = 0.1414	R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.1053	R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.1202
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1700, wR ² = 0.1738	R ₁ = 0.0722, wR ² = 0.1181	R ₁ = 0.0476, wR ² = 0.1241
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.222 / -0.210	0.409 / -0.296	0.278 / -0.274

Compound	19 ^H	20 ^{TMS-Ph}	20 ^{TMS-Ph} ^{CN}
CCDC Nummer	2124012	2124003	2124008
Empirische Formel	C ₅₂ H ₁₁₀ B ₄ N ₁₂	C ₂₀ H ₃₅ B ₂ N ₃ Si ₂	C ₂₁ H ₃₄ B ₂ N ₄ Si ₂
M (g mol ⁻¹)	945.22	395.31	420.32
Temperatur (K)	100.00(11)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	Cu _{Kα} , 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
a (Å)	8.72540(10)	15.038(3)	11.2067(11)
b (Å)	18.0882(4)	6.4555(13)	11.2717(11)
c (Å)	20.4041(3)	26.212(5)	12.9033(13)
α (°)	105.493(2)	90	70.688(3)
β (°)	92.5810(10)	96.313(6)	69.069(3)
γ (°)	91.617(2)	90	66.393(3)
Volumen (Å ³)	3097.44(9)	2529.2(9)	1361.0(2)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.013	1.038	1.026
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.451	0.149	0.143
$F(000)$	1050	856	452
Beugungsbereich	2.250 bis 67.076°	1.494 bis 26.021°	2.293 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	59214	44003	22697
Unabhängige Reflexe	11040	4965	5348
minimale/maximale Transmission	0.522/1.000	0.6475/0.7454	0.6803/0.7454
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	11040 / 680 / 16	4965 / 254 / 0	5348 / 272 / 0
Goodness-of-fit von F^2	1.033	1.108	1.020
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0655, wR ₂ = 0.1912	R ₁ = 0.0650, wR ² = 0.1586	R ₁ = 0.0396, wR ² = 0.1031
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0794, wR ₂ = 0.2089	R ₁ = 0.0904, wR ² = 0.1709	R ₁ = 0.0501, wR ² = 0.1095
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.702 / -0.332	0.914 / -0.413	0.332 / -0.231

Compound	20 ^{TMS} -Ph ^{OMe}	20 ^{TMS} - <i>p</i> Tol	20 ^{TMS} -Ph ^{CF₃}
CCDC Nummer	2124002	2124004	2124010
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₇ B ₂ N ₃ OSi ₂	C ₂₁ H ₃₇ B ₂ N ₃ Si ₂	C ₂₁ H ₃₄ B ₂ F ₃ N ₃ Si ₂
M (g mol ⁻¹)	425.33	409.33	463.31
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	CuKα, 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	10.3348(4)	12.0127(10)	11.7482(5)
<i>b</i> (Å)	11.1942(4)	10.1425(7)	21.4022(7)
<i>c</i> (Å)	12.3913(4)	22.1185(17)	10.7780(4)
α (°)	97.2110(10)	90	90
β (°)	111.7480(10)	102.046(3)	91.715(4)
γ (°)	94.4550(10)	90	90
Volumen (Å ³)	1308.93(8)	2635.6(4)	2708.78(17)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.079	1.032	1.134
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.151	0.145	1.469
<i>F</i> (000)	460	888	980
Beugungsbereich	1.794 bis 26.019°	2.653 bis 26.019°	3.7780 bis 77.009°
Gemessene Reflexe	25125	24383	43976
Unabhängige Reflexe	5144	5183	5661
minimale/maximale Transmission	0.6529/0.7454	0.6639/0.7454	0.377/1.000
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	5144 / 273 / 0	5183 / 264 / 0	5661 / 291 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.033	1.015	1.115
finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0342, wR ² = 0.0813	R ₁ = 0.0499, wR ² = 0.1040	R ₁ = 0.0936, wR ² = 0.2698
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0432, wR ² = 0.0868	R ₁ = 0.0843, wR ² = 0.1201	R ₁ = 0.1043, wR ² = 0.2769
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.297 / -0.255	0.255 / -0.294	0.854 / -0.400

Compound	20 ^{Me} -Ph	20 ^{Me} - <i>o</i> Tol	20 ^H -Ph
CCDC Nummer	2124005	2124007	2124001
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₃ B ₂ N ₃	C ₁₇ H ₂₅ B ₂ N ₃	C ₁₄ H ₁₉ B ₂ N ₃
M (g mol ⁻¹)	278.99	293.02	250.94
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	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>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	13.446(2)	8.639(2)	8.0065(5)
<i>b</i> (Å)	9.2578(15)	14.083(4)	7.0312(5)
<i>c</i> (Å)	13.4729(19)	14.346(4)	27.5295(16)
α (°)	90	90	90
β (°)	100.440(6)	91.720(15)	95.020(4)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1649.4(5)	1744.6(8)	1543.84(17)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.124	1.116	1.080
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.066	0.065	0.063
<i>F</i> (000)	600	632	536
Beugungsbereich	2.365 bis 26.016°	2.027 bis 26.021°	1.485 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	12761	16399	36832
Unabhängige Reflexe	3226	3448	3038
minimale/maximale Transmission	0.5533/0.7454	0.5251/0.7454	0.6412/0.7454
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	3226 / 196 / 0	3448 / 256 / 318	3038 / 176 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.121	1.028	1.110
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0565, wR ² = 0.1509	R ₁ = 0.0540, wR ² = 0.1390	R ₁ = 0.0510, wR ² = 0.1110
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0679, wR ² = 0.1588	R ₁ = 0.0778, wR ² = 0.1502	R ₁ = 0.0683, wR ² = 0.1177
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.255 / -0.226	0.297 / -0.242	0.220 / -0.164

Compound	20 ^H - <i>o</i> Tol	22 ^{TMS} - <i>o</i> Tol	23 ^{Cl} -Ph/24-Ph
CCDC Nummer	2124009	-	-
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₁ B ₂ N ₃	C ₃₁ H ₅₁ B ₂ N ₆ Si ₂	C ₂₄ H ₃₃ B ₃ Cl ₂ N ₈
M (g mol ⁻¹)	264.97	585.57	536.91
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	9.1998(11)	10.1676(5)	7.3693(2)
<i>b</i> (Å)	16.7464(19)	19.2053(10)	35.5503(11)
<i>c</i> (Å)	11.1726(14)	18.5570(10)	10.5780(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	108.512(4)	104.491(2)	96.3770(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1632.2(3)	3508.4(3)	2754.09(14)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.078	1.109	1.295
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.063	0.130	0.266
<i>F</i> (000)	568	1268	1128
Beugungsbereich	2.275 bis 26.020°	2.349 bis 26.022°	2.020 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	16358	35863	28276
Unabhängige Reflexe	3223	6902	5412
minimale/maximale Transmission	0.5973/0.7454	0.6376/0.7454	0.6370/0.7454
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	3223 / 186 / 0	6902 / 383 / 0	5412 / 340 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.007	1.028	1.136
finale R-Werte [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0597, wR ² = 0.1230	R ₁ = 0.0417, wR ² = 0.1057	R ₁ = 0.0579, wR ² = 0.1159
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1193, wR ² = 0.1529	R ₁ = 0.0595, wR ² = 0.1163	R ₁ = 0.0796, wR ² = 0.1230
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.175 / -0.219	0.286 / -0.356	0.389 / -0.366

Compound	26^{TMS}-Co	26^{Me}-Co	26^H-Co
CCDC Nummer	2055855	2055854	2055856
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₇ B ₂ Co ₄ N ₂ O ₁₂ Si ₂	C ₂₂ H ₁₈ B ₂ Co ₄ N ₂ O ₁₂	C ₂₀ H ₁₄ B ₂ Co ₄ N ₂ O ₁₂
M (g mol ⁻¹)	919.12	759.72	731.67
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	20.8512(3)	15.6359(6)	17.582(3)
<i>b</i> (Å)	21.3528(3)	11.9136(5)	14.6013(18)
<i>c</i> (Å)	18.4332(3)	16.3810(6)	11.2104(17)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	102.757(2)	107.223(7)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	8207.0(2)	2976.1(2)	2748.9(7)
Z	8	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.488	1.696	1.768
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.702	2.251	2.433
<i>F</i> (000)	3736	1512	1448
Beugungsbereich	1.756 bis 26.022°	1.335 bis 26.021°	1.848 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	78271	35587	18555
Unabhängige Reflexe	8103	5862	2703
minimale/maximale Transmission	0.5770/0.7454	0.6283/0.7454	0.5901/0.7454
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	8103 / 498 / 167	5862 / 385 / 0	2703 / 186 / 0
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.331	1.040	0.993
finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0559, wR ² = 0.1320	R ₁ = 0.0289, wR ² = 0.0679	R ₁ = 0.0342, wR ² = 0.0614
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0608, wR ² = 0.1337	R ₁ = 0.0379, wR ² = 0.0716	R ₁ = 0.0540, wR ² = 0.0669
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.747 / -0.556	0.777 / -0.281	0.420 / -0.351

Compound	26 ^{TMS} -Ni	27	30
CCDC Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₀ B ₂ N ₂ Ni ₄ Si ₂	C ₂₆ H ₂₈ B ₂ S ₂	C ₂₂ H ₂₅ BO ₂ S
M (g mol ⁻¹)	799.40	426.22	364.29
Temperatur (K)	100(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>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	9.0445(18)	18.0433(4)	8.2370(6)
<i>b</i> (Å)	25.681(5)	8.7493(2)	20.5625(18)
<i>c</i> (Å)	16.288(3)	15.0456(3)	11.8895(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	92.298(7)	99.5480(10)	90
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	3780.3(13)	2342.29(9)	2013.8(3)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.405	1.209	1.202
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.050	0.238	0.173
<i>F</i> (000)	1672	904	776
Beugungsbereich	1.481 bis 26.022°	2.594 bis 26.021°	1.979 bis 26.017°
Gemessene Reflexe	38251	28108	20637
Unabhängige Reflexe	7457	4616	3218
minimale/maximale Transmission	0.4825/0.7454	0.6820/0.7454	0.6132/0.7454
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	7457 / 463 / 456	4616 / 369 / 404	3218 / 287 / 150
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.024	1.043	1.048
finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0688, wR ₂ = 0.1491	R ₁ = 0.0380, wR ₂ = 0.1036	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1328
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1156, wR ₂ = 0.1704	R ₁ = 0.0461, wR ₂ = 0.1099	R ₁ = 0.0771, wR ₂ = 0.1460
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.987 / -0.995	0.324 / -0.248	0.221 / -0.179

Compound	31 ^{Py}	31 ^{PMe3}	31 ^{IMe}
CCDC Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₁ H ₃₃ B ₂ NS ₂	C ₂₉ H ₃₇ B ₂ PS ₂	C ₃₁ H ₃₆ B ₂ N ₂ S ₂
M (g mol ⁻¹)	505.32	502.29	522.36
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100.01(10)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	9.1033(10)	20.061(2)	17.5853(2)
<i>b</i> (Å)	12.4727(15)	8.3191(9)	11.51800(10)
<i>c</i> (Å)	12.1067(12)	34.012(3)	14.83480(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	98.570(4)	95.058(5)	101.8910(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	1359.3(3)	5654.3(10)	2940.27(5)
<i>Z</i>	2	8	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.235	1.180	1.180
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.217	0.261	1.793
<i>F</i> (000)	536	2144	1112
Beugungsbereich	1.701 bis 26.014°	2.038 bis 26.022°	2.568 bis 75.407°
Gemessene Reflexe	26624	48940	31914
Unabhängige Reflexe	5353	11112	6053
minimale/maximale Transmission	0.6272/0.7454	0.5750/0.7454	0.641/1.000
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	5353 / 334 / 1	11112 / 639 / 0	6053 / 389 / 150
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.040	1.048	1.053
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.0938	R ₁ = 0.1006, wR ² = 0.2727	R ₁ = 0.0382, wR ₂ = 0.1004
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.1014	R ₁ = 0.1561, wR ² = 0.3018	R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.1042
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.313 / -0.284	0.619 / -0.766	0.267 / -0.295

Compound	32 ^{IMe}	33 ^{Li}	33 ^{Mg}
CCDC Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₅₀ H ₆₀ B ₂ N ₄ S ₂	C ₈₄ H ₁₁₈ B ₄ Li ₂ O ₈ S ₄	C ₇₂ H ₉₀ B ₄ MgN ₆ O ₂ S ₄
M (g mol ⁻¹)	802.76	1441.14	1267.28
Temperatur (K)	100(2)	101(2)	100.00(10)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α , 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$I4_1/a$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
a (Å)	13.8698(8)	22.5420(9)	13.66120(10)
b (Å)	13.9492(8)	22.5420(9)	15.2958(2)
c (Å)	14.6755(9)	32.811(2)	17.3203(2)
α (°)	107.292(2)	90	90
β (°)	115.593(2)	90	97.7610(10)
γ (°)	100.566(2)	90	90
Volumen (Å ³)	2279.1(2)	16672.5(18)	3586.08(7)
Z	2	8	2
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.170	1.148	1.174
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.155	0.166	1.664
$F(000)$	860	6208	1352
Beugungsbereich	2.294 bis 26.019°	1.096 bis 26.015°	3.265 bis 75.344°
Gemessene Reflexe	38757	100171	37778
Unabhängige Reflexe	8952	8227	7351
minimale/maximale Transmission	0.6041/0.7454	0.6173/0.7454	0.689/1.000
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	8952 / 584 / 150	8227 / 466 / 24	7351 / 492 / 300
Goodness-of-fit von F^2	1.053	1.060	1.040
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0477, wR ² = 0.1082	R ₁ = 0.0957, wR ² = 0.2574	R ₁ = 0.0476, wR ₂ = 0.1302
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0637, wR ² = 0.1149	R ₁ = 0.1429, wR ² = 0.2983	R ₁ = 0.0494, wR ₂ = 0.1315
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.378 / -0.287	1.070 / -0.914	1.214 / -0.577

Compound	³⁴ Mg	³⁴ Ru
CCDC Nummer	-	-
Empirische Formel	C ₃₈ H ₅₂ B ₂ MgO ₃ S	C ₃₆ H ₄₂ B ₂ RuS
M (g mol ⁻¹)	634.78	629.44
Temperatur (K)	100(2)	100.01(13)
Strahlung, λ (Å)	MoK _α 0.71073	CuK _α , 1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle		
<i>a</i> (Å)	8.8224(10)	8.18680(10)
<i>b</i> (Å)	18.995(2)	16.9132(2)
<i>c</i> (Å)	21.118(2)	21.8641(3)
α (°)	90	90
β (°)	90	90.4050(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	3539.0(7)	3027.34(7)
<i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte (Mg m ⁻³)	1.191	1.381
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.144	4.997
<i>F</i> (000)	1368	1312
Beugungsbereich	2.207 bis 26.015°	3.304 bis 72.120°
Gemessene Reflexe	26818	142877
Unabhängige Reflexe	6936	5940
minimale/maximale Transmission	0.5917/0.7454	0.664/0.873
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6936 / 413 / 6	5940 / 398 / 150
Goodness-of-fit von <i>F</i> ²	1.042	1.061
finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0635, wR ² = 0.1515	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0942
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1113, wR ² = 0.1796	R ₁ = 0.0450, wR ₂ = 0.0987
maximale/minimale Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.458 / -0.502	0.638 / -1.218

VII. Literaturverzeichnis

- [1] Fabian Schorr, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2018**.
- [2] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370.
- [3] G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040.
- [4] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047.
- [5] D. P. McLornan, I. Yakoub-Agha, M. Robin, Y. Chalandon, C. N. Harrison, N. Kroger, *Haematologica* **2019**, *104*, 659.
- [6] S. Verstovsek, J. Gotlib, R. A. Mesa, A. M. Vannucchi, J.-J. Kiladjan, F. Cervantes, C. N. Harrison, R. Paquette, W. Sun, A. Naim, P. Langmuir, T. Dong, P. Gopalakrishna, V. Gupta, *J. Hematol. Oncol.* **2017**, *10*, 156.
- [7] A. Neubauer, T. Wiesmann, C. F. Vogelmeier, E. Mack, C. Skevaki, C. Gaik, C. Keller, J. Figiel, K. Sohlbach, C. Rolfes, H. Renz, H. Wulf, A. Burchert, *Leukemia* **2020**, *34*, 2276.
- [8] Q. Lin, D. Meloni, Y. Pan, M. Xia, J. Rodgers, S. Shepard, M. Li, L. Galya, B. Metcalf, T.-Y. Yue, P. Liu, J. Zhou, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1999.
- [9] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [10] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [11] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [12] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [13] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989.
- [14] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3133.
- [15] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047.
- [16] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792.
- [17] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
- [18] B. Rušćić, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4576.
- [19] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [20] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1053.
- [21] K. Hari Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10633.
- [22] R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3884.
- [23] R. E. DePoy, G. Kodama, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1116.
- [24] R. K. Hertz, M. L. Denniston, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2673.
- [25] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.
- [26] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715.
- [27] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.
- [28] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [29] E. Wiberg, *Chem. Ber.* **1950**, 83.
- [30] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539.
- [31] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 643.
- [32] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265.
- [33] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293.
- [34] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3225.
- [35] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231.
- [36] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3573.
- [37] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629.
- [38] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5299.
- [39] R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4216.
- [40] E. Wiberg, W. Ruschmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1937**, *70*, 1393.
- [41] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242.

- [42] M. Eck, S. Würtemberger-Pietsch, A. Eichhorn, J. H. J. Berthel, R. Bertermann, U. S. D. Paul, H. Schneider, A. Friedrich, C. Kleeberg, U. Radius, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 3661.
- [43] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245.
- [44] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 225.
- [45] H. Nöth, *Z. Naturforsch. B.* **1984**, 39, 1463.
- [46] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 9091.
- [47] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, 22, 365.
- [48] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12613.
- [49] H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 144.
- [50] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chemistry* **2012**, 18, 8605.
- [51] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4324.
- [52] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398.
- [53] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8265.
- [54] H. Nöth, W. Meister, *Z. Naturforsch. B.* **1962**, 17, 714.
- [55] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 401.
- [56] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7179.
- [57] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *Chemistry* **2012**, 18, 15927.
- [58] H. Nöth, P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 129.
- [59] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 63.
- [60] G. Knörzer, H. Seyffer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, 45, 985.
- [61] M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1981.
- [62] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1963.
- [63] R. J. Brotherton, H. M. Manasevit, A. L. McCloskey, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 749.
- [64] Ralf Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität, Marburg, **1988**.
- [65] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8009.
- [66] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1082.
- [67] P. L. Timms, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 0, 1525a-1525a.
- [68] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 961.
- [69] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C17-C19.
- [70] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 659.
- [71] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 115.
- [72] J. S. Dewar, *Bull. Soc. chim. Fr.* **1951**, C71-C79.
- [73] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [74] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3044.
- [75] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 870.
- [76] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, 11, 2383.
- [77] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2593.
- [78] Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6109.
- [79] S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 11806.
- [80] Y. Shoji, N. Tanaka, Y. Ikabata, H. Sakai, T. Hasobe, N. Koch, H. Nakai, T. Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**.

- [81] D.-P. Kim, K.-T. Moon, J.-G. Kho, J. Economy, C. Gervais, F. Babonneau, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 702.
- [82] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212.
- [83] A. L. Colebatch, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1379.
- [84] A. Schäfer, T. Jurca, J. Turner, J. R. Vance, K. Lee, V. A. Du, M. F. Haddow, G. R. Whittell, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4836.
- [85] C. Marquardt, T. Jurca, K.-C. Schwan, A. Stauber, A. V. Virovets, G. R. Whittell, I. Manners, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13782.
- [86] A. Doshi, F. Jäkle in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, **2013**, pp. 861–891.
- [87] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10776.
- [88] N. Matsumi, T. Umeyama, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 431.
- [89] H. Li, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2313.
- [90] A. Lik, L. Fritze, L. Müller, H. Helten, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5692.
- [91] Y. Chujo, I. Tomita, Y. Hashiguchi, H. Tanigawa, E. Ihara, T. Saegusa, *Macromolecules* **1991**, *24*, 345.
- [92] Y. Chujo, I. Tomita, Y. Hashiguchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1992**, *25*, 33.
- [93] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112.
- [94] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [95] A. Wakamiya, K. Mori, T. Araki, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10850.
- [96] T. Araki, A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1594.
- [97] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [98] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2016**.
- [99] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2429.
- [100] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241.
- [101] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [102] T. Kawashima, N. Yamashita, T. Kannabe, R. Okazaki, *Heteroatom Chem.* **2001**, *12*, 354.
- [103] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385.
- [104] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [105] A. Kumar, I. K. Priest, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6183.
- [106] A. B. Burg, C. L. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 953.
- [107] A. B. Burg, J. S. Sandhu, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1467.
- [108] P. C. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3078.
- [109] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chemistry* **2017**, *23*, 2179.
- [110] A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4042.
- [111] Y. Zhou, X. Xu, H. Sun, G. Tao, X.-Y. Chang, X. Xing, B. Chen, C. Xu, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1953.
- [112] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878.
- [113] C. Widauer, H. Grützmacher, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 2097.
- [114] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5249.
- [115] H. Budy, J. Gilmer, T. Trageser, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4148.
- [116] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927.
- [117] X. Yin, J. Liu, F. Jäkle, *Chemistry* **2021**, *27*, 2973.
- [118] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2009.
- [119] G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1527.

- [120] "Spectral Database for Organic Compounds", gefunden unter https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, **2022**.
- [121] J. Lu, S.-B. Ko, N. R. Walters, S. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5660.
- [122] L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, D. Prieschl, A. Rempel, F. Rohm, K. Radacki, F. Schorr, T. Thiess, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506.
- [123] V. VanRheenen, R. C. Kelly, D. Y. Cha, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1973.
- [124] D. Prieschl, M. Dietz, J. H. Muessig, K. Wagner, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9781.
- [125] L. Xie, J. Zhang, C. Cui, *Chemistry* **2014**, *20*, 9500.
- [126] R. T. Hawkins, A. U. Blackham, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 597.
- [127] M. Herberhold, U. Dörfler, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 59.
- [128] D. Tian, Q. Li, Y. Zhao, Z. Wang, W. Li, S. Xia, S. Xing, B. Zhu, J. Zhang, C. Cui, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 526.
- [129] P. B. D. de LaMare, *Electrophilic halogenation. Reaction pathways involving attack by electrophilic halogens on unsaturated compounds*, Cambridge Univ. P, Cambridge, **1976**.
- [130] G. H. Schmid, A. Modro, K. Yates, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 665.
- [131] R. A. Hollins, M. P. A. Campos, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3931.
- [132] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405.
- [133] H. Feulner, N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 51.
- [134] B. Wrackmeyer, G. Kehr, D. Wetzinger, *Main Group Metal Chemistry* **1997**, *20*.
- [135] G. Schmid, F. Alraun, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2255.
- [136] Y. Nie, S. Schwiegk, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1630.
- [137] G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33.
- [138] D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8526.
- [139] Waldschmidt-Leitz, *Angew. Chem.* **1927**, *40*, 1022.
- [140] M. Calvin, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 1181.
- [141] C. Margarita, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1346.
- [142] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- [143] H. Lindlar, *HCA* **1952**, *35*, 446.
- [144] M. Crespo-Quesada, F. Cárdenas-Lizana, A.-L. Dessimoz, L. Kiwi-Minsker, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1773.
- [145] D. M. Sharma, B. Punji, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 690.
- [146] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [147] N. Dettenrieder, Y. Aramaki, B. M. Wolf, C. Maichle-Mössmer, X. Zhao, M. Yamashita, K. Nozaki, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6259.
- [148] E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14067.
- [149] B. Wang, R. Kinjo, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 7273.
- [150] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604.
- [151] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941.
- [152] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258.
- [153] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711.
- [154] M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2671.
- [155] J. K. Ruff, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1020.

- [156] D. Prieschl, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Rempel, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5681.
- [157] D. Franz, S. Inoue, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2083.
- [158] S. M. I. Al-Rafia, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chemistry* **2012**, 18, 13810.
- [159] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9634.
- [160] *Organic azides. Syntheses and applications*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, **2010**.
- [161] B. Braidia, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7631.
- [162] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 565.
- [163] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494.
- [164] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- [165] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596.
- [166] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.
- [167] S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1029.
- [168] B. Thiele, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2681.
- [169] D. Prieschl, G. Bélanger-Chabot, X. Guo, M. Dietz, M. Müller, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1065.
- [170] T. Thiess, G. Bélanger-Chabot, F. Fantuzzi, M. Michel, M. Ernst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15480.
- [171] H. Helten, A. P. M. Robertson, A. Staubitz, J. R. Vance, M. F. Haddow, I. Manners, *Chemistry* **2012**, 18, 4665.
- [172] S. Berski, Z. Latajka, A. J. Gordon, *New J. Chem.* **2011**, 35, 89.
- [173] W. Huang, C. Zhu, M. Li, Y. Yu, W. Wu, Z. Tu, H. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3117.
- [174] S. J. Groszos, S. F. Stafiej, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1357.
- [175] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B.* **1988**, 43, 61.
- [176] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1049.
- [177] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 825.
- [178] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4222.
- [179] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1099.
- [180] J. Chatt, R. G. Guy, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 827.
- [181] P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 93.
- [182] I. U. Khand, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 30.
- [183] B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M. C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadi, G. Szalontai, I. T. Horvath, C. Guastini, *Organometallics* **1995**, 14, 809.
- [184] E. J. Forbes, N. Goodhand, T. A. Hamor, N. Iranpoor, *J. Fluor. Chem.* **1980**, 16, 339.
- [185] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467.
- [186] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084.
- [187] T. Araki, M. Hirai, A. Wakamiya, W. E. Piers, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1714.
- [188] C. D. Entwistle, T. B. Marder, P. S. Smith, J. A. Howard, M. A. Fox, S. A. Mason, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 165.
- [189] Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 317.
- [190] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17174.
- [191] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [192] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.
- [193] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610.
- [194] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 763.
- [195] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956.

-
- [196] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702.
- [197] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chemistry* **2016**, *22*, 13927.
- [198] E. Borowska, K. Durka, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2208.
- [199] L. G. Mercier, W. E. Piers, R. W. Harrington, W. Clegg, *Organometallics* **2013**, *32*, 6820.
- [200] S. Kang, S. Jeon, Y. Cho, US 2018/0057737 A1, **2018**.
- [201] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [202] G. E. Herberich, A. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 58.
- [203] Johannes Wahler, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2013**.
- [204] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903.
- [205] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 43.
- [206] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159.
- [207] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- [208] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112.
- [209] K. Smith, A. Pelter, Z. Jin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 913.
- [210] A. Pelter, S. Singaram, H. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1433.
- [211] R. Harry Cragg, T. J. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 143.
- [212] R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1884.

VIII. Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit danken, die vorliegende Dissertation unter seiner Anleitung anfertigen zu dürfen. Vielen Dank Holger für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die freie Hand, die du mir bei der Bearbeitung meines Themas gelassen hast. Deine gelassene und vertrauensvolle Art strich immer wieder der ursprünglichen Begrifflichkeit folgend das (doktor)väterliche Verhältnis bei der Arbeit heraus. Und natürlich auch bei den Schafkopfrunden.

Birgit Zepke, dir gebührt ebenfalls Dank für deine Unterstützung und deine pragmatischen Lösungsstrategien, beim andauernden Kampf gegen die Mühlen der Bürokratie.

Ein großes Dankeschön möchte ich auch dem *think tank* im Büro 02.012 aussprechen. **Dr. Rian Dewhurst**, **Dr. Merle Arrowsmith** und **Dr. Ivo Krummenacher**, eure großartige Unterstützung bei den Anfertigungen der verschiedenen Publikationen ermöglichte es mir erst die Dissertation in diesem Zeitrahmen abzuschließen.

Vielen Dank **Dr. Felipe Fantuzzi**, du vogelwilder Theoretiker, für all die Rechnungen, die diese Arbeit immens bereichert haben. Viel Erfolg und vor allem viel Spaß als Gruppenleiter in Kent. Skal.

Auch den weiteren beteiligten Kooperationspartner, allen voran **Dr. Nicolas Riensch** und **Nils Schopper** möchte ich an dieser Stelle danken.

Ein ebenso großer Dank gebührt **Dr. Krzysztof Radacki**. Du hast mich nicht nur in die hohe Kunst der Röntgenstrukturanalyse eingeführt und meine ersten, unbeholfenen Schritte bei quantenchemischen Rechnungen begleitet, Nein, Du hast mir vor allem auch gezeigt, dass Alter immer nur eine Frage der Einstellung ist.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** und **Laura Wolz** für alle NMR-spektroskopischen Messungen, bei **Christoph Mahler** für die HRMS-Messungen und **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** für die gemessenen Elementaranalysen bedanken.

Ebenso unverzichtbar war der Beitrag den **Kai Hammond** und **Carina Heer** geleistet haben. Vielen Dank für eure Unterstützung, die ich immer dann in Anspruch nahm, wenn ich an die Grenzen meiner synthetischen Fähigkeiten gestoßen bin.

Ein Lob und einen großen Dank möchte ich meinen Praktikanten **Samuel P. Jones** und **Marco Neder** und meinem Bacheloranden **Timo Keim** aussprechen. Ich hoffe, ich konnte euch etwas für euren weiteren (akademischen) Weg mitgeben. Ich jedenfalls durfte genauso von euch lernen.

Für meine praktische Ausbildung waren unter anderem auch **Dr. Jens Seufert, Dr. Raina Seupel, Dr. Jan Maier, Christian Possiel** und **Dr. Alexander Matler** verantwortlich, Danke dafür. Danke vor allem Dir, **Jens**, dass du mir so begeistert den Weg in die AC gezeigt hast.

Für das fleißige und gewissenhafte Korrekturlesen dieses Schriftstücks bedanke ich mich bei **Dr. Jacqueline Ramler, Dr. Stephan Hagspiel, Dr. Ivo Krummenacher** und **Dr. Rian Dewhurst**.

Auch wenn die Arbeit an dieser Dissertation nicht immer mit Freude verbunden war, so lag das mitnichten an der Arbeitsatmosphäre. Dafür danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des **AK Braunschweigs** und des **AK Lichtenbergs**, vor allem natürlich auch meinem alten Labor 215 und meinem neuen Labor 02.001. Es war eine wundervolle Zeit mit vielen (Feierabend)bieren (1,2,12), Ausflügen und fröhlichen Zusammenkünften. Ich hatte unfassbar viel Spaß beim Skifahren, beim Kicken (vor allem mit dem Sieg des Chemcups), in Bamberg, bei Josh, um nur ein paar prägende Ereignisse zu nennen.

Den größten Anteil an diesen herrlichen Jahren hatten vor allem meine Würzburger WegbegleiterInnen, Freunde und LeidensgenossInnen. Vielen Dank **Stephan** „well deserved“ **Hagspiel, Annalena** „EntnNE“ **Gärtner, Maxi** „Ehrennadel“ **Dietz(mann)** und **Lisa** „Abbuckelmaus“ **Haufe**. Ob Kochabende, Wanderausflüge, Allegra-Abende oder der „ganz normale“ alltägliche Wahnsinn, ich hoffe sehr, dass die gemeinsamen Geschichtsbücher noch nicht zu Ende geschrieben sind. Diesem Dank schließe ich auch noch **Max R., Rolle, Jacque** und **Eik, Anna H., Kai Oberstdorf, Silvi, Corinna, Nicola, Anna L., Benny, Samy, Dario, Malte, Peter E., Corni, Raphaela** und **Andi** an.

Außerdem verdient auch **Dr. med. in spe Max Jarchow** meinen Dank. Trotz der großen Distanz weiß ich dich als sehr guten Freund an meiner Seite.

Damit kommen wir zu einer weiteren verlässlichen Stütze, die schon lange in meinem Leben existiert, dem Kollektiv. **Roland, Luke, Tobi, Raquet, Christoph, Carsten** und **Hendrik**, die Bande, die uns verbinden, sind beständig und fest und werden hoffentlich niemals reißen. Vielleicht verwirklicht sich ja eines Tages die Villa.

Für die bedingungslose Unterstützung in allen Zeiten möchte ich mich bei meiner **Mutter** und meiner ganzen **Familie** bedanken. Ich bin sehr froh ein Teil davon zu sein und freue mich auf alle was noch kommt.

Der vielleicht größte Dank steht Dir zu, **Annalena**. Auch wenn ich es dir nicht immer leicht mache, unterstützt du mich tagtäglich in jeder Lebenslage. Ohne dich wäre ich nicht so weit gekommen. Diese Arbeit ist zu sehr großen Teilen auch dein Verdienst!