JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON BORFUNKTIONALISIERTEN DODECABORANEN

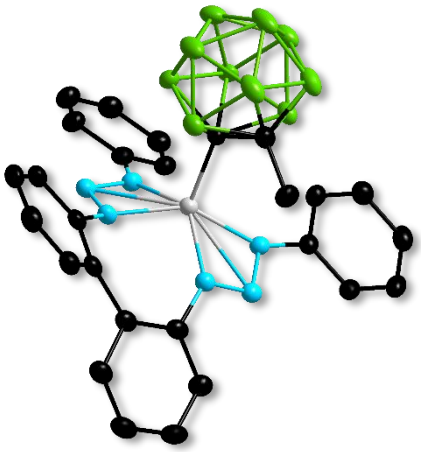
DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

TOBIAS BISCHOF

WÜRZBURG 2022

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON BORFUNKTIONALISIERTEN DODECABORANEN



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

VORGELEGT VON

TOBIAS CHRISTIAN BISCHOF

AUS WÜRZBURG

WÜRZBURG 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am 29.06.2022.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

2. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

3. Prüfer: PD Dr. Florian Beuerle

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 16.09.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meinen Großeltern

Oma Anneliese,

Oma Helga &

Opa Edi

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

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

„Alkene insertion reactivity of a *o*-carboranyl-substituted 9-borafluorene“

T. Bischof, X. Guo, I. Krummenacher, L. Beßler, Z. Lin, M. Finze, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7492-7497.

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

Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotion:

„An indenide-tethered N-heterocyclic stannylene“

T. Bischof, K. K. Evans, M. F. Haddow, S. M. Mansell, *Acta Cryst.* 2020, *E76*, 254-256.

„Pentafluoroethylaluminates: A Combined Synthetic, Spectroscopic, and Structural Study“

L. A. Bischoff, J. Riefer, R. Wirthensohn, T. Bischof, R. Bertermann, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* 2020, *26*, 13615-13620.

„Reduction and Rearrangement of a Boron(I) Carbonyl Complex“

M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, *60*, 2963-2968.

„Stable and Storable $N(CF_3)_2$ Transfer Reagents“

L.N. Schneider, E. Tanzer Krauel, C. Deutsch, K. Urbahns, T. Bischof, K. A. M. Maibom, J. Landmann, F. Keppner, C. Kerpen, M. Hailmann, L. Zapf, T. Knuplez, R. Bertermann, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* 2021, *27*, 10973-10978.

„Boron-Doped α-Oligo- and Polyfurans: Highly Luminescent Hybrid Materials, Color-Tunable through the Doping Density“

L. Fritze, M. Fest, A. Helbig, T. Bischof, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, H. Helten, *Macromolecules* 2021, *54*, 7653–7665.

DANKSAGUNG

Allen voran möchte ich mich bei meinen beiden Doktorvätern *Prof. Dr. Maik Finze* und *Prof. Dr. Holger Braunschweig* bedanken. Vielen Dank *Maik* und *Holger*, dass ich meine Arbeit in euren Gruppen unter solch idealen Bedingungen anfertigen durfte. Eure Tür war stets offen für mich und ich hatte zu keiner Situation das Gefühl, zwischen den Stühlen zu stehen. Danke auch für die wissenschaftliche Freiheit und euer Vertrauen, mich einfach mal, trotz aller Schwierigkeiten, machen zu lassen, bis dann zuletzt ja doch zählbares herausgesprungen ist. Das ist nicht selbstverständlich und ich wusste das sehr zu schätzen. Danke euch beiden!

Danke auch an *Cornelia Walter*, *Ursula Rüppel* und *Birgit Zepke* für eure Hilfe bei organisatorischen Sachen jeglicher Art.

Aber selbstverständlich hat sich auch die ganze Analytik nicht von selbst gemacht. Hier möchte ich zuerst einmal *Christoph Mahler* herzlich danken. Ständig kam ich mit 1-10 neuen Proben um die Ecke und du hast sie trotzdem irgendwo zwischendrin untergebracht. Nicht zu vergessen dabei, als schöne Abwechslung, unsere Gespräche über die neusten Boulder im Rock Inn und die beste (oder unnötigste :-P) Beta.

In diesem Zuge auch meinen Dank an die NMR-Abteilung um *Dr. Rüdiger Bertermann*, *Laura Wolz* und *Marie-Luise Schäfer* für das Messen diverser Proben und die VT-Messungen und an *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für das Messen der Elementaranalysen.

Ich möchte mich aber auch bei allen weiteren Hausangestellten herzlich bedanken, die den Laden am Laufen halten. Insbesondere unserem Glasbläser *Bernhard Werner*, es gab den ein oder anderen Liniennotfall und jedes Mal hast du ihn innerhalb weniger Tage gelöst. Auch danke unseren alten und neuen Hausmeistern *Alfred Schertzer* und *Stefan Köper* die stets zur Stelle waren. Und nicht zuletzt auch an unsere gute Fee des AC-Hauses *Gertrud Wunderling*.

Ein Dank geht auch an den Herrn über das Internet *Dr. Krzysztof Radacki*. Auch wenn dir meine verschiedenen Laptops, Ethernet-Adapter oder Docking-Stations und die damit verbundenen 3-4 parallel freigeschaltenen IP-Adressen ein Dorn im Auge waren, hattest du stets Zeit für eine weitere extra Freigabe oder einen kleinen Plausch. Aber auch in puncto Kristallfragen, konnte man sich immer auf dich verlassen, und du hast mich ein bisschen in die X-Ray-Welt hineinschnuppern lassen. In diesem Zuge auch meinen Dank an *Dr. Alexandra Friedrich*.

Ein besonderer Dank geht an *Dr. Ivo Krummenacher* für das Schreiben der Manuskripte, sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit. Aber auch für CV- und ESR-Messungen, als ich noch die Hoffnung hatte, irgendwann doch mal ein Radikal in den Reduktionen zu finden.

Ebenso möchte ich den Kooperationspartnern der Hong Kong University (HKUST) *Prof. Dr. Zhenyang Lin* und *Xueying Guo* für die DFT-Rechnungen rund um die Alkeninsertionen danken.

Danke auch an *Flo Rauch* für UV/VIS- und Emission-Messungen, und der Suche nach der Nadel im Heuhaufen.

Ein großes Danke geht an meinen heimlichen Bruder *Michael Philipp,* ich weiß gar nicht mehr, wie oft wir in den letzten Jahren verwechselt wurden, sei es an der Uni oder sogar von deiner eigenen Mutter. ;-D Auch wenn wir uns schon vor dem Chemiestudium kannten, spätestens ab dem 1.Semester sind wir uns nicht mehr losgeworden, bis es uns schließlich beide in die AC und nicht zuletzt gemeinsam in den Schreibraum verschlagen hat. Danke für unzählige witzige Abende, das ein oder andere kühle Getränk (Gin töönic), die Premium-Dots-Runden, die Ski-/Wander- oder den Phillippinenurlaub (#littleparadise, ich wäre jetzt gerade gerne mit dem Tablet am Strand von Bamboo Island). Mit dabei auch *Gregor* und der *King of H aka Steffen*, danke für diesen unvergesslichen Ausbruch aus dem doch manchmal abwechslungsarmen Laboralltag. Danke dir *Michi* auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dass man bei all der Chemie mit dir auch über andere Sachen reden kann. Danke für deine Freundschaft!

Ein großes Dankeschön geht auch an *Dr. Merle Arrowsmith*. Gerade zu Beginn meiner Master-/Doktorarbeit in der alten AC standest du stehts mit einem Rat und guten Ideen parat, hast Kristallstrukturen für mich gemessen, oder später dann bei der Verfeinerung der ein oder anderen vertrackten Struktur geholfen. Nicht zuletzt konnte ich auch auf deine Englisch Skills beim Korrekturlesen zählen. In diesem Zuge aber auch ein Dankeschön an die weiteren Aussiedler im 4.Stock der alten AC, welche mir gerade zu Beginn sehr geholfen haben, insbesondere *Dr. Andy*, *Dr. Lukas* und *Dr. Dominic the Hammer*.

Ebenso danke an meine Glovebox-Buddys *Co* und *Tobi* aus dem Labor 02.020. Ich will garnicht wissen, wie viele unzählige Stunden wir zusammen in dieser Glovebox verbracht haben mit Kristallansätzen und filterpipettieren. Ohne so manche Gesangseinlage („Miau“) oder dummen Spruch („Hornschwanz“) wäre das sehr viel langweiliger gewesen. Danke *Tobi* auch fürs Korrekturlesen. Danke aber auch dem restlichen Labor 02.020, dass sie mir Asyl in ihrer Glovebox gewährt haben und *Kai*, *Carina* & *Marcel* für diverse Edukte (insbesondere diverse Azide und lupenreine cAAC-Salze).

Ein großer Dank geht an all meine Praktikanten und Azubis *Jannik Kania*, *Lukas Beßler*, *Luisa Brenneis*, *Kirsten Schöpf*, *Jakob Albert*, *Jonas Rauch*, *Marcel Groß* und *Leon Erhard*. Ohne euren Einsatz wäre diese Arbeit wesentlich kürzer ausgefallen. Besonderer Dank hier an meinen ersten Schützling *Jannik*, obwohl du mein Pilotprojekt in puncto Betreuung warst, bist du dem Ak treu geblieben und nach 2 Jahren an den Abzug neben mich zurückgekehrt (- mancher würde sagen,

ein leichtes Upgrade). Auch danke *Lukas* für die super Stimmung und all die lustigen Storys, wenn du am Wochenende mal wieder fast gestorben wärst. :-D

Danke auch an *Leon Schneider* für die Hilfe bei gerätetechnischen Fragen aller Art. Wenn du nicht gerade im Vollschutz vor der ECF standest, hattest du immer einen Moment und hast geholfen, wo du konntest.

Aber auch dem restlichen *AK Finze* ein Dankeschön, insbesondere an *Tanja* als weiterer Teil des Teams Cluster und fürs Korrekturlesen, *Nils* und *Ludwig* für Raman- bzw. CV-Messungen, und erstem natürlich auch für einen wirklich nicen New York-Trip, *Kristina* unserer stets motivierten Eventministerin (ob sich das Rätsel was genau in deinem Thermobecher ist, je lösen wird?), *Rolle* für viele lustige Storys und meine abgekauten Ohren (und dass will aus meinem Mund was heißen), *Lars* ,der letztlich doch noch auf die gute Seite der Macht gewechselt ist, für die gemeinsame praktizierte Koffeinleidenschaft und auch das Korrekturlesen, sowie nochmal allen weiteren aktuellen und ehemaligen AK-Mitgliedern. Bei den Ehemaligen sei insbesondere *Dr. Fabian Keppner* erwähnt, danke für zwei gemeinsame lustige Jahre oben an der Uni, diverse Bier + Love Island-Fernsehabende (oder auch andere Premium-Serien) und dass die Freundschaft auch über die Distanz weitergeht und wir uns durch regelmäßige Autofahrt-Telefonate auf dem Laufenden halten.

Danke auch der Spieleabend/Magic & Pizza Holo-Crew *Jannik*, *Krzys*, *Younes* und *Rolle* für so manche verkürzte Nacht, wenn der Draft mal wieder 1,5 Stunden gedauert hat. Und auf eines konnte man sich immer verlassen: *Krzys* spielt ein rotes Deck.

Nicht zu vergessen meine Boulder-Buddys *Silvi*, *Merian* und *Maddin*, ohne so manche Boulder-Session als Ausgleich wäre mir sicher irgendwann mal was im Kopf durchgeschmorrt. Und auch wenn ich dir immer zu lange bleiben wollte *Silvi*, bist du zum Glück beim nächsten Mal trotzdem wieder mit.

Danke auch dir *Felix*, dass du immer Zeit gefunden hast, dein Wissen rund um die Borol-Chemie weiterzugeben und zu diskutieren.

Und etwas zurück zur Zeit vor der Promotion, danke der Crew die mich durch den Großteil meines Studiums, teilweise bis in diesen AK begleitet hat: *Anna*, *Benny*, *Brüggi*, *Julian*, *Lukas*. Die gemeinsamen SuperSmash-Lern-Pausen und so vieles mehr werde ich nie vergessen.

Letztlich möchte ich es nicht säumen auch dem gesamten *AK B(or)* für die coole Zeit zu danken, die gute Stimmung, Rage-Cage-Runden, Nageln und alles was dazu gehört.

Genauso danke dem *AK Radius* für die schöne Zeit, durch *Michi* musstet ihr mich ja wohl oder übel des Öfteren ertragen. ;-)

Ich möchte mich auch bei all meinen Freunden außerhalb der Uni bedanken, seien es Koch-/Grillsessions, Ginabende, Wanderungen, Festivals, Urlaube, jegliche Sportarten oder Konzerte/Proben, alles hat dazu beigetragen meine Motivation für diese Arbeit zu behalten und nie den Spaß zu verlieren.

Ein riesiger Danke geht zum Schluss an meine gesamte Familie, die mich immer bei allem unterstützt hat. Insbesondere meiner großen kleinen (;-D) Schwester *Stefanie*, ich glaube so viel Harmonie zwischen Geschwistern ist selten zu finden und dafür bin ich sehr dankbar. Zuletzt danke *meinen Eltern*, eure Unterstützung in jeder Hinsicht hat die letzten zehn Jahre Studium und Promotion und trotzdem parallel dazu all meine Hobbys überhaupt erst ermöglicht.

Abschließend, getreu dem Motto „das Beste kommt zum Schluss“, danke *Celi* für die letzten gemeinsamen Jahre. Du hast mich immer unterstützt und ausgehalten, hast dich nicht daran gestört, wenn ich ständig nach der Uni für zwei-fünf Stunden in der Boulderhalle verschwunden bin oder auf Probewochenenden war und warst trotzdem immer da, wenn ich dich gebraucht habe. Danke für alles!

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	=	Ångström (10^{-10} m)
AN	=	engl. acceptor number
Äq.	=	Äquivalente
Atm	=	Atmosphäre
ber.	=	berechnet
bzw.	=	beziehungsweise
	=	Grad
°C	=	Grad Celsius
ca.	=	circa
cAAC	=	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
$cAAC^{Me}$	=	1-(2,6-Di*iso*propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden
CCDC	=	Cambridge Crystallographic Data Centre
cm^{-1}	=	inverse Zentimeter
CO	=	Kohlenstoffmonoxid
COSY	=	engl. Correlation Spectroscopy
Cp	=	Cyclopentadienyl
Cp^{+}	=	Cyclopentadienylkation
CV	=	Cyclovoltammetrie
d	=	Dublett
DCD	=	Dewar-Chatt-Duncanson
DCM	=	Dichlormethan
dd	=	Dublett von Dubletts
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
dm	=	Dublett von Multipletts
DMAP	=	4-(Dimethylamino)pyridin

EMImBr	=	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
E	=	Energie
E_{pc}	=	Kathodisches Peakpotential
etc.	=	et cetera
Et_2O	=	Diethylether
eV	=	Elektronenvolt
exp.	=	experimentell
Fc	=	Ferrocen
Fc^+	=	Ferrocenium
FIA	=	Fluoridionenaffinität
FLP	=	engl. Frustrated *Lewis* Pair
g	=	Gramm
HSAB	=	engl. Hard and Soft Acids and Bases
$h\nu$	=	(photochemische) Bestrahlung
mg	=	Milligramm
gef.	=	gefunden
HOMO	=	engl. Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	=	engl. High Resolution Mass Spectromacy
Hz	=	Hertz
IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IR	=	Infrarot
J	=	Kopplungskonstante
Int	=	Intermediat
K	=	Kelvin
KC_8	=	Kaliumgraphit
kcal	=	Kilokalorie

LB	=	*Lewis*-Base
LIFDI	=	engl. Liquid Injection Field Desorption Ionization
LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	=	NMR: Multiplett
		IR: engl. medium/ mittel
M	=	Molarität
Me	=	Methyl
Mes	=	2,4,6-Trimethylphenyl
MHz	=	Megahertz
mL	=	Milliliter
mol	=	Mol
mmol	=	Millimol
mV	=	Millivolt
*n*Bu	=	*n*-Butyl
n. d.	=	nicht detektiert
NICS	=	engl. Nucleus-Independent Chemical Shifts
NHC	=	*N*-heterocyclisches Carben
nm	=	Nanometer
NMR	=	engl. Nuclear Magnetic Resonance
NMMO	=	*N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid
NPA	=	engl. Natural Population Analysis
n. z.	=	nicht zugeordnet
o, m, p	=	*ortho*, *meta*, *para*
PAH	=	eng. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Ph	=	Phenyl
ppm	=	engl. parts per million

py	=	Pyridin
q	=	Quartett
R	=	beliebiger Rest
RT	=	Raumtemperatur
s	=	NMR: Singulett
		IR: engl. strong/ stark
s, min, h, d	=	Sekunden, Minuten, Stunden, Tage
S_8	=	elementarer Schwefel
sept	=	Septett
SOMO	=	engl. Singly Occupied Molecular Orbital
t	=	Triplett
*t*Bu	=	*tert*-Butyl
THF	=	Tetrahydrofuran
TMAO	=	Trimethylamin-*N*-oxid
TMS	=	Trimethylsilyl
UV/VIS	=	Ultraviolett/Sichtbar
ν	=	Wellenzahl
V	=	Volt
vgl.	=	vergleiche
VT	=	Variable Temperatur
X	=	Halogenid
w	=	engl. weak/ schwach
z.B.	=	zum Beispiel
δ	=	chemische Verschiebung
λ	=	Wellenlänge

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG XII

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS XVI

INHALTSVERZEICHNIS XX

1 EINLEITUNG 1

1.1 DODECABORANE 1

1.2 *LEWIS*-BASEN-STABILISIERTE BORYLENE 5

1.3 BOROLE 12

1.3.1 *LEWIS*-SÄURE-BASE-ADDUKTE 16

1.3.2 REDUKTIONSVERHALTEN 17

1.3.3 CYCLOADDITIONEN UND INSERTIONSREAKTIONEN 18

1.3.4 E–H-BINDUNGSAKTIVIERUNGEN 20

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 23

2.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG CARBORANYL-SUBSTITUIERTER BORYLENE 23

2.1.1 DARSTELLUNG DER CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN DIHALOGENBORAN-cAAC-ADDUKTE 23

2.1.2 REDUKTION DER BORAN-ADDUKTE 28

2.2 SYNTHESE UND REAKTIVITÄT EINES CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN TETRAPHENYLBOROLS 33

2.2.1 DARSTELLUNG EINES CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN TETRAPHENYLBOROLS 33

2.2.2 REAKTIVITÄT DES CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN TETRAPHENYLBOROLS 35

2.3 SYNTHESE UND REAKTIVITÄT EINES CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN 9-BORAFLUORENS 40

2.3.1 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN 40

2.3.2 REAKTIVITÄT GEGENÜBER *LEWIS*-BASEN 48

2.3.3 REAKTIVITÄT GEGENÜBER ANIONEN 59

2.3.4 REAKTIVITÄT GEGENÜBER C-NUCLEOPHILEN 62

2.3.5 REAKTIVITÄT GEGENÜBER N-NUCLEOPHILEN 82

2.3.6 REAKTIVITÄT GEGENÜBER O-NUCLEOPHILEN 102

2.3.7 REAKTIVITÄT GEGENÜBER CHALKOGENEN 108

2.3.8 SYNTHESE UND REAKTIVITÄT EINES WEITEREN VERTRETERS DER 9-BORAFLUORENE 113

2.4 SYNTHESE UND REAKTIVITÄT EINES CARBORANYL-SUBSTITUIERTEN ALUMINAFLUORENS 123

2.4.1 DARSTELLUNG DES ALUMINAFLUORENS 123

2.4.2 REAKTIVITÄT GEGENÜBER AZIDEN 128

3 ZUSAMMENFASSUNG 134

4 SUMMARY 141

5 EXPERIMENTELLER TEIL 148

Arbeitsmethoden 148
Analytik 148
Ausgangsverbindungen 150
5.1 Synthese des Carboranyl-substituierten CO-Borylens und dessen Vorstufen 151
5.1.1 Darstellung von 1-Phenyl-2-dibromboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran 2a 151
5.1.2 Darstellung von 1-Phenyl-2-dichlorboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran 2b 152
5.1.3 Darstellung von 1-Phenyl-2-dibromboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3a 152
5.1.4 Darstellung von 1-Phenyl-2-dichlorboranyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3b 153
5.1.5 Darstellung von 1-Methyl-2-dibromoboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3c 154
5.1.6 Reduktion von 3a in Abwesenheit einer *Lewis*-Base 156
5.1.7 Reduktion von 3a in Gegenwart von Dimethyl-*N*,*N*-imidazol-yliden 156
5.1.8 Darstellung des Carboranyl-substituierten cAAC^{Me}/CO-stabilisierten Borylens 8a 157
5.1.9 Darstellung des Carboranyl-substituierten cAAC^{Me}/CO-stabilisierten Borylens 8b 158
5.2 Synthese und Reaktivität eines Carboranyl-substituierten Tetraphenylborols 160
5.2.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten Tetraphenylborol-Addukts 9-MePy 160
5.2.2 Darstellung von 10 161
5.3 Synthese und Reaktivität des 1-Methyl-2-*B*-dicarba-*ortho*-dodecaboranyl-substituierten 9-Borafluorens 162
5.3.1 Darstellung von 9-Brom-9-Borafluoren 11-Br 162
5.3.2 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens 13 163
5.3.3 Synthese von irreversiblen *Lewis*-Basen-Addukten 164
5.3.4 Synthese von reversiblen *Lewis*-Basen-Addukten 169
5.3.5 Synthese von 9-Boratafluorenen 173
5.3.6 Insertionen mit Kohlenstoff als nucleophiles Zentrum 176
5.3.7 Insertionen mit Stickstoff als nucleophiles Zentrum 190
5.3.8 Insertionen mit Sauerstoff als nucleophiles Zentrum 206
5.3.9 Insertion von Chalkogenen 210
5.4 Synthese und Reaktivität des 1-Phenyl-2-*B*-closo-1,2-dicarba -dodecaboranyl-substituierten 9-Borafluoren 213
5.4.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens 13^{Ph} 213
5.4.2 Darstellung von 13^{Ph}-Aceton 214
5.4.3 Darstellung von 13^{Ph}-Py 215

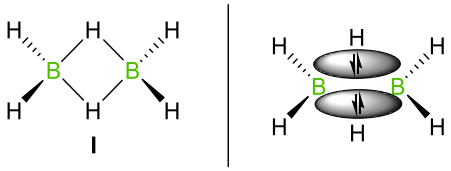
5.4.4 Weitere Reaktivitätsversuche von 13^{Ph} 216
5.5 Synthese des Carboranyl-substituierten Aluminafluorens 219
5.5.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten AlBr2-Addukts 34 219
5.5.2 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Aluminafluoren 35 220
5.5.3 Reaktivität von 35 gegenüber Aziden 221
6 Literaturverzeichnis 224
7 Anhang 235
7.1 Daten zur Festkörperstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung 235
7.2 1D-NMR-Spektren isolierter Verbindungen 258
7.2.1 1D-NMR-Spektren von 3a 258
7.2.2 1D-NMR-Spektren von 3b 259
7.2.3 1D-NMR-Spektren von 3c 259
7.2.4 1D-NMR-Spektren von 8a 260
7.2.5 1D-NMR-Spektren von 8b 261
7.2.6 1D-NMR-Spektren von 13 261
7.2.7 1D-NMR-Spektren von 13-THF 262
7.2.8 1D-NMR-Spektren von 13-Aceton 263
7.2.9 1D-NMR-Spektren von 13-Py 263
7.2.10 1D-NMR-Spektren von 13-DMAP 264
7.2.11 1D-NMR-Spektren von 13-CN 265
7.2.12 1D-NMR-Spektren von 13-Azo 265
7.2.13 1D-NMR-Spektren von 13-Benzo 266
7.2.14 1D-NMR-Spektren von 14a 267
7.2.15 1D-NMR-Spektren von 14b 268
7.2.16 1D-NMR-Spektren von 15a 269
7.2.17 1D-NMR-Spektren von 15b 269
7.2.18 1D-NMR-Spektren von 15c 270
7.2.19 1D-NMR-Spektren von 16b 271
7.2.20 1D-NMR-Spektren von 16c 271
7.2.21 1D-NMR-Spektren von 16d 272
7.2.22 1D-NMR-Spektren von 16a-*t*BuCN 273
7.2.23 1D-NMR-Spektren von 16d-*t*BuCN 273
7.2.24 1D-NMR-Spektren von 17a-*t*BuCN 274
7.2.25 1D-NMR-Spektren von 17b-*t*BuCN 275
7.2.26 1D-NMR-Spektren von 17c-DMAP 275
7.2.27 1D-NMR-Spektren von 18 276
7.2.28 1D-NMR-Spektren von 19a 277

7.2.29 1D-NMR-Spektren von 19b 278
7.2.30 1D-NMR-Spektren von 19c 278
7.2.31 1D-NMR-Spektren von 19d 279
7.2.32 1D-NMR-Spektren von 19e 280
7.2.33 1D-NMR-Spektren von 19f 281
7.2.34 1D-NMR-Spektren von 19g 282
7.2.35 1D-NMR-Spektren von 19h 282
7.2.36 1D-NMR-Spektren von 20a 283
7.2.37 1D-NMR-Spektren von 20b 284
7.2.38 1D-NMR-Spektren von 21 284
7.2.39 1D-NMR-Spektren von 22 285
7.2.40 1D-NMR-Spektren von 23 286
7.2.41 1D-NMR-Spektren von 23-CNN 287
7.2.42 1D-NMR-Spektren von 24 288
7.2.43 1D-NMR-Spektren von 25 288
7.2.44 1D-NMR-Spektren von 26 289
7.2.45 1D-NMR-Spektren von 27 290
7.2.46 1D-NMR-Spektren von 28° 290
7.2.47 1D-NMR-Spektren von 28^{S} 291
7.2.48 1D-NMR-Spektren von 28^{Se} 292
7.2.49 1D-NMR-Spektren von 34 292
7.2.50 1D-NMR-Spektren von 35 293
7.2.51 1D-NMR-Spektren von 36a 294
7.2.52 1D-NMR-Spektren von 36b 295

1 EINLEITUNG

1.1 DODECABORANE

Element-Wasserstoff-Verbindungen sind seit jeher Ziel sowie Ausgangspunkt vieler chemischer Synthesen. Die Synthese einer Borwasserstoffverbindung gestaltete sich jedoch lange Zeit als herausfordernd.[1] Anfang des 20. Jahrhunderts war Bor das einzige Nichtmetall, mit Ausnahme der Edelgase, von dem keine entsprechende Wasserstoffverbindung bekannt war.[2] Pionierarbeit auf diesem Gebiet erfolgte durch *Jones* und *Taylor*, die durch die Umsetzung von Boroxid mit Magnesium und Salzsäure zu einem Gas gelangten, welches als BH_3 postuliert wurde.[3] Die erstmalige Isolierung einer Borwasserstoffverbindung gelang *Stock*, allerdings erst 1912 in Form von B_4H_{10} durch die gleiche Methode mit anschließender Aufarbeitung durch Tieftemperaturdestillation.[2] Darauf aufbauend gelang es *Stock*, weitere Vertreter wie B_2H_6 (**I**), B_5H_9 oder $B_{10}H_{14}$ zu isolieren.[4] Allgemein ist das B_2H_6-Molekül **I** (Abb. 1.1) die kleinste, neutrale, isolierbare Borwasserstoffeinheit, weshalb unweigerlich dessen besondere elektronische Situation in den Fokus rückt – welche nach damaligen Konzepten nicht mit der Oktettregel vereinbar war. Während das Kohlenstoffatom als Gruppe 14 Element vier Valenzelektronen aufweist und somit ebenso viele kovalente elektronenpräzise Bindungen eingehen kann, um das Elektronenoktett zu erreichen, stehen dem Boratom nur drei Valenzelektronen zur Verfügung. Dies führt bei drei Bindungspartnern zu einem Elektronensextett und das theoretische BH_3-Molekül zählt somit zu den Elektronenmangelverbindungen.[5] Um diesem elektronisch instabilen Zustand auszuweichen, dimerisiert BH_3 zu B_2H_6 (**I**) mit zwei verbrückend angeordneten Wasserstoffatomen zwischen beiden Boratomen (Abb. 1.1).



I

Abb. 1.1: Struktur von Diboran(6) **I** (links), sowie Modell der Mehrzentrenbindung in **I** (rechts).

Durch diese 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen erreicht das B_2H_6 das stabilere Elektronenoktett und ist isolierbar. Analog treten diese Mehrzentrenbindungen auch in größeren Vertretern auf, wie beispielsweise in den bereits genannten B_5H_9 oder $B_{10}H_{14}$. Allgemein lassen sich durch diese Mehrzentrenbindungen in Kombination mit elektronenpräzisen B–H-Bindungen eine Fülle an verschiedenen B–H-Verbindungen aufbauen. Auffällig ist, dass sich bei den Verbindungen des Typs B_nH_m je nach Verhältnis zwischen Bor- und Wasserstoffatomen, sowie in Abhängigkeit der Ladung des Moleküls, unterschiedliche Käfig- bzw. Clusterstrukturen ausbilden. *Wade* entwickelte hierfür 1971 ein Modell zur Vorhersage des Strukturtyps solcher Clusterverbindungen in

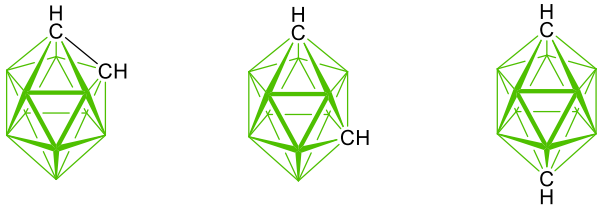
Abhängigkeit von der Atomart und Atomzahl, sowie der Anzahl an Gerüstelektronen.[6] Diese Regeln wurden in den folgenden Jahren von *Williams*, *Rudolph* und insbesondere von *Mingos* erweitert, weshalb sie *Wade-Mingos*-Regeln genannt werden (Tab 1.1.).[7] Anhand dieser Regeln zeigt sich, dass ein steigender Wasserstoffgehalt bzw. negative Ladungen offene Käfigstrukturen der Borane bedingt.[7]

Tab. 1.1: Übersicht der *Wade-Mingos*-Regeln.

Summenformel des Borans	Anzahl Elektronenpaare	Strukturtyp
B_nH_n	n	*hypercloso*
B_nH_{n+2}	n+1	*closo*
B_nH_{n+4}	n+2	*nido*
B_nH_{n+6}	n+3	*arachno*
B_nH_{n+8}	n+4	*hypho*
B_nH_{n+8}	n+5	*clado*

Ein besonderer Vertreter dieser Käfigverbindungen ist das ikosaedrische $[B_{12}H_{12}]^{2-}$-Anion, oder auch *closo*-Dodecaborat-Dianion genannt. Diese Ikosaeder zeichnen sich durch eine äußerst hohe chemische und thermische Stabilität aus, welche zum Teil auch durch deren σ-Aromatizität (ähnlich der π-Aromatizität von Aromaten) begründet werden kann.[8] Diese resultiert aus der Bildung von 3-Zentren-2-Elektronenbindungen mittig über jeder Dreiecksfläche des Ikosaeders. Des Weiteren nehmen die Ikosaeder in Lösung ein ähnliches Volumen wie rotierende Phenylderivate ein.[9]

Auch der Einbau von Heteroatomen, wie beispielsweise Kohlenstoff, in solche Ikosaeder ist möglich und gelingt formal durch den Austausch einer BH^--Einheit durch eine isoelektronische [CH]−Einheit. Das resultierende Carba-*closo*-dodecaborat-Anion bzw. bei zweifachem Austausch Dicarba-*closo*-dodecaboran unterscheidet sich zwar in der Ladung sowie der Elektronendichteverteilung, nicht aber strukturell.[10] Solche Dicarba-*closo*-dodecaborane werden außerdem in drei mögliche Isomere unterschieden, je nach Position der CH-Einheiten im Ikosaeder. So sind das 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran (*ortho*-Isomer) **II**, das 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran (*meta*-Isomer) **III** und das 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran (*para*-Isomer) **IV** möglich (Abb. 1.2).[9]



ortho-Isomer *meta*-Isomer *para*-Isomer

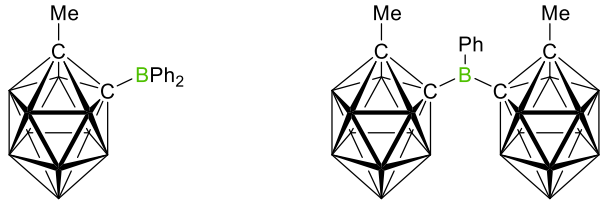
II **III** **IV**

Abb. 1.2: Isomere des Dicarba-*closo*-dodecaborans: 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran **II**, 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran **III** und 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran **IV**.

Die Synthese des 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborans **II** kann beispielsweise über Insertion von Acetylen in Decaboran ($B_{10}H_{14}$) bewerkstelligt werden.[11] Dieses kann anschließend durch thermische Isomerisierung in das *meta*- bzw. *para*-Isomer umgewandelt werden. Bei ca. 400 °C bildet sich das 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran **III**, bei Temperaturen von über 600 °C das thermodynamisch stabilste Isomer, das 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran **IV**.[9, 12]

Die leicht aciden CH-Einheiten der Dicarba-*closo*-dodecaborane bzw. der Carba-*closo*-dodecaborat-Anionen können durch Wahl geeigneter Basen deprotoniert werden und ermöglichen eine selektive Funktionalisierung der Cluster über die Kohlenstoffatome.[13] In diesem Fall hat das Carboran einen −I-Effekt auf den Substituenten. Carborane bzw. Dodecaborane gebunden über ein Boratom besitzen im Gegensatz dazu einen +I-Effekt.[9]

Eine solche Funktionalisierung neutraler 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborane über das Kohlenstoffatom mit Boranen gelang erstmal im Jahr 1992 durch *Brown*.[14] Diese Funktionalisierung erfolgte durch Lithiierung von 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran am C2-Kohlenstoffatom und anschließender Umsetzung mit Chlordiphenylboran bzw. Dichlorphenylboran unter Salzeliminierung zum jeweiligen einfach bzw. zweifach Carboranyl-substituierten Boran **V** und **VI** (Abb. 1.3).[14] Die Gruppe um *Marder* synthetisierte 2021 analog zu *Brown* ein Bis(1-Tolyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecarboranyl)tolylboran, welches sie dann in einem ein-Elektronenprozess zum entsprechenden Radikal reduzierten.[15]

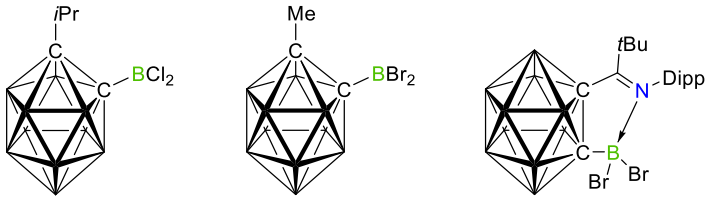


V **VI**

Abb. 1.3: Mono- und Dicarboranyl-substituiertes Boran **V** bzw. **VI**.

Carboranylhalogenborane wurden erstmals von *Erdyakov* 2009 beschrieben. So gelang es ihm auf ähnliche Weise, durch Lithiierung eines 1-Alkyl-1,2-dicarba-*ortho*-dodecaborans (Alkyl = Ethyl, Isopropyl **VII**) mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und anschließender Umsetzung mit Trichlorboran(-Lösung) die entsprechenden Carboranyldichlorborane zu synthetisieren.[16] Für das *Iso*propylderivat (**VII**) (Abb.1.4) publizierte *Svidlov* 2014 eine weitere Syntheseroute, welche ebenfalls *n*-BuLi als Base, aber einen Wechsel des Lösemittels von Tetrahydrofuran (THF) zu einem Diethylether/*n*-Hexan-Gemisch, sowie einer Durchführung bei tiefen Temperaturen beinhaltet.[17] Ein Vorteil dieser Lösemittelwahl ist die bessere Unterbindung der Etherspaltung als Nebenreaktion. So sind *Lewis*-Säuren wie Tribrom- bzw. Trichlorboran in der Lage, an das Sauerstoffatom des Ethers zu koordinieren, dadurch die benachbarte Sauerstoff-Kohlenstoffbindung zu schwächen und so eine Bindungsspaltung zu bewirken.[18] Diese Etherspaltung läuft jedoch bei Diethylether (Et_2O) im Vergleich zu THF, sowie bei tiefen Temperaturen, deutlich langsamer ab, da dieser eine geringere Nucleophilie aufweist und somit die Koordination und die daraus resultierende Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungsschwächung weniger stark ausgeprägt ist.[19]

Die Synthese eines ersten Carboranyldibromborans, dem 1-Methyl-2-dibromboran-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**VIII**) gelang *Weber* im Jahr 2013 (Abb. 1.4). Jedoch wurde das Produkt nach der Kurzrohrdestillation als farbloses Öl beschrieben, welches nur *in situ* hergestellt und direkt weiter umgesetzt wurde.[20]



VII **VIII** **IX**

Abb. 1.4: Dihalogencarboranylborane **VII** und **VIII**, sowie das intramolekulare Boranaddukt **IX**.

Im Jahr 2015 gelang es dann *Xie*, ein Carboranyldibromboran zu isolieren, welches jedoch aufgrund des stickstoffhaltigen Substituenten in der Nachbarposition ausschließlich als intramolekulares Boranaddukt **IX** vorliegt.[21] Die abschließend gezeigten Carboranyldihalogenboran-Verbindungen sind vor allem für die Synthese von entsprechenden Borylenen relevante Vorstufen.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften sollte im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboranen als Substituenten auf die Eigenschaften und Reaktivität von Borylenen und Borolen untersucht werden. Diese beiden Verbindungsklassen werden nun im Folgenden vorgestellt.

1.2 *LEWIS*-BASEN-STABILISIERTE BORYLENE

Übergangsmetallen wird seit Jahrzehnten eine enorme Bedeutung zuteil, sei es in biochemischen Prozessen, beispielsweise im menschlichen Körper in diversen Enzymen,[22] oder in der großtechnischen Industrie als Katalysatoren bzw. als Teil eines solchen – hier seien einmal repräsentativ das Ziegler-Natta- sowie das Haber-Bosch-Verfahren genannt.[23] Entscheidend für ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten sind dabei die besonderen elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetalle. Diese sind abhängig von der Periode oder der Nebengruppe des Übergangsmetalls und dem daraus resultierenden elektronischen Grundzustand, bei dem auch die Lanthanoidenkontraktion eine entscheidende Rolle spielen kann.[24] Daraus ergeben sich bei vielen Übergangselementen mehrere stabile Oxidationsstufen, sowie energetisch und räumlich zueinander naheliegende besetzte und unbesetzte d-Valenzorbitale. Aber auch eine variierende Anzahl und Art an Liganden ist möglich – abhängig von der Oxidationsstufe des Übergangmetalls, sowie der Geometrie des Übergangsmetallkomplexes.[25] Übergangsmetalle sind dank dieser Eigenschaften auch in der Lage, kleine, teilweise höchst unreaktive Moleküle zu binden, zu aktivieren und sogar zu spalten.[26] Erklärt werden kann diese Bindungsaktivierung durch das *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell (DCD-Modell), welches einen genaueren Einblick in die Bindungssituation der Übergangsmetallkomplexe gibt und erstmals 1951 anhand eines Silberolefinkomplexes beschrieben wurde.[27] Ausgehend von dem besetzten σ-Orbital des Olefins erfolgt eine *side-on*-Koordination an das leere, bindende d_z^2-Orbital gleicher Symmetrie des Silberatoms. Die π-Rückbindung erfolgt aus einem besetzten d_{xz}-Orbital des Silbers in ein leeres, antibindendes π^*–Orbital gleicher Symmetrie des Olefins (Abb. 1.5). Die σ–Hinbindung bewirkt durch Verschiebung der Elektronendichte aus einem bindenden Orbital der Doppelbindung in ein vakantes Orbital des Metallzentrums eine Stärkung der Metall-Olefin-Bindung und eine damit einhergehende Schwächung der Olefin-Doppelbindung. Die π–Rückbindung eines besetzten d-Orbitals in ein antibindendes Orbital der Olefin-Doppelbindung bewirkt eine weitere Schwächung der C–C-Doppelbindung.[28] Diese Schwächung der Olefin-Doppelbindung kann mittels IR-Spektroskopie anhand der Verschiebung der entsprechenden Streckschwingung hin zu niedrigeren Frequenzen beobachtet werden. Eine schwächere Bindung benötigt weniger Energie zur Anregung der (Streck-)Schwingung – zu sehen an der energieärmeren, niedrigeren Frequenz der Schwingung.[27b]

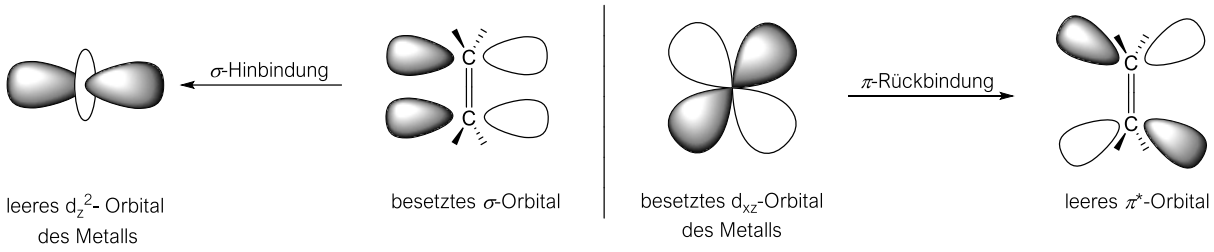
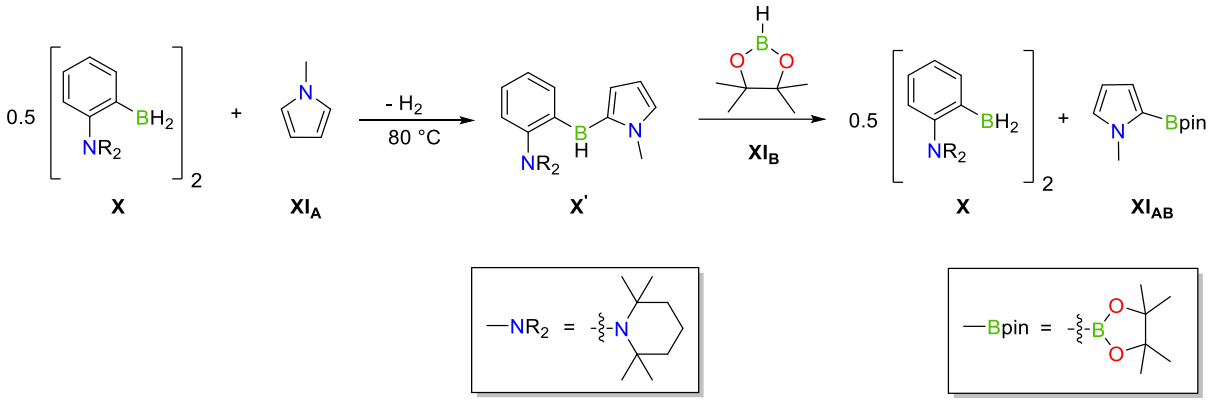


Abb. 1.5: Orbitalwechselwirkungen eines Metalls (z.B. Ag) mit einem Olefin gemäß dem *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modells.

Der Versuch, Nebengruppenelement-spezifische Reaktivitäten auf Hauptgruppenverbindungen zu übertragen, wird als Metallomimetik bezeichnet und fand in den letzten Jahrzehnten vermehrt Anwendung.[29] Eine Strategie war die Verwendung frustrierter *Lewis*-Säure-Base-Paare (FLP/ teilweise auch intramolekular), welche gleichzeitig Orbitale verschiedener Hauptgruppenelemente in den katalytischen Prozess einbinden konnten, um so Übergangsmetalle in katalytischen Prozessen zu imitieren (Schema 1.1).[30]

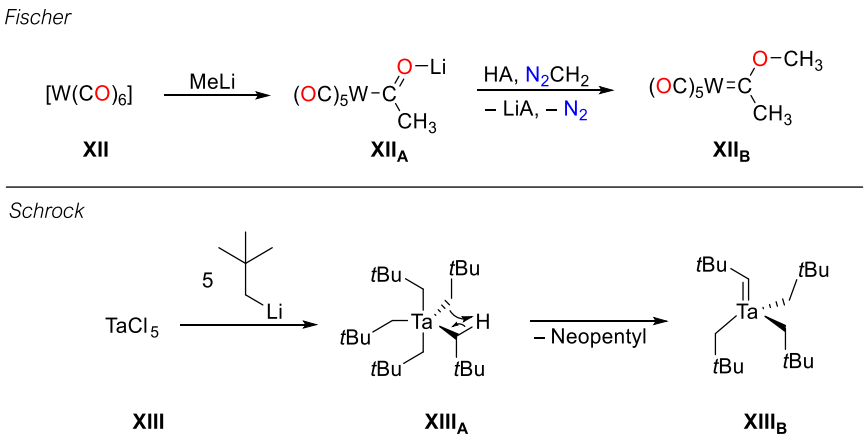


Schema. 1.1: Metallfreie C–H-Aktivierung mittels des Katalysezykluses des intramolekularen frustrierten *Lewis*-Säure-Base-Paares **X**.

So gelang *Fontaine* mittels des FLPs **X** die metallfreie C–H-Aktivierung (oxidative Addition) des Pyrrols **XI$_A$** unter Bildung des Übergangszustandes **X'**. Darauf folgte die reduktive Eliminierung durch Zugabe des Boran **XI$_B$** zum Kupplungsprodukt **XI$_{AB}$** bei gleichzeitiger Rückgewinnung des FLPs **X**.[30] Dabei wird die Problematik, die gewünschten übergangsmetallähnlichen Eigenschaften – besetzte und unbesetzte Valenzorbitale, sowie flexible Oxidationsstufen – auf ein zentrales Hauptgruppenelement zu vereinen, umgangen.

Dies gelang dann den Arbeitsgruppen um *Fischer* und *Schrock* mit der Isolierung der ersten niedervalenten Kohlenstoffspezies mit einem Elektronensextett durch Stabilisierung in der Ligandensphäre von Übergangsmetallen. *Fischer* setzte hierzu Wolframhexacarbonyl mit Methyllithium um, zur Methylierung einer Carbonylgruppe. Anschließend protonierte er den Sauerstoff dieser funktionellen Gruppe, gefolgt von der Umsetzung mit Diazomethan zum *Fischer*-Carben **XII** (Schema 1.2). *Schrock* dagegen setzte Tantal(V)pentachlorid mit Neopentyllithium um

und generierte *in situ* den entsprechenden fünffach alkylierten Tantalkomplex. Dieser zerfällt unter Eliminierung von Neopentan zum *Schrock*-Carben **XIII**.



Schema 1.2: Darstellung des *Fischer*-Carben-Komplexes **XII** (oben) und des *Schrock*-Carben-Komplexes **XIII** (unten) (HA = Brönstedt-Säure, A^- = korrespondierende Base von HA).

Im Falle der *Fischer*-Carbene handelt es sich im Grundzustand um Singulett-Carbene, das heißt beide Carben-Elektronen befinden sich im HOMO (engl. Highest Occupied Molecul Orbital). Im Gegensatz dazu befinden sich *Schrock*-Carbene in einem Triplett-Grundzustand, mit Carben-Elektronen in zwei entarteten SOMOs (engl. Single Occupied Molecul Orbital).[31] *Arduengo* übertrug diesen carbenoiden Charakter auf metallfreie Systeme mit der Synthese des ersten *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) (Abb. 1.6). Dabei wird der elektronarme Kohlenstoff durch benachbarte Stickstoffatome und deren +M- sowie −I-Effekte stabilisiert.[32] Eine abgewandelte Form solcher NHCs wurde 2005 von *Bertrand* etabliert. Diese sogenannten cyclischen Alkyl(amino)carbene (cAACs) (Abb. 1.6) unterscheiden sich von herkömmlichen NHCs durch den formalen Austausch eines zum Carben-Kohlenstoff benachbarten Stickstoffatoms durch einen quartären Kohlenstoff.[33] Beide Carben-Derivate sind mit ihrem besetzten σ-Orbital und einem unbesetzten π-Orbital (p_z-Orbital) ähnlich zu Übergangsmetallen in der Lage, Hin- und Rückbindung einzugehen und besitzen einen Singulett-Grundzustand. Im Falle der cAACs hat die Substitution eines α-Stickstoffatoms zu einem Kohlenstoffatom signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften. Der schwächer ausgeprägte +M- sowie −I-Effekt im Falle des cAACs führt im Vergleich zu den NHCs zu einer energetisch höheren, weniger stabilen Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO), sowie zu einer energetischen Absenkung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (Lowest Unoccupied Molecular Orbital = LUMO). Daraus resultieren stärkere σ-Donor- sowie π-Akzeptoreigenschaften der cAACs und dass die HOMO-LUMO-Lücke im Falle der cAACs geringer als die der NHCs ist.[34]

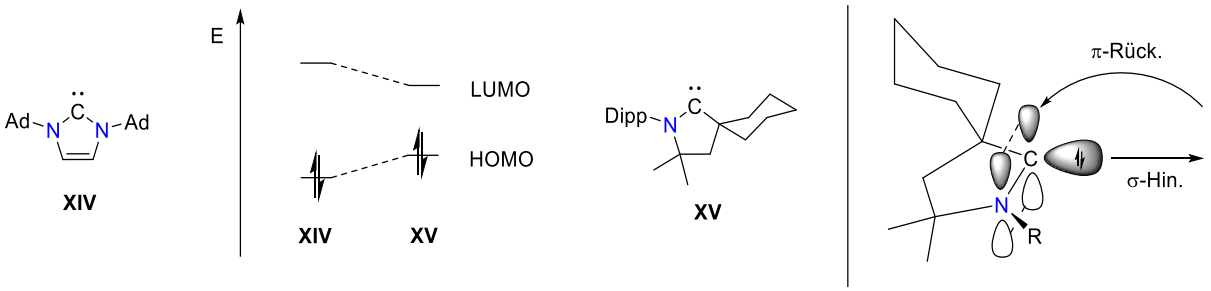
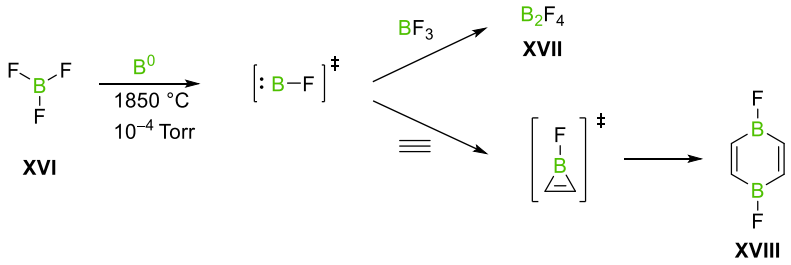


Abb. 1.6: Strukturmotiv des *N*-heterocyclischen Carbens **XIV** (nach *Arduengo*) und des cyclischen Alkyl(amino)carbens **XV** (nach *Bertrand*) (Dipp = 2,6-Di*iso*propylphenyl), sowie relative energetische Lage der HOMOs und LUMOs zueinander. Schematische Darstellung der σ-Hin- und π-Rückbindung eines cAAC's (rechts) (Ad = Adamantyl).

Analoge Verbindungen der Gruppe 13 Elemente sind jedoch kaum bekannt. Im Falle des leichtesten Vertreters Bor wird eine solche niedervalente Verbindung vom prinzipiellen Typ „:B−R" als freies Borylen bezeichnet und besitzt ein Elektronenquartett. Diese Spezies ist elektronenarm und daher höchst reaktiv, instabil und kann nur unter extremen Bedingungen generiert werden. So erzeugte *Timms* Fluorborylen (:B−F) *in situ* in der Gasphase aus Trifluorboran und konnte dieses mit Trifluorboran[35] oder Acetylen[36] abfangen (Schema 1.3). Im Jahr 1984 erweiterte *West* das Spektrum um das Triphenylsilylborylen, welches ebenfalls *in situ* unter Matrixbedingungen bei −196 °C erzeugt und mit Bis(trimethylsilyl)acetylen abgefangen werden konnte.[37]

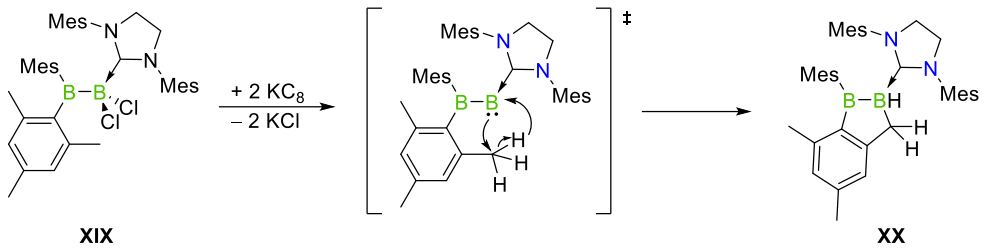


Schema 1.3: Erzeugung des monovalenten Fluorborylens in der Gasphase in Gegenwart von Trifluorboran (**XVII**) bzw. Acetylen (**XVIII**).

Darauf aufbauend war es jedoch in den letzten Jahrzehnten möglich, Borylene als Liganden in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu stabilisieren und zu isolieren, sei es als terminale oder verbrückende Übergangsmetall-Borylenkomplexe.[38]

Übergangsmetallfreie Borylene mit einem Elektronensextett fanden 2011 erstmals Erwähnung durch *Robinson* und *Braunschweig* bei der Reduktion von Dichlorboran-NHC-Addukten.[39] Bei dem Versuch, diese Addukte, analog zu bereits bekannten Verbindungen, durch Reduktion zu Diborenen zu koppeln,[40] konnte eine intramolekulare C−H-Aktivierung beobachtet werden, welche eine *in situ*-Erzeugung eines einfach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylens vermuten lässt. So wurde bei der Reduktion des 1,3-Bis(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazol-2-yliden-stabilisierten borylsubstituierten Dichlorborans **XIX** mit Kaliumgraphit (KC_8) eine intramolekulare C−H-

Aktivierung am reduzierten Borzentrum mit einer Methyleinheit des Mesitylsubstituenten der benachbarten Borylgruppe beobachtet (Schema 1.4).

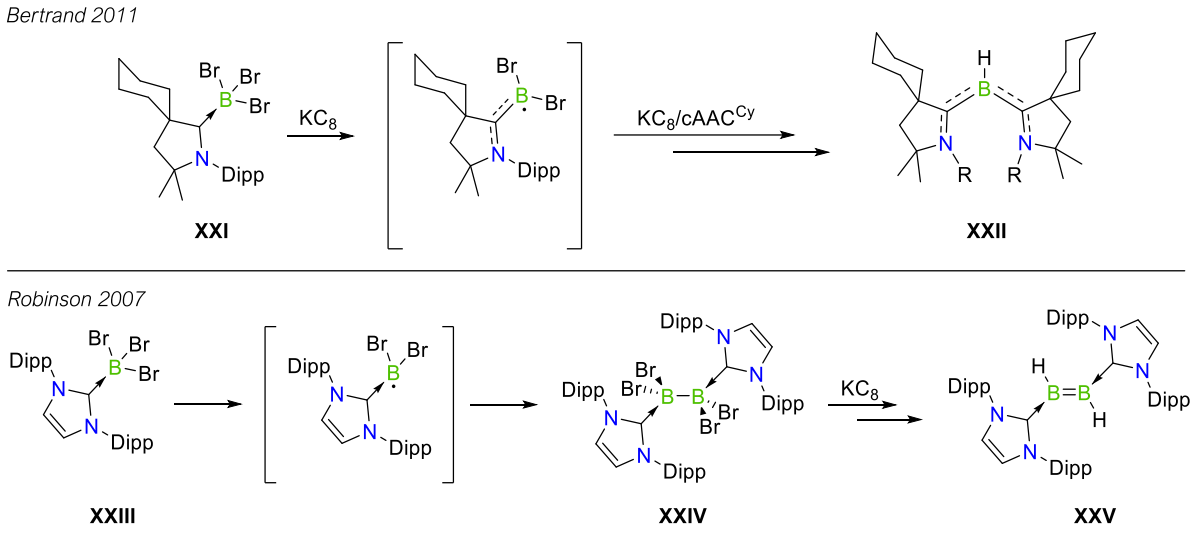


XIX XX

Schema 1.4: Postulierte *in situ*-Erzeugung eines einfach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylens mit anschließender intramolekularer C–H-Aktivierung (**XX**).

Sowohl das freie Borylen mit seinem Elektronenquartett als auch das einfach *Lewis*-Basen-stabilisierte Borylen mit dem formalen Elektronensextett zeigen die Fähigkeit, stabile kovalente Bindungen zu aktivieren bzw. zu spalten. Jedoch scheinen die einfach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylene unter deutlich milderen Bedingungen generierbar zu sein, was zweifelsfrei mit der besseren elektronischen Absättigung zu erklären ist.[39b] Analog zu den Carbenen liegt vermutlich auch das einfach *Lewis*-Basen-stabilisierte Borylen in einer planaren Koordination mit einer sp^2-Hybridisierung am Boratom vor, mit einem besetzten σ-Orbital in der Ebene (sp^2-Orbital) und einem unbesetzten π-Orbital orthogonal zu dieser (p_z-Orbital).[41] Dies legt ähnliche metallomimetische Eigenschaften des (Singulett-)Borylens wie jene der Carbene nahe und wird durch die sonst für Übergangsmetalle beobachtete C–H-Aktivierung bestärkt.[42] Im Jahr 2011 gelang es *Bertrand*, den ersten metallfreien Borylenkomplex zu isolieren und strukturell aufzuklären.[43] Dabei wurde $cAAC^{Cy}$-stabilisiertes Tribromboran ($cAAC^{Cy}$ = (2-Azaspiro[4.5.]dec-2-(2,6-di*iso*propylphenyl)-3,3-dimethyl-1-yliden) (**XXI**) analog zu *Robinson* 2007 mit KC_8 in Gegenwart eines weiteren Äquivalents $cAAC^{Cy}$ reduziert und somit das zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierte Hydroborylen **XXII** erhalten (Schema 1.5). Die Synthese des neuartig erhaltenen Borylens konnte in den darauffolgenden Jahren über den Reaktionsmechanismus und die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten *Lewis*-Basen erklärt werden. So findet im Falle der Darstellung eines Diborens analog zu *Robinson* eine ein-Elektronen-Reduktion von **XXIII** zu der entsprechenden radikalischen Zwischenstufe statt. Diese rekombiniert mit einer zweiten gleichartigen Spezies unter Ausbildung einer Bor–Bor-Einfachbindung. Im zweiten Reduktionsschritt wird das entstandene Tetrahalogendiboran **XXIV** zu einem Diradikal reduziert, welches sofort erneut rekombiniert und das entsprechende Diboren **XXV** bildet (Abb. 1.11).[44] Im Falle der Reduktion von *Bertrand* kann das verwendete cAAC die radikalische Zwischenstufe aufgrund der signifikant erhöhten π-Akzeptorfähigkeit im Vergleich zu NHCs besser stabilisieren und über die BCN-Einheit delokalisieren. Die schnelle Rekombination zweier Radikaleinheiten wird dadurch unterbunden und es findet der zweite Reduktionsschritt hin zum einfach *Lewis*-Basen-

stabilisierten Borylen statt (Abb. 1.11). In Gegenwart weiterer *Lewis*-Basen wird das vakante π-Orbital (p_z-Orbital) des Borzentrums besetzt und das Borylen weiter stabilisiert.[43] Der Beweis für die Stabilisierung des Radikal-Intermediates gelang *Braunschweig* im Jahr 2014 mit der Isolierung und strukturellen Aufklärung eines neutralen Borylradikals.[41]



Schema 1.5: Reduktion des Tribromboran-Adduktes mit KC_8: Mit $cAAC^{CyMe}$ als *Lewis*-Base zum zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylen **XXII** (oben); mit DippNHC als *Lewis*-Base zum Diboren **XXV** (unten). Die zusätzlichen Wasserstoffatome werden durch die Reaktion radikalischer Intermediate mit dem Lösemittel erhalten.

Beim Vergleich der Valenzorbitalbesetzung zwischen ein- und zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylenen fällt die unterschiedliche Orientierung des freien Elektronenpaares auf. So wird für das einfach *Lewis*-Basen-stabilisierte Borylen eine sp^2-Hybridisierung mit einem besetzten sp^2-Orbital (freies Elektronenpaar), sowie einem vakanten p_z-Orbital angenommen. Beim zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylen dagegen befinden sich alle drei Substituenten in der sp^2-Ebene und das freie Elektronenpaar ist im p_z-Orbital (π-Orbital) orthogonal dazu lokalisiert. Daraus ergibt sich ein formales Elektronenoktett und eine deutlich niedrigere Reaktivität, da im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Verbindungen mit Elektronensextett und vakanten π-Orbitalen kein metallomimetischer Charakter mehr vorhanden ist und die Valenzorbitale gefüllt sind (Abb. 1.7).

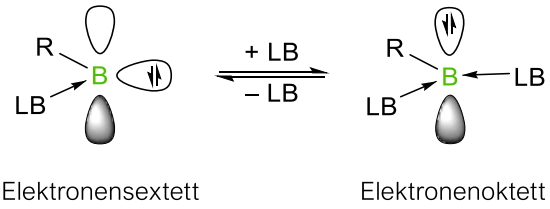
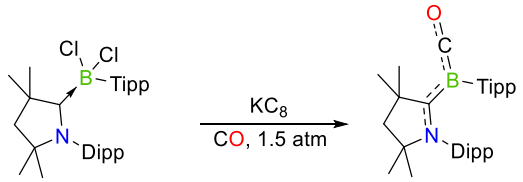


Abb. 1.7: Vergleich der Besetzung der Valenzorbitale zwischen einfach und zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylenen.

Um eine gezielte Synthese sowie längerfristige Lagerung der Borylene zu gewährleisten, und gleichzeitig für weitere Reaktivitätsuntersuchungen auf die einfach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylene mit ihren metallomimetischen Eigenschaften Zugriff zu haben, wurde versucht, einen der

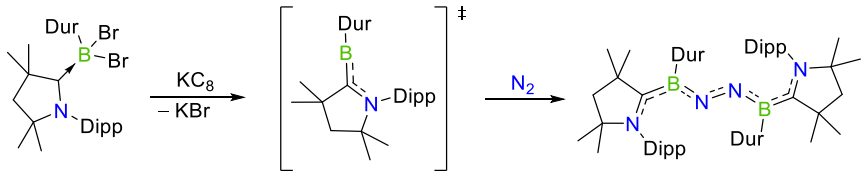
cAAC-Liganden durch andere, schwächer koordinierende bzw. *in situ* entfernbare Liganden auszutauschen. Im Zuge dessen gelang es *Braunschweig*, eine ganze Reihe an Liganden wie NHCs, Pyridin(-derivate) und Phosphane einzuführen und die entsprechenden zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylene zu isolieren.[45] Besonderes Interesse weckte dabei die Einführung eines Carbonylliganden. So hat dieser starke σ-Donor- sowie π-Akzeptoreigenschaften, fungiert also als stark stabilisierender Ligand, kann jedoch photolytisch relativ einfach abgespalten werden. Dies würde zu der *in situ*-Freisetzung des einfach *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylens führen, während Kohlenstoffmonoxid als Gas bei der Aufarbeitung nach der Reaktion im Vakuum entfernt werden kann. Die Synthese solcher Kohlenstoffmonoxid-stabilisierten Borylene gelang *Braunschweig* ausgehend von cAAC^{Me}-stabilisierten Tri*iso*propylphenyldichlorboran **XXVI** (cAAC^{Me} = 1-(2,6-Di*iso*propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden, Tipp = 2,4,6-Tri*iso*-propylphenyl) durch Reduktion mit KC_8 unter CO-Atmosphäre zu **XXVII** (Schema 1.6) oder auch *Bertrand* mit einem CO-stabilisierten cAAC^{Cy}-Aminoborylen.[46]



XXVI **XXVII**

Schema 1.6: Darstellung eines CO-stabilisierten Borylens durch *Braunschweig*.

Seit der erstmaligen Darstellung der *Lewis*-Basen-stabilisierten Borylene von *Bertrand* wurde auch das Spektrum der Reaktivität dieser Verbindungsklasse stetig erweitert. Bemerkenswert sind die deutlichen Parallelen zu Übergangsmetallen, wie beispielsweise die Fähigkeit selbst die inertesten Bindungen zu aktivieren. Hervorzuheben ist die Aktivierung von elementarem Wasserstoff durch *Bertrand* 2014[46b] oder die erste metallfreie Distickstoffaktivierung von *Braunschweig* im Jahr 2018 durch Reduktion von cAAC^{Me}-stabilisierten Duryl(dibrom)boran **XXVIII** (Duryl/Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit KC_8 unter N_2-Atmosphäre (Schema 1.7).[47]



XXVIII **XXIX**

Schema 1.7: Metallfreie Distickstoffaktivierung durch zwei Borylen-Einheiten.

Die Aktivierung einer solch hochinerten Verbindung wie Distickstoff unter milden Bedingungen, welche zuvor lediglich in der Übergangsmetallsphäre unter Verlust des Katalysators oder unter

extremen Bedingungen (Haber-Bosch-Verfahren) möglich war, zeigt das Potential transienter Borylene für weitere interessante Reaktivitäten.

Im Folgenden soll mit den Borolen die zweite Verbindungsklasse vorgestellt werden, welche im Rahmen dieser Dissertation besonders im Fokus stand.

1.3 Borole

Die Aromatizität ist ein fundamentales Konzept der Chemie und dient als Grundlage zur Erklärung einer Vielzahl von physikalischen Eigenschaften, sowie beobachteter Reaktivitäten der Aromaten. Nach ersten Untersuchungen im 19. Jahrhundert durch *Kekulé* bezüglich der Konnektivität des aromatischen Benzols postulierte dieser bereits die auch heute noch verwendeten mesomeren Grenzstrukturen, welche er aus den gleichmäßigen Bindungsabständen in diesem Ringsystem ableitete.[48] Im Jahr 1931 fasste *Hückel* die damaligen Erkenntnisse mit eigenen Untersuchungen – beispielsweise zu Hydrierungsenergien von Benzol im Vergleich mit acyclischen Hexenen – zusammen und beschreibt einen Aromaten als ein planares, cyclisch konjugiertes System, dessen π-Elektronenanzahl [4n+2] (mit n = 0, 1, 2...) entspricht.[49] Solche Systeme erfahren durch die Delokalisierung der π-Elektronen im Ring eine Stabilisierung und stehen damit im Gegensatz zu den, von *Breslow* eingeführten, antiaromatischen Systemen. Dieser erweiterte das Konzept der Aromatizität um die Antiaromaten, welche er als ebenfalls planare, cyclisch konjugierte Systeme beschreibt. Im Gegensatz zu den Aromaten besitzen diese jedoch [4n] π-Elektronen (mit n = 1, 2, 3…), deren Delokalisierung im Ring eine energetische Destabilisierung und damit eine meist hohe Reaktivität zur Folge hat.[50] Ein klassischer Vertreter der Antiaromaten ist das Cyclopentadienylkation ($[C_5H_5]^+$) mit vier π-Elektronen. Das unsubstituierte Cyclopentadienylkation konnte aufgrund seiner extrem hohen Reaktivität nur in einer Tieftemperaturmatrix durch ESR-Spektroskopie (ESR = Elektronen-Spin-Resonanz) untersucht werden.[51] Dieses liegt demnach in einem elektronischen Triplett-Grundzustand mit D_{5h}-Symmetrie, wie auch berechnete Singulett-Strukturen, deren Grundzustand um 7.6 bis 10.5 kcal/mol energetisch höher liegen, zeigen.[52] Der Austausch einer $[CH]^+$-Einheit des Cyclopentadienylkations durch eine [BH]-Einheit führt zum neutralen *1H*-Borol (HBC_4H_4) und geht mit einer Erniedrigung der Symmetrie zu C_{2v} einher.[53] Dies bewirkt eine Aufhebung der Entartung der Molekülorbitale, wodurch das *1H*-Borol, im Gegensatz zum Cyclopentadienylkation, in einem Singulett-Grundzustand vorliegt (Abb. 1.8).[54]

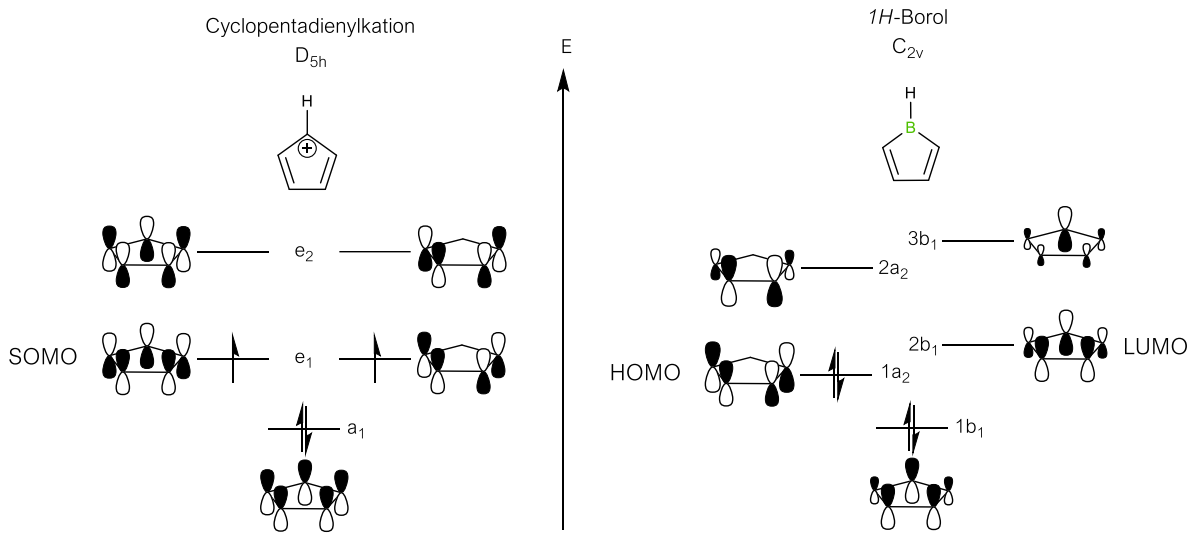


Abb. 1.8: MO-Schemata der elektronischen Grundzustände des Cyclopentadienylkations (links) und des *1H*-Borol (rechts).

Beim Vergleich der MO-Schemata (Abb. 1.8) ist erkennbar, dass durch Aufhebung der Entartung, die antisymmetrischen Molekülorbitale ($1a_2/2a_2$) energetisch abgesenkt und die symmetrischen Molekülorbitale ($2b_1/3b_1$) energetisch angehoben werden. Der energetische Abstand zwischen dem $1a_2$- und $2b_1$-Orbital übersteigt dabei die Spinpaarungsenergie wodurch der Singulett-Grundzustand bevorzugt wird.[54]

Die Synthese des ersten anellierten Borols **XXX** (Abb. 1.9), 9-Ethyl-9-borafluoren, gelang *Köster* im Jahr 1963 durch die Reaktion von 2-Biphenyllithium mit einem Dichlorethylboran zum 2-(Chlorethylboryl)biphenyl und anschließender Thermolyse.[55] Bereits 1960 waren ähnliche Versuche von *Davidson* mit anderen Substituenten noch gescheitert.[56] Das erste freie, nicht anellierte Borol, das Pentaphenylborol **XXXI**, wurde einige Jahre später (1969) von *Eisch* isoliert.[57]

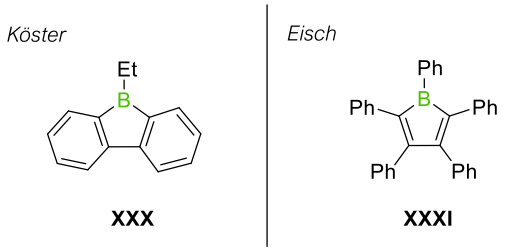
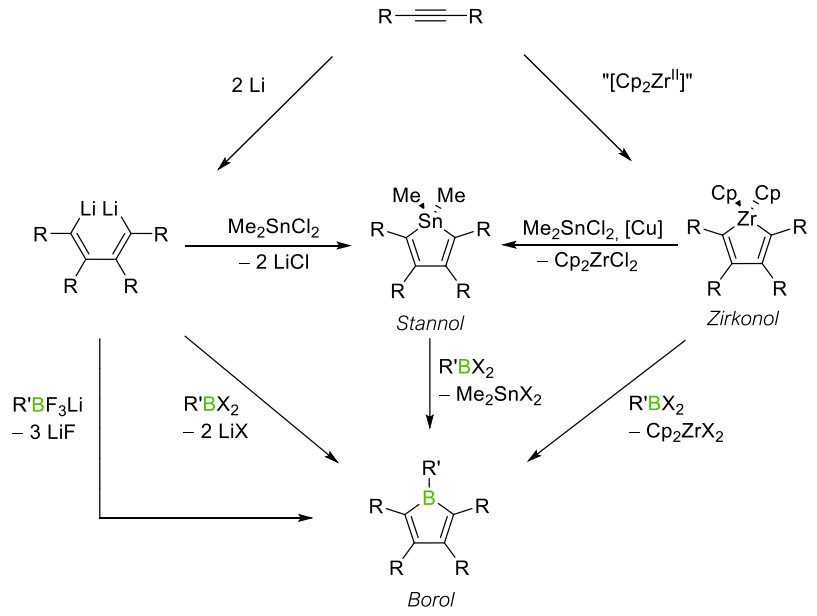


Abb. 1.9: 9-Ethyl-9-borafluoren **XXX** von *Köster* (links), sowie Pentaphenylborol **XXXI** von *Eisch* (rechts).

Dieser etablierte dabei auch zwei, der bis heute üblichen Syntheserouten für Borole, insbesondere für monocyclische Borole (Schema 1.8).[53b, 58] Dabei wird ausgehend von Diphenylacetylen durch reduktive Kupplung mit Lithium das 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien dargestellt. Dieses wird anschließend mit Dichlorphenylboran umgesetzt. Durch doppelte Salzelminierung kann das Borol **XXXI** erhalten werden. Alternativ kann das dilithiierte Rückgrat auch zuerst mit

Dichlordimethylstannan ebenfalls unter doppelter Salzeliminerung zum entsprechenden Stannol umgesetzt werden, gefolgt von einem Zinn-Bor-Austausch hin zu Verbindung **XXXI**.[57] Triebkraft dieses Austausches ist der deutlich bessere Orbitalüberlapp von Bor und Kohlenstoff, bzw. der daraus resultierende Energiegewinn. Aufgrund der relativen Lage im PSE (Periodensytem der Elemente) hat Zinn größere und diffusere Orbitale, welche sich schlechter für den Orbitalüberlapp mit Kohlenstoff eignen. Dies bewirkt, dass B–C-Bindungen stabiler sind als die entsprechenden Sn–C-Bindungen. Im Jahr 1988 postulierte *Fagan* die *in situ*-Erzeugung des 1,2,3,4-Tetramethyl-5-phenylborols durch Transmetallierung ausgehend von einem Zirkonacyclopentadienderivat („Zirkonol"), nachdem er das Dimerisierungsprodukt isolierte.[59] 1994 erweiterte er das Spektrum dieser Zirkonacyclopentadiene durch Variation des Rückgrates und isolierte in Folge dessen eine Vielzahl an Heterocyclen des Typs EC_4 (E = B, Ga, Si, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se).[60] Zur Einführung von elektronenarmen, perfluorierten Arylen in das Butadienrückgrat verwendete *Piers* einen Pyridin-stabilisierten Bis(trimethylsilyl)acetylen-Zirkonocenkomplex („Rosenthal-Komplex" = $[Cp_2Zr^{II}]$).[61] Dieser bildete durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bis(pentafluorphenyl)acetylen das entsprechende Zirkonacyclopentadien.[62] Dieses wurde mit Dichlor(dimethyl)stannan Kupfer-katalysiert erst in das entsprechende Stannol und durch anschließenden Zinn-Bor-Austausch mit Bortribromid dann zu Bromtetrakis-(pentafluorphenyl)borol umgesetzt. Die Synthese eines besonders elektronenarmen Borols gelang *Marder* durch die Umsetzung des Lithiumsalzes des 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-phenyltrifluoroborats mit 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien in einer dreifachen Salzeliminierung.[63]



Schema 1.8: Gängige, schematische Syntheserouten für Borol-Derivate mit Butadienrückgrat.

Analog für das Butadienrückgrat ist auch, im Falle der benzanellierten Borole, das 2,2'-Dilithiobiphenyl Ausgangspunkt vieler Darstellungsmöglichkeiten für 9–Borafluorene. Durch

Umsetzung des 2,2'-Dilithiobiphenyls mit BX_3 gelangen *Chung* (2002, X = Cl (2010 verbessert durch *Bettinger*))[64] und *Rivard* (2014, X = Br)[65] die Synthesen der jeweiligen halogensubstituierten 9-Borafluorene, welche geeignete Substrate für weitere Funktionalisierungen am Borzentrum sind.[66] Aber auch diverse 9-Heterofluorene zur anschließenden Transmetallierung konnten in den letzten Jahrzehnten dargestellt werden. Neben den, für das Butadienrückgrat bereits bekannten Stannolen,[67] wurde die Bandbreite der 9-Borafluoren-Vorstufen auch um die Klassen der Magnesole[68], Silanole[69] und Mercurafluorene[70] erweitert.

Borole, insbesondere 9-Borafluorene, zählen zur Klasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH), welche aufgrund ihrer leitenden Eigenschaften vielfältig zum Einsatz in elektronischen Materialen kommen.[71] Die Dotierung solcher PAHs mit Bor – und dessen vakanten p-Orbital – beeinflusst diese elektronischen Eigenschaften maßgeblich, sodass sie als potentielle Alternativen für Komponenten in elektronische Materialen, wie beispielsweise organische Leuchtdioden (OLEDs) und organische Photovoltaikzellen (OPVs),[72] in den letzten Jahrzehnten verstärkt in den Fokus gerückt sind. Doch nicht nur die Borole selbst, auch ihre Folgeprodukte aus unterschiedlichsten Reaktivitäten sind für diese Thematik von Interesse.

Der Elektronenmangel des Borzentrums, gepaart mit dem antiaromatischen Charakter des Ringsystems, bewirkt eine hohe Reaktivität des Borols gegenüber Nucleophilen aller Art. Meist gehen dabei die elektronische Absättigung des Boratoms mit einer Reduzierung des antiaromatischen Charakters Hand in Hand. Das Borol weist insbesondere drei reaktive Stellen (Abb. 1.10) auf: das elektronenarme Boratom mit einem vakanten p_z-Orbital (grün), die endocyclische B-C-Bindung (rot) und das Butadienrückgrat (schwarz).

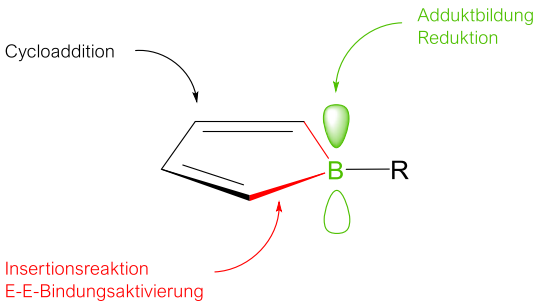
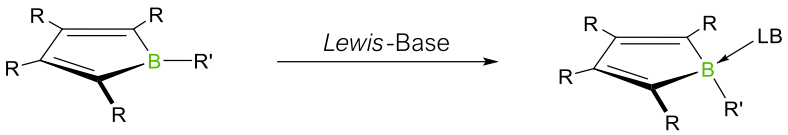


Abb. 1.10: Schematische Darstellung der reaktiven Zentren und Reaktionsmöglichkeiten am Borolgerüst. Die Substituenten im Rückgrat des Borols wurden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht abgebildet.

Im Folgenden werden die genannten Reaktivitäten exemplarisch vorgestellt.

1.3.1 *Lewis*-Säure-Base-Addukte

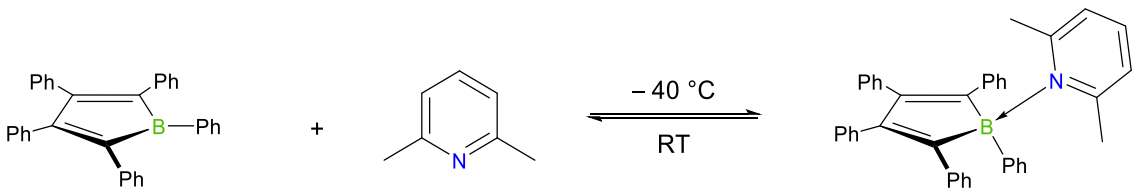
Aufgrund des Elektronenmangels sowie der freien Koordinationsstelle am dreifach koordinierten Borzentrum reagiert dieses in der Regel meist irreversibel als *Lewis*-Säure mit *Lewis*-Basen wie Tetrahydrofuran,[73] Pyridinderivaten,[74] Nitrilen,[75] Aminen,[76] *N*-heterocyclischen Carbenen,[65] cyclischen Alkyl(amino)carbenen[77] oder Phosphanen[65] unter Bildung der entsprechenden *Lewis*-Paare (Schema 1.9). Dabei findet eine Wechselwirkung zwischen dem HOMO der eingesetzten *Lewis*-Säure, sowie dem LUMO des Borols statt, wodurch eine Stabilisierung beider Komponenten erreicht wird. Das Boratom im Borol erreicht auf diesem Weg formal das Elektronenoktett.



Schema 1.9: Schematische *Lewis*-Säure-Base-Adduktbildung durch Quarternisierung des Boratoms mit einer *Lewis*-Base (LB).

Durch die Koordination der *Lewis*-Base an das Borzentrum erfolgt eine Änderung der Hybridisierung des Boratoms von sp^2 zu sp^3, gut erkennbar durch einen Wechsel der trigonal-planaren zu einer tetraedrischen Koordination des Adduktes. Daraus resultiert eine Unterbrechung der π-Konjugation im Fünfring, sichtbar durch die Entfärbung der meist stark gefärbten Borole hin zu überwiegend schwachgelben Borol-Addukten, durch ein hypsochrom verschobenes UV/Vis-Absorptionsmaxima.[53b] Bestätigt wurde die Unterbrechung der π-Konjugation auch durch Röntgenstrukturanalyse etlicher Boroladdukte, welche alternierende Bindungslängen im Butadienrückgrat aufweisen.[58c, 78]

Aber auch die Bildung reversibler *Lewis*-Addukte ist möglich. So konnte *Braunschweig* durch Umsetzung von Pentaphenylborol **XXXI** mit der *Lewis*-Base 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin) zeigen, dass erst durch Abkühlen der Reaktionsmischung auf −40 °C eine Adduktbildung (**XXXII**) eintritt. (Schema 1.10).[79] Dies konnte NMR-spektroskopisch, sowie durch den Farbwechsel von tiefblau (Borol) zu gelb (Boroladdukt) beobachtet werden.



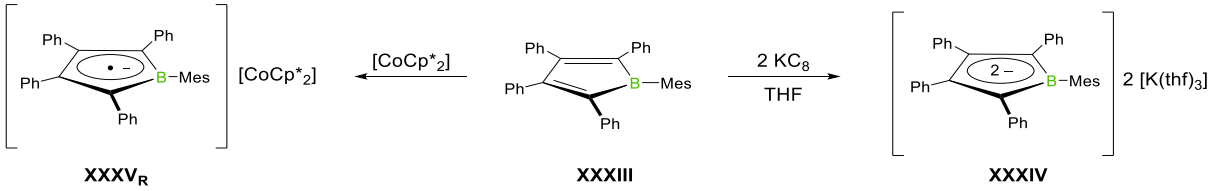
XXXI **XXXII**

Schema 1.10: Reversible *Lewis*-Säure-Base-Adduktbildung durch Quarternisierung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols **XXXI** mit der *Lewis*-Base 2,6-Lutidin.

Ein Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur deutet bereits durch den Farbumschlag zurück zu tiefblau auf die Umkehr der Adduktbildung hin und konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

1.3.2 Reduktionsverhalten

Eine weitere Möglichkeit den Elektronenmangel des Borols auszugleichen, ist die Aufnahme von Elektronen in das energetisch niedrig liegende, bindende LUMO durch Reduktion des Systems. Im Falle einer zwei-Elektronen-Reduktion führt dies ebenfalls formal zu einem Elektronenoktett für das Borzentrum und gemäß *Hückel* besitzt das Borol mit nun sechs π-Elektronen formal einen aromatischen Charakter.[49] Präparativ gelang die zwei-Elektronen-Reduktion erstmal *Herberich* im Jahr 1980 durch Reduktion des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols mit elementarem Kalium in Tetrahydrofuran.[80] Das erhaltene Boroldianion ist isoelektronisch zum Cyclopentadienylanion und kann analog als η^5-Ligand in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden.[80-81] Ausgiebige elektrochemische Untersuchungen der Borole wurden erstmals von *Braunschweig* 2010 am 1–Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol durchgeführt. Cyclovoltammetrische Messungen in Tetrahydrofuran zeigten zwei separate Reduktionsereignisse bei $E_{1/2}$ = −1.96 V und −2.56 V (gegenüber dem internen Standard Fc/Fc^+ (Ferrocen/Ferrocenium)). Die resultierende Vermutung, die Reduktion sei schrittweise durchführbar, wurde durch die selektive ein-Elektronen-Reduktion zum radikalischen Borolanion durch Reduktion des 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborols mit Kaliumgraphit mittels ESR–Spektroskopie nachgewiesen.[82] Die Isolierung und Charakterisierung eines solchen Radikals erfolgte ebenfalls durch *Braunschweig* zwei Jahre später anhand des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols **XXXIII**.[83] Dieses konnte analog zu *Herberich* mit Kalium auch zum Boroldianion **XXXIV** reduziert werden. Mit Decamethylcobaltocen ($[CoCp^*_2]$) als mildem ein-Elektronen-Reduktionsmittel konnte hingegen das entsprechende Borolradikal $\mathbf{XXXIV_R}$ dargestellt und als $[CoCp^*_2][MesBC_4Ph_4]$ isoliert und charakterisiert werden (Schema 1.11).

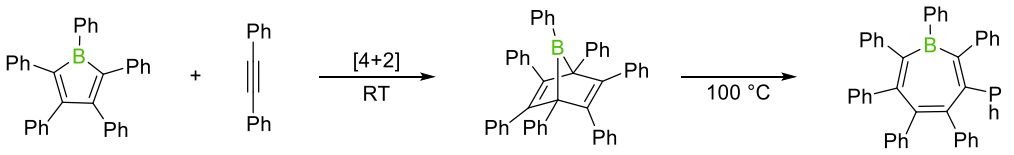


XXXV$_R$ **XXXIII** **XXXIV**

Schema 1.11: Ein- und zwei-Elektronen-Reduktion des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols **XXXIII**.

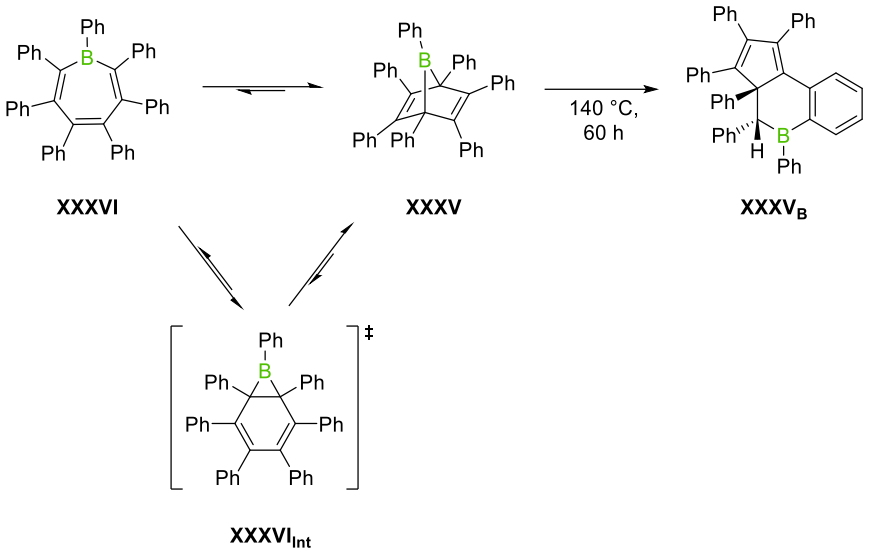
1.3.3 Cycloadditionen und Insertionsreaktionen

Borole, beziehungsweise deren Butadienrückgrat, können als elektronenarme Diene behandelt werden, welche daher mit einem geeigneten Dienophil (z. B. Alkine) in einer [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) reagieren können.[57] Der Mechanismus läuft in einem konzertierten Prozess ab, bei dem auf Kosten zweier π-Bindungen, zwei neue σ-Bindungen geknüpft werden und ein Sechsring gebildet wird. Auf Grund der energetisch niedrigen Lage des LUMOs des Borols reagiert dieses mit dem HOMO des Dienophils und der Reaktionstyp wird genau genommen als inverse Diels-Alder-Reaktion bezeichnet.[84] Erste Studien zu dieser Reaktivität wurden bereits 1969 von *Eisch* im Zusammenhang mit der Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols durchgeführt.[57] Bei Reaktion des Borols **XXXI** mit Diphenylacetylen konnte der gespannte Bicyclus **XXXV** isoliert werden (Schema 1.12). Für das Erhitzen des Bicyclus **XXXV** auf 100 °C wurde eine thermisch induzierte, intramolekulare Umlagerung zum Borepin **XXXVI** postuliert, welches mit sechs π-Elektronen aromatischen Charakter und dazu kaum Ringspannung aufweist.[49, 85]



Schema 1.12: Diels-Alder-Reaktion des Borols **XXXI** mit Diphenylacetylen und anschließender, thermisch induzierter Umlagerung zum Borepin **XXXVI**.

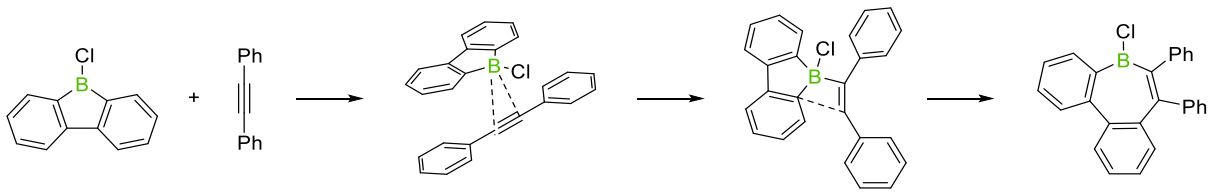
Kürzlich angefertigte experimentelle und theoretische Untersuchungen dieses Mechanismus der Gruppe um *Braunschweig* zeigen jedoch Abweichungen zu den von *Eisch* postulierten Ergebnissen.[86] Demnach liegt der Bicyclus **XXXV** bei Raumtemperatur in Lösung in einem reversiblen Gleichgewicht mit dem Borepin **XXXVI** vor (Schema 1.13). DFT-Berechnungen zeigen des Weiteren, dass die Umlagerung zum Borepin **XXXVI** über das Intermediat Boranorcaradien **XXXVI$_{Int}$** erfolgt. Das Borepin **XXXVI** selbst konnte jedoch nur als Addukt mit Dimethylimidazol-2-yliden aus dem Gleichgewicht entfernt und isoliert werden. Durch Erhitzen des Gleichgewichts auf 140 °C für 60 Stunden erfolgt stattdessen eine Umlagerung des Bicyclus **XXXV** zu dem tricyclischen Boracyclohexene **XXXV$_B$**.



XXXVI **XXXV** **XXXV$_B$** **XXXVI$_{Int}$**

Schema 1.13: Reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen Bicyclus **XXXV** und Borepin **XXXVI**, sowie thermisch induzierte Umlagerung des Bicyclus **XXXV** zu Sechsring **XXXV$_B$**.

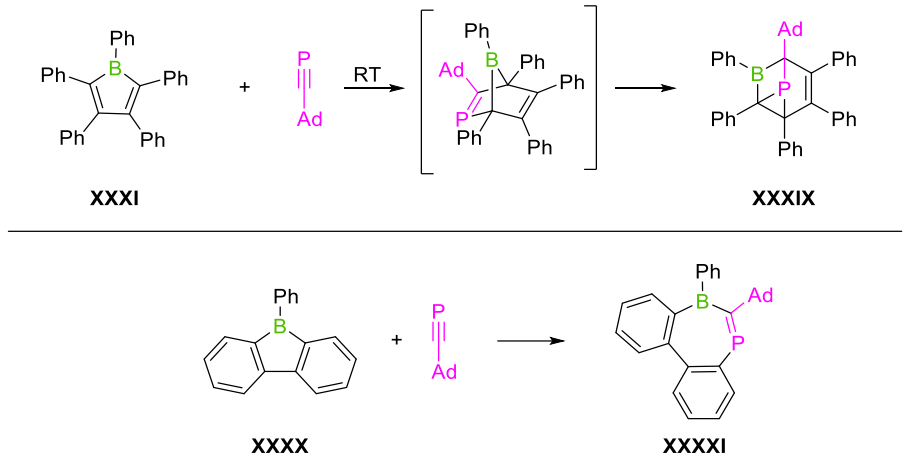
Bei der Umsetzung von 9-Borafluoren mit Alkinen entstehen analog die entsprechenden Borepine.[87] Der beschriebene Bicyclus kann jedoch nicht als Intermediat isoliert oder beobachtet werden. Dies ist auf einen veränderten Reaktionsmechanismus zurückzuführen (Schema 1.14), weil das benzanellierte Rückgrat nicht als Dien zur Verfügung steht. Stattdessen tritt eine Insertion des Alkins in die endocyclische B–C-Bindung auf. Beispielhaft am 9-Chlor-9-borafluoren **XXXVII** erklärt, lagert sich das Diphenylacetylen erst an das Boratom an (**XXXVIII$_K$**), bildet im Übergangszustand **XXXVIII$_{ÜZ}$** einen Vierring mit der endoyclischen B–C-Bindung und insertiert abschließend unter Spaltung der B–C-Bindung in das Borol zum Borepin **XXXVIII**.[87b]



XXXVII **XXXVIII$_K$** **XXXVIII$_{ÜZ}$** **XXXVIII**

Schema 1.14: Reaktionsmechanismus der Insertion von Diphenylacetylen in das 9-Borafluoren **XXXVII** zum Borepin **XXXVIII**.

Es sind auch Cycloadditionen bzw. Ringinsertionen mit 1,2-dipolaren Mehrfachbindungssystemen möglich, allerdings erneut teilweise mit unterschiedlichen Reaktionsprodukten für Tetraarylborole und 9-Borafluorene. Bei der inversen Diels-Alder-Reaktion von Borol **XXXI** mit Adamantylphosphaalkin entsteht intermediär erneut ein Bicyclus der anschließend durch Umlagerung des Phosphorbrückenkopfatomes Verbindung **XXXIX** bildet (Schema 1.15).[88] 9-Phenyl-9-borafluoren (**XXXX**) dagegen reagiert analog zum Reaktionsmechanismus in Schema 1.14 durch Insertion zu dem Boraphosphaalken **XXXXI**.[89]



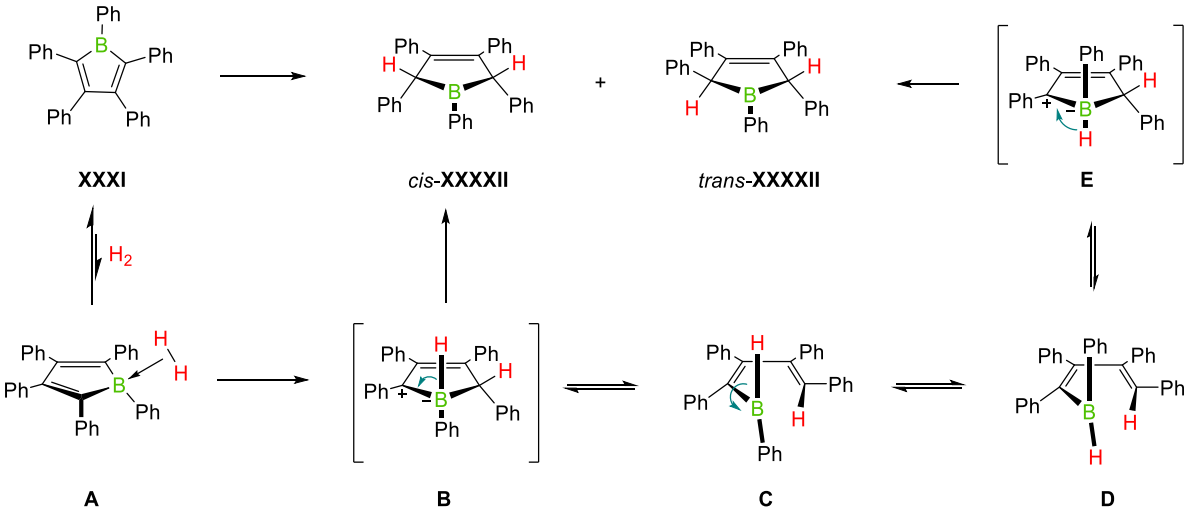
Schema 1.15: Reaktivität von Adamantylphophaalkin gegenüber Borol **XXXI** bzw. 9-Borafluoren **XXXX**.

In den letzten Jahrzehnten wurden solche Insertionsreaktionen mit dipolaren Mehrfachbindungssystemen, aber auch anderen Nucleophilen eingehend studiert, sowohl für die Butadien- als auch die benzanellierten Rückgrate.[90] So sind Insertionen von Aziden,[91] Diazenen,[92] Aldehyden,[75] *Iso*cyanaten,[75] Epoxiden,[93] Carbodiimiden[94] und vielen weiteren polaren Mehrfachbindungssystemen, aber auch elementaren Schwefel[95] bekannt.

Trotz der unterschiedlichen Rückgrate sind sehr viele analoge Reaktivitäten zu beobachten, jedoch variieren teilweise Substituenten oder Reaktionsbedingungen.[90]

1.3.4 E–H-Bindungsaktivierungen

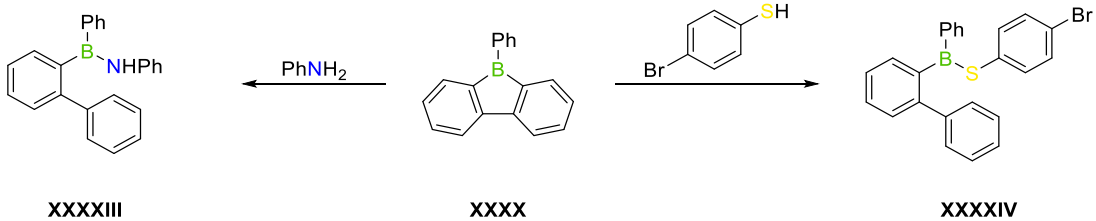
Der letzte hier zu nennende Reaktionstyp der Borole ist die Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung. Erneut ist die Antiaromatizität bzw. die Verringerung eben jener, sowie die *Lewis*-Acidität des Borols Triebkraft für die Reaktion. So gelang *Piers* allein mit dem 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol, sowie dessen perfluorierten Pendant, die Aktivierung elementaren Wasserstoffs[96], eine Reaktivität, die lange Zeit lediglich Übergangsmetallverbindungen vorbehalten war.[97] Bei dieser Umsetzung wurde ausschließlich ein Reaktionsgemisch aus dem *cis*- sowie *trans*-Isomer des 2,5-Dihydroborols **XXXXII** (bei Einsatz des Pentaphenylborols als Edukt) erhalten. Dieses Gemisch ist jedoch bedingt durch einen komplexen Reaktionsmechanismus, der sowohl die *syn*-Addition zum *cis*-Isomer, sowie die *anti*-Addition zum *trans*-Isomer erklärt. Quantenchemische Berechnungen zur Aufklärung erfolgten schließlich durch *Piers* 2013 (Schema 1.16),[98] während *Braunschweig* nahezu zeitgleich diese theoretischen Studien anhand der Reaktion des Borols **XXXI** mit Triethylsilan präparativ bestätigen konnte.[99]



Schema 1.16: Reaktionsmechanismus zur H_2-Aktivierung des Borols **XXXI**.

Bei dieser Reaktion erfolgt im ersten Schritt eine Wechselwirkung des LUMO‘s am Borol mit dem HOMO des H_2-Moleküls zum schwach koordinierten Addukt **A**. Durch Entfernung von Elektronendichte aus dem bindenden *σ*-Orbital (HOMO) des H_2-Moleküls, wird die H–H-Bindung geschwächt und es erfolgt durch heterolytische Spaltung eine *syn*-Addition an die B–C-Bindung des Borols zum zwitterionischen Intermediat **B**. Dieser Schritt ist für 9-Borafluorene kaum umsetzbar, da dies ein Aufbrechen des aromatischen benzanellierten Rückgrats erfordern würde und daher nicht den favorisierten Reaktionspfad darstellt.

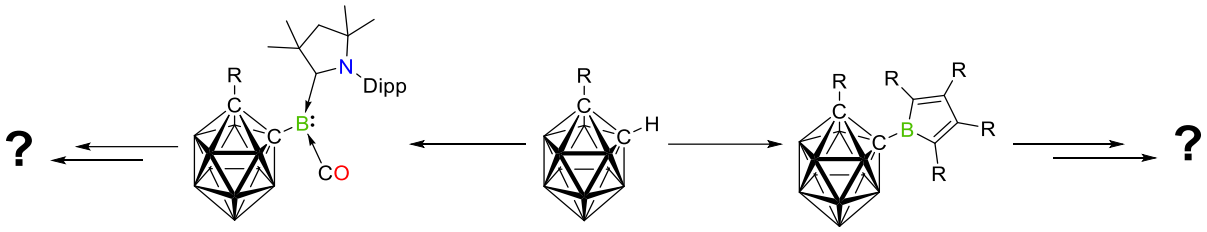
Stattdessen geht eine Element-Wasserstoff-Bindungsaktivierung bei 9-Borafluorenen mit einem Bindungsbruch der endocyclischen B–C-Bindung einher.[76] Dies kann beispielsweise bei der Reaktion von 9-Borafluoren **XXXX** mit Phenylamin oder 4-Bromphenylthiol beobachtet werden (Schema 1.17). Der endocyclische Bindungsbruch ist hier gegenüber einem Aufbruch des benzolähnlichen aromatischen Rückgrats energetisch deutlich bevorzugt.[76]



Schema 1.17: S–H- bzw. N–H-Bindungsaktivierung am 9-Borafluoren **XXXX**.

Eine analoge Reaktivität ist allerdings auch für Borole mit Butadienrückgrat möglich, wie beispielsweise an einer N–H-(*Martin*, 2016[100]) oder O–H-Bindungsaktivierung (*Piers*/*Tuononen*, 2013[98]) gezeigt. Letztlich entscheiden folglich die jeweiligen Substituenten, bzw. deren elektronischen und sterischen Einflüsse, auf welche Art und Weise die E–H-Bindungsaktivierung erfolgt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten neuartige Carboranyl-substituierte Borylene und Borole dargestellt werden. Diese sollten des Weiteren auf ihre Eigenschaften und Reaktivität untersucht werden, insbesondere im Vergleich zu anderen bereits bekannten Aryl-substituierten Vertretern dieser Verbindungsklassen (Schema 1.18).



Schema 1.18: Schematische Zielsetzung dieser Arbeit.

So besitzen Carboranyle in Lösung einen ähnlichen Raumbedarf wie vergleichsweise diverse Phenylderivate (aufgrund der Rotation in Lösung), und wie bereits in Kapitel 1.1 beschreiben, eine *σ*-Aromatizität, ähnlich der *π*-Aromatizität der Aromaten.[9] Der elektronenziehende Charakter (−I-Effekt) des kohlenstoffgebundenen Carboranylsubstitutenten dagegen verspricht eine stärkere Destabilisierung der Systeme, insbesondere im Falle des ohnehin schon elektronenarmen Borols und daher auch eine gesteigerte Reaktivität.[9] Damit sollen neue Reaktivitäten zugänglich gemacht werden, die auf Grund zu hoher Energiebarrieren bisher nicht möglich waren. Als Carboranylsubstituenten wurden 1-Phenyl- bzw. 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran gewählt, da diese neutralen Carboranyle den Einsatz unpolarer Lösemittel erlauben. Polare Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether, reagieren mit den zur Funktionalisierung eingesetzten Boranverbindungen und würden so eine Funktionalisierung der Carboranyle verhindern.

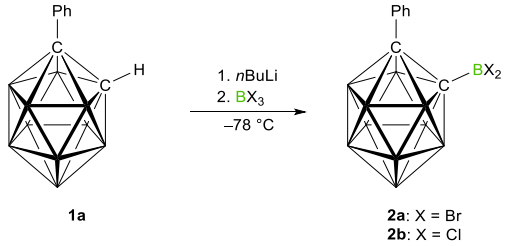
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung Carboranyl-substituierter Borylene

Seit der erstmaligen Isolierung von *Bertrand* 2011 haben zweifach *Lewis*-Basen-stabilisierte Borylene über die letzten zehn Jahre ein reges Interesse bezüglich ihrer Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, teilweise basierend auf variierenden Substituenten, geweckt.[43] Eine gängige Syntheseroute zur Darstellung ist dabei die Reduktion von *Lewis*-Basen-stabilisierten Dihalogenboranaddukten.[43, 101]

2.1.1 Darstellung der Carboranyl-substituierten Dihalogenboran-cAAC-Addukte

Um ein geeignetes *Lewis*-Basen-stabilisiertes Carboranyldihalogenboranaddukt darzustellen, wurde die Vorschrift von *Xie* für die Synthese von **IX** mit Modifikation des Carboranylsubstituenten verwendet.[21] Als Ausgangsverbindungen wurden dafür 1-Phenyl- (**1a**) bzw. 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**1b**) gewählt, welche durch Insertion von Phenylacetylen bzw. Methylacetylen in das Decaboran ($B_{10}H_{14}$) zugänglich sind.[102] Das 1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran wurde bei tiefer Temperatur mit *n*-BuLi zur entsprechenden lithiierten Spezies umgesetzt und anschließend mit BX_3 (X = Br, Cl) zu den Monocarboranyl-substituierten Dihalogenboranen 1-Phenyl-2-BBr_2-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**2a**) und 1-Phenyl-2-BCl_2-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**2b**) umgesetzt (Schema 2.1). Dabei wurde das Tribromboran bzw. Trichlorboran in Toluol bei −78 °C vorgelegt und langsam (über ca. vier Stunden) mit einem Äquivalent, in Toluol suspendierten 1-Phenyl-2-Lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran, versetzt. Die behutsame Zugabe bei tiefer Temperatur ist essenziell, da zu hohe Temperaturen oder eine zu schnelle Zugabe zur zusätzlichen Entstehung von Di- und Tricarboranyl-substituierten Boranen führen. Die Auftrennung eines so entstandenen Borangemisches war aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der Verbindungen nicht möglich.



Schema 2.1: Darstellung der Carboranyldihalogenborane **2a** und **2b** durch Lithiierung von 1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **1** und anschließender Umsetzung mit BX_3 (X = Br, Cl).

Bei selektiver Reaktionsführung konnten **2a** und **2b** in Ausbeuten von 66% bzw. 53% dargestellt werden. Im ^{11}B-NMR-Spektrum erfahren die dreifach koordinierten Boratome einen deutliche Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen hin zu 56.7 (**2a**) und 53.6 (**2b**) ppm im Vergleich

zu Tribromboran (38.7 ppm) und Trichlorboran (46.5 ppm).[103] Die Resonanz im ^{11}B-NMR-Spektrum von Verbindung **2b** liegt verglichen mit den alkylsubstituierten Verbindungen 1-Ethyl- bzw. 1-*Iso*propyl-2-BCl_2-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran von *Erdyakov* (Ethyl: δ_{11B} = 53.8 ppm, *Iso*propyl: δ_{11B} = 53.6 ppm) im selben Bereich, was auf einen geringen elektronischen Einfluss des Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am C2-Atom des Carborans hindeutet.[16] Des Weiteren werden im ^{11}B-NMR-Spektrum von **2a** weitere Resonanzen bei 3.1, −2.6, −7.3, −9.1 und −10.1 ppm detektiert, welche allesamt dem Carboranylsubstituenten zuzuordnen sind.[9] Dieser besitzt zehn Boratome, die sich jedoch aus Symmetriegründen zu sechs Signalen mit den Intensitäten 1:1:2:2:2:2 aufteilen. So kann durch die C1−C2-Bindung senkrecht eine Spiegelebene gelegt werden (Abb. 2.1). Dies bedeutet, dass B3/B6, B4/B5, B7/B11 und B8/B10 chemisch äquivalente Paare bilden, vervollständigt von B7 und B12, welche in der Spiegelebene liegen. Im ^{11}B-NMR-Spektrum spalten diese Resonanzen aufgrund der Kopplung zum gebundenen Wasserstoffatom in ein Dublett auf. Jedoch kommen alle Signale der Boratome des Carborans, sofern sie lediglich ein Wasserstoff tragen, in einem sehr ähnlichen Verschiebungsbereich, sodass wie bei Verbindung **2a** zwei Signale überlappen und nur fünf der ursprünglichen sechs Resonanzen sichtbar sind.

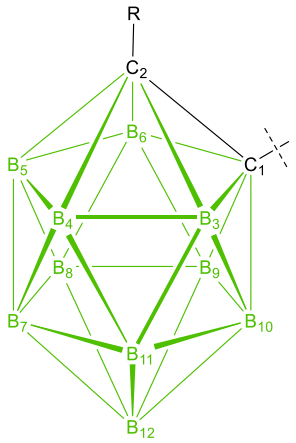


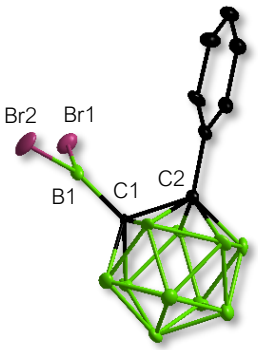
Abb. 2.1: Schematische Nomenklatur in einem 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit möchte ich für die Carboranylsubstituenten nur in Einzelfällen auf die chemischen Verschiebungen im ^{11}B-NMR-Spektrum eingehen, da im Falle einer Umsetzung meist nur geringfügige Veränderungen der ^{11}B-NMR-Verschiebungen beobachtbar sind, und somit schwer eine genauere Aussage über das Reaktionsprodukt zulassen.

In den ^{1}H-NMR-Spektren kann jeweils eine leichte unspezifische Verschiebung der aromatischen Protonensignale bei ca. 7.0 ppm und der B−H-Einheiten des Carborans bei ca. 3.0 ppm beobachtet werden. Die BH-Einheiten geben analog zum ^{11}B-NMR-Spektrum sechs Signale (3.22 (2H), 3.18 (1H), 2.99 (2H), 2.95 (2H), 2.69 (2H), 2.65(1H)) mit dem Verhältnis 1:1:2:2:2:2, können aber ebenfalls überlagern und werden nur bei Besonderheiten extra diskutiert.

Bemerkenswert ist die Verschiebung des C1-Atoms des Carborans zu höheren Resonanzfrequenzen im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum, welches durch die Substitution mit Bor hin zu 85.5 (**2a**) bzw. 76.8 ppm (**2b**) verschoben und aufgrund des Quadrupolmoments des Bors verbreitert ist.[104]

Durch langsames Eindampfen einer Toluollösung von **2a** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 2.2). Das Boran ist erwartungsgemäß trigonal planar koordiniert und mit einer Winkelsumme von $\sum_{B1} = 360.0°$ ideal sp^2-hybridisiert. Auch die Anordnung der drei Substituenten ist gleichmäßig – alle drei Winkel sind nahezu 120°. Die Bindungsabstände zum B1-Atom sind im klassischen Bereich von B–C-Einfachbindungen.[105]

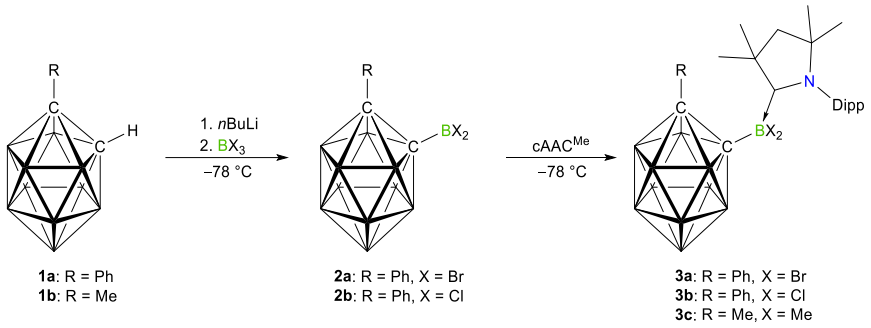


2a

Abb. 2.2: Molekülstruktur des Carboranylborans **2a** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **2a**: B1–C1 1.570(12), B1–Br1 1.905(9), B1–Br2 1.880(10), C1–C2 1.700(11), Br1–B1–Br2 117.4(5), C1–B1–Br2 122.3(6).

Eine Isolierung des 1-Methyl-2-BBr_2-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborans war dagegen nicht erfolgreich. Ausgehend vom 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **1b** wurde dieses analog mit *n*-BuLi lithiiert und dann in der Kälte mit Tribromboran umgesetzt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt mit einer Resonanz bei 56.1 ppm, dass auch bei dieser Reaktion bei tiefen Temperaturen und langsamer Zugabe des Tribromborans eine selektive Bildung des monosubstituierten Borans **2c** möglich ist. Jedoch war eine Aufreinigung und somit eine saubere Isolierung von **2c** nicht möglich, da das Produkt stehts als gelbliches Öl mit Verunreinigungen erhalten wurde.[20] Problematisch war dabei vor allem die sehr gute Löslichkeit von **2c** sowie der Verunreinigungen in selbst unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Verbindung **2c** wurde folglich nur als Rohprodukt weiter mit 1-(2,6-Di*iso*propylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden ($cAAC^{Me}$) in Toluol bei −78 °C umgesetzt, wodurch Verbindung **3c** (vereinfacht als MeClusterBBr_2–$cAAC^{Me}$ bezeichnet) in einer Ausbeute von 83% als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.[20] Analoge Synthesen ausgehend von **2a** und **2b** führten zu den entsprechenden Addukten **3a** (PhClusterBBr_2–$cAAC^{Me}$) bzw. **3b** (PhClusterBCl_2–$cAAC^{Me}$), welche ebenfalls als farblose Festoffe in 61%-iger bzw. 85%-iger Ausbeute isoliert werden konnten (Schema 2.2). Durch die vierfache

Koordination des zentralen Boratoms und die höhere Molekülmasse ist das Addukt **3c** deutlich schlechter löslich als die zuvor mitgeschleppten Verunreinigungen, welche beim Ausfällen des Produktes in der Reaktionslösung zurückbleiben und eine einfachere Aufreinigung ermöglichen.



Schema 2.2: Darstellung der Carboranyldihalogenboran-Addukte **3a-c** durch Umsetzung der entsprechenden Carboranyldihalogenborane mit $cAAC^{Me}$.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum weist auf eine Änderung der Koordinationsumgebung des zentralen Boratoms von einer dreifachen zu einer vierfachen Koordination hin. So ist die ^{11}B-NMR-Resonanz von **2a** von 56.7 zu −4.7 ppm (**3a**) zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Analog werden für die anderen Addukte entsprechende ^{11}B-NMR-Signale bei −4.4 ppm (**3b**) und −4.5 ppm (**3c**) detektiert. Diese Adduktresonanzen können gut von denen des Carborans unterschieden werden, da sie auch in einem Protonen-gekoppelten ^{11}B-NMR-Spektrum als Singulett detektiert werden. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum sind die Resonanzen des Carbenkohlenstoffs ($C1_{cAAC}$) bei 209.3 (**3a**), 208.8 (**3b**) bzw. 209.6 (**3c**) ppm im Vergleich zu freiem $cAAC^{Me}$ (313.6 ppm) zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben.[106] Im ^{1}H-NMR-Spektrum wird für die phenylsubstituierten Verbindungen **3a** und **3b** jeweils ein Septett mit einem Integral von zwei bei 2.65 bzw. 2.46 ppm beobachtet. Für Verbindung **3c** hingegen werden zwei separate Septetts mit einem Integral von je eins bei 2.84 und 2.67 ppm detektiert. Während sich der Phenylsubstituent von den *Iso*propylgruppen weggedreht anordnet, findet zwischen der Methylgruppe und einer der zwei *Iso*propylgruppen eine Wechselwirkung statt, die eine Aufspaltung der Signale beider *Iso*propylgruppen bewirkt.

Für die Verbindungen **3a-c** konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Toluollösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 2.3).

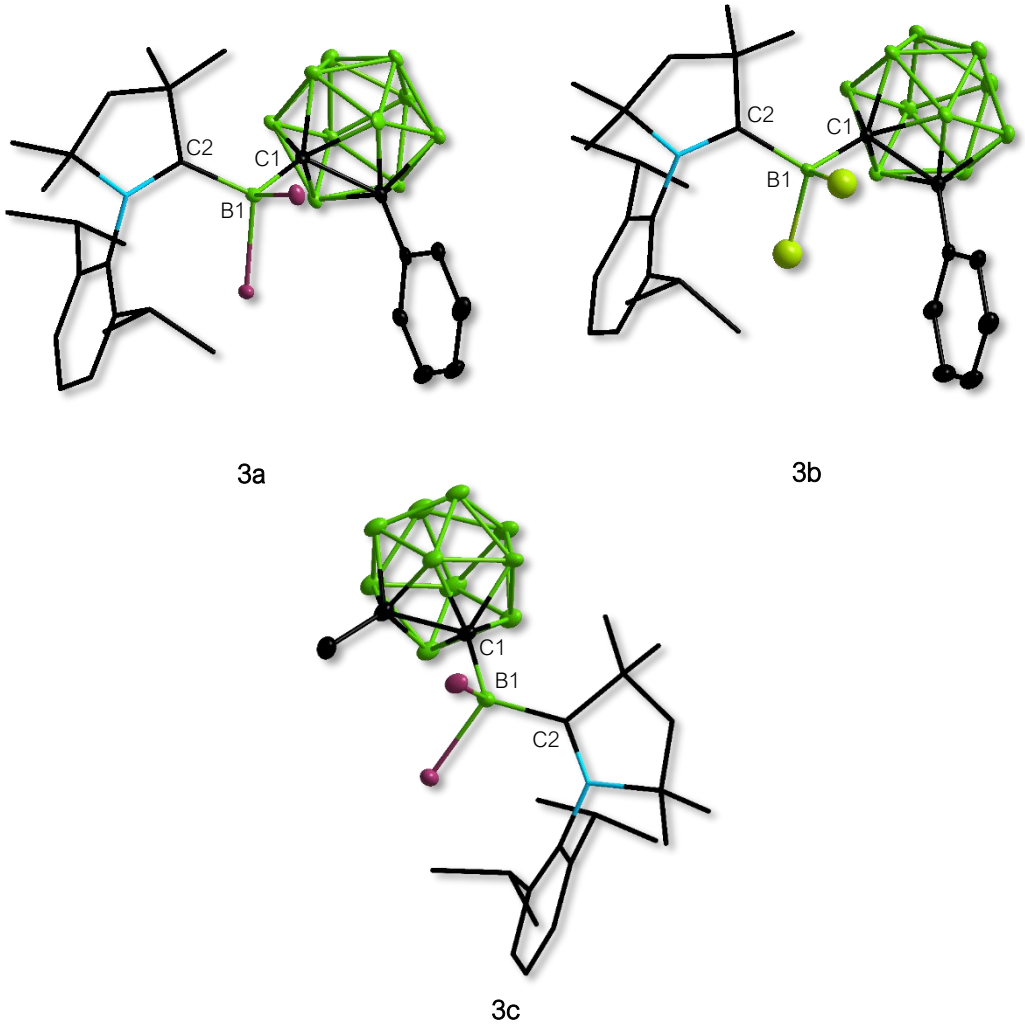


Abb. 2.3: Molekülstrukturen der Carboranylboran-Addukte **3a-c** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, die Ellipsoide der cAAC^{Me}'s, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **3a** (links oben): B1–C1 1.699(6), B1–C2 1.675(6), C1–B1–C2 121.8(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **3b** (rechts oben): B1–C1 1.692(4), B1–C2 1.685(4). C1–B1–C2 121.2(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **3c** (unten): B1–C1 1.693(3), B1–C2 1.678(3), C1–B1–C2 121.5(14).

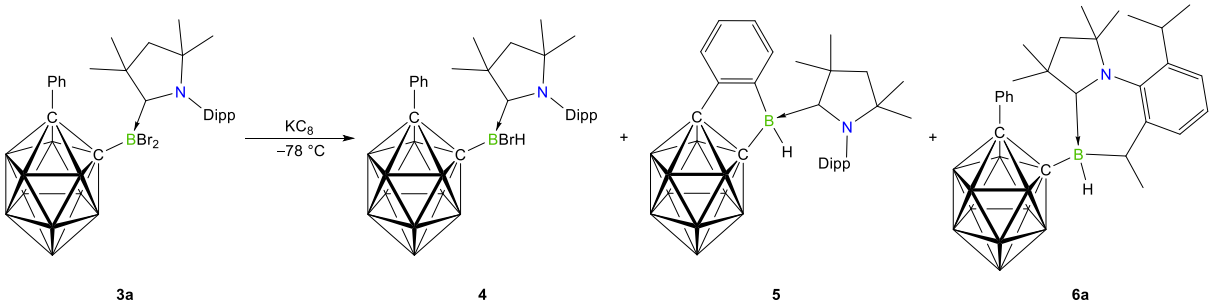
Die Boran-Addukte **3a-c** weisen eine tetraedrische Koordinationsumgebung auf. Der Wechsel des Carboranylsubstituenten (von **3a** zu **3c**) oder der Halogene (**3a** zu **3b**) zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungswinkel um das B1-Atom. Der C1–B1–C2-Bindungswinkel beträgt beispielsweise bei allen drei Verbindungen ca. 121.5°. Die B1–C2-Bindungslängen (1.675(6) Å (**3a**), 1.685(4) Å (**3b**) und 1.678(3) Å (**3c**)) liegen im selben Bereich wie diverse Aryldihalogenboranaddukte (1.652(2) Å bis 1.658(2) Å) mit cAAC^{Me}.[41, 47]

2.1.2 Reduktion der Boran-Addukte

2.1.2.1 Reduktion in Abwesenheit einer Lewis-Base

Angelehnt an die Darstellung des Borylradikals von *Braunschweig* wurden die Addukte **3a-c** in Abwesenheit einer weiteren *Lewis*-Base reduziert.[107] Hierbei konnte bei der Umsetzung der Addukte mit einem Äquivalent Kaliumgraphit, Natriumnaphthalid (in Tetrahydrofuran) oder Lithium, jeweils ein Gemisch aus Edukt und mehreren NMR-aktiven Spezies erhalten werden. Die gewünschte ein-Elektronen-Reduktion zu einem Borylradikal konnte mittels ESR-Spektroskopie nicht beobachtet werden. Auch Versuche zum Abfangen einer radikalischen Spezies mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) waren nicht erfolgreich.

Zur Aufklärung der neuen NMR-aktiven Spezies wurde die Reduktion mit zwei Äquivalenten bzw. einem Überschuss an Reduktionsmittel wiederholt. Wird Kaliumgraphit, Lithium oder Natriumnaphthalid in THF verwendet, ist eine Reduktion des Carboranylsubstituenten möglich.[9] Die Reduktion mit Kaliumgraphit in Toluol stellte sich folglich als die geeignetste Variante heraus. Jedoch wurde auch hiermit eine unselektive Reaktion beobachtet und folglich ein Produktgemisch erhalten, welches nicht aufgetrennt werden konnte. Für drei der Reaktionsprodukte konnten Molekülstrukturen mittels Röntgendiffraktometrie erhalten werden (Abb. 2.4). Bei einer Struktur handelt es sich um das Carboranylbromboran-Addukt **4**, welches vermutlich aus dem *in situ* generierten Borylradikal durch Reaktion mit dem Lösemittel oder einer anderen Wasserstoffquelle entstanden ist. Die beiden anderen Molekülstrukturen zeigen die C–H-Aktivierungsprodukte **5** und **6** (Schema 2.3). Verbindung **5** entsteht vermutlich durch eine C–H-Aktivierung am Phenylrest des Carboranyls durch das *in situ* erzeugte transiente Borylen unter Ausbildung eines Fünfringes. Verbindung **6a** entsteht dann dementsprechend durch eine analoge C–H-Aktivierung eines *Iso*propylrests des Carbens.



Schema 2.3: Reduktion des Carboranyldihalogenboran-Addukts **3a** mit Kaliumgraphit in Toluol.

Für die Reduktion von **3b** unter analogen Bedingungen wie bei der Reduktion von **3a** konnte ebenfalls nur ein Produktgemisch erhalten werden. Eines der Produkte konnte jedoch analog zu **6a** per Röntgenstrukturanalyse als C–H-Aktivierung an der *Iso*propyl-Gruppe des cAAC^{Me} identifiziert werden (**6b**). Eine C–H-Aktivierung über die Methylgruppe des

Carboranylsubstituenten konnte dagegen nicht nachgewiesen werden und scheint aufgrund der Ringspannung des resultierenden Vierringes energetisch ungünstig zu sein.

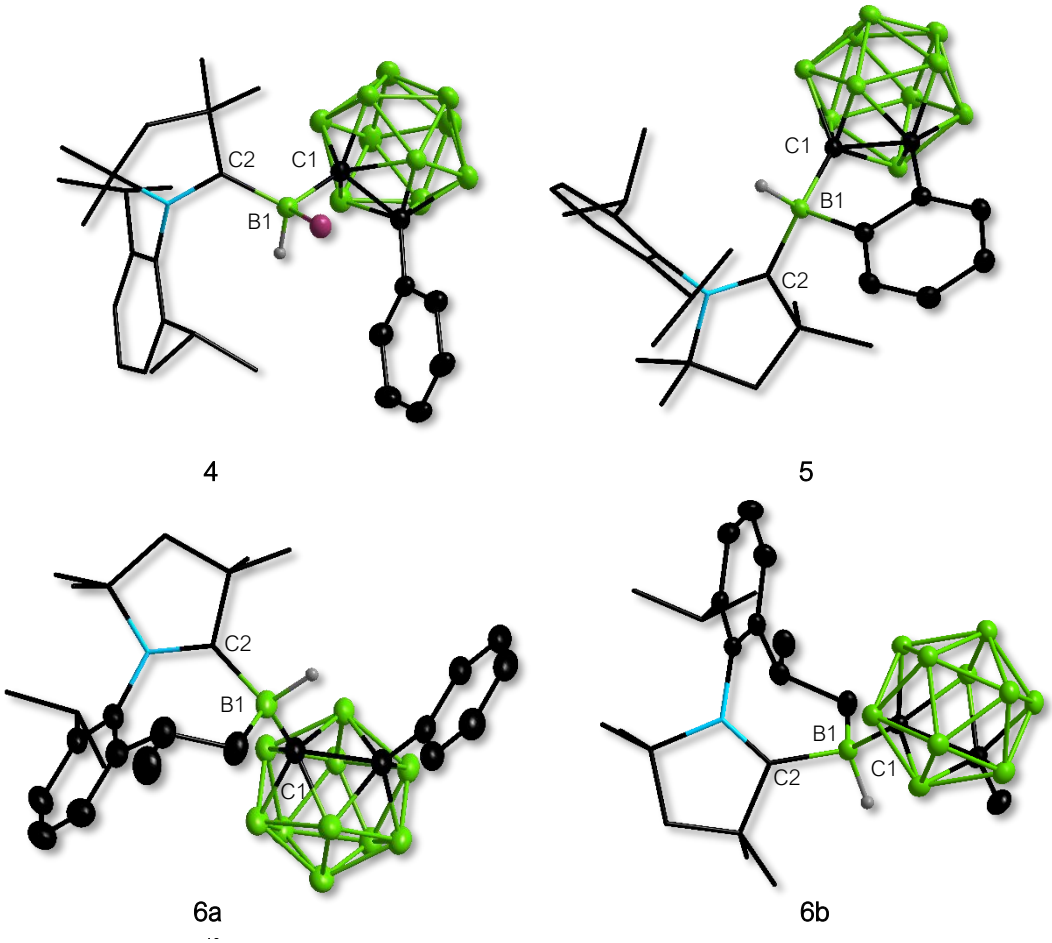


Abb. 2.4: Molekülstrukturen der Reduktionsprodukte **4**, **5**, **6a** und **6b** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome (außer am B1 gebunden), die Ellipsoide der cAAC^{Me}'s, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **4** (links oben): B1–C1 1.650(5), B1–C2 1.632(5), C1–B1–C2 122.2(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **5** (rechts oben): B1–C1 1.681(19), B1–C2 1.654(19), C1–B1–C2 123.3(19). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **6a** (links unten): B1–C1 1.649(3), B1–C2 1.645(4), C1–B1–C2 116.1(19). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **6b** (rechts unten): B1–C1 1.660(16), B1–C2 1.639(16), C1–B1–C2 115.9(9).

Die Verbindungen **4**-**6b** zeigen, wie die vorausgegangenen Addukte, eine tetraedrische Koordination. Die Bindungslängen sind alle im erwarteten Bereich und zeigen keine Auffälligkeiten, weshalb auf eine Diskussion im Falle dieser Nebenprodukte verzichtet wird. Der C1–B1–C2-Bindungswinkel von **5** bzw. **6a** spiegelt die unterschiedliche Ringgröße des Fünf- (**5**) bzw. Siebenringes (**6a**) mit Bindungswinkeln von 123.3(19)° (**5**) und 116.1(19)° (**6a**) wider.

2.1.2.2 Reduktion in Anwesenheit einer Lewis-Base

Um die beschriebenen C–H-Aktivierungen zu vermeiden, wurde die Reduktion von **2** mit Kaliumgraphit in Toluol bei −78 °C auch in Anwesenheit einer *Lewis*-Base durchgeführt. In Gegenwart von 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe) konnte bei langsamem Auftauen der Reaktion eine intensive Blaufärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Das erhaltene Produktgemisch konnte jedoch nicht aufgetrennt und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Durch Röntgenstrukturanalyse war es jedoch möglich, einzelne Produkte als die bereits bekannten Verbindungen **4**, **5**, **6a** sowie das neue C–H-Aktivierungsprodukt **7** zu identifizieren (Abb. 2.5).

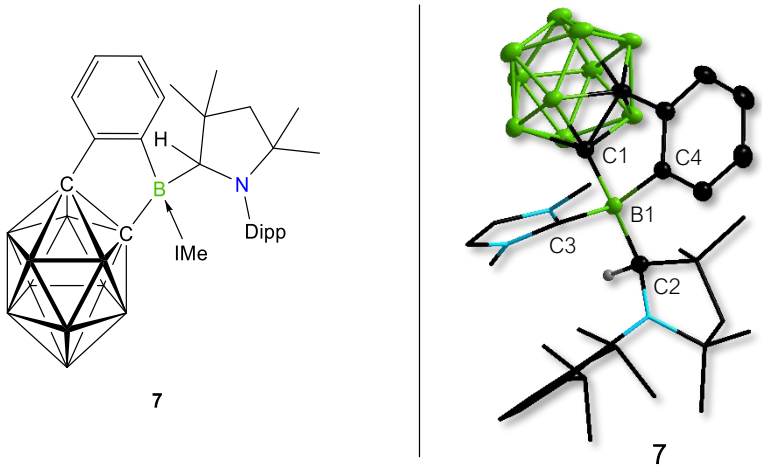
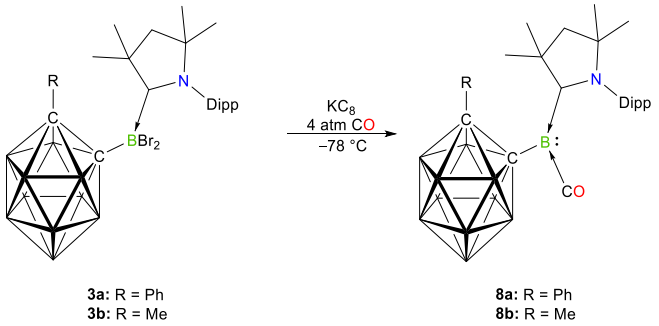


Abb. 2.5: Molekülstruktur des C–H-Aktivierungsprodukts **7** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, die Ellipsoide des cAAC^{Me}/ IMe, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **7** (links oben): B1–C1 1.741(3), B1–C2 1.700(3), B1–C3 1.666(3), C1–B1–C2 118.7(17), C1–B1–C4 98.4(16).

Bei Verbindung **7** handelt es sich, ähnlich wie bei Verbindung **5**, um ein C–H-Aktivierungsprodukt in *ortho*-Position des Phenylrings des Carborans. Jedoch findet zusätzlich ein H-Shift vom B1 zum Carbenkohlenstoff C2 des cAAC^{Me} statt, während das IMe die vierte Koordinationsstelle am zentralen Boratom besetzt. Das C2 des cAAC^{Me} ist nun sp^3-hybridisiert, wodurch keine π-Rückbindung des B1 zum C2 mehr möglich ist. Dies spiegelt sich in einem etwas längeren B1–C2-Bindungsabstand von **7** (1.700(3) Å) im Vergleich zu **5** (1.654(19) Å) wider.

Nachdem eine starke und sterisch wenig anspruchsvolle *Lewis*-Base wie IMe nicht in der Lage ist, die C–H-Aktivierung zu unterbinden, wurde die Reduktion von **3a** bzw. **3c** analog zu *Braunschweig* unter CO-Atmosphäre durchgeführt, da Kohlenstoffmonoxid sterisch deutlich weniger anspruchsvoll ist als IMe, und nach der Reaktion wieder leicht entfernt werden kann (Schema 2.4).[46a] Die Reaktionsmischung wurde direkt zu Beginn eingefroren und die Argonatmosphäre durch CO (4 atm) ersetzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufreinigung der erhaltenen orangefarbigen Reaktionslösung, Entfernen des Lösemittels und

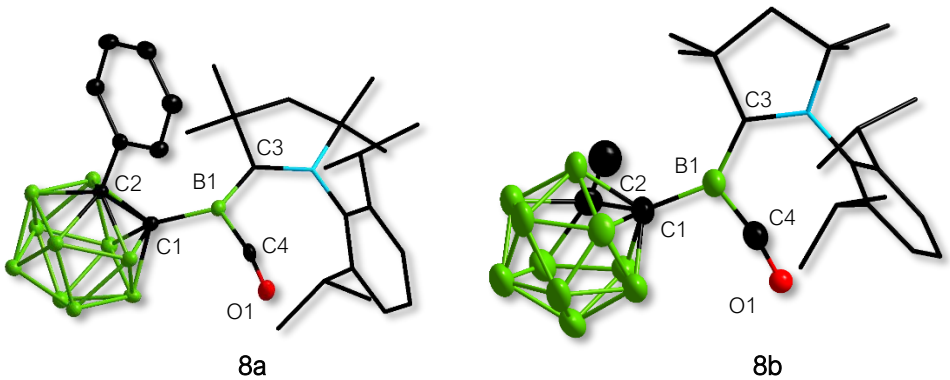
Umkristallisation des Rohprodukts konnte das Carboranyl-substituierte CO-Borylen **8a** bzw. **8b** (in 31%-iger bzw. 18%-iger Ausbeute) erhalten werden.



Schema 2.4: Reduktion des Carboranyldihalogenboran-Addukts **3a** bzw. **3b** mit Kaliumgraphit in Toluol unter CO-Atmosphäre zum CO-stabilisierten Borylen **8a** bzw. **8b**.

Die Reaktion war auch bei niedrigerem CO-Druck erfolgreich, jedoch mit schlechteren Ausbeuten (1 atm: 15% (**8a**) bzw. 11% (**8b**), 2.5 atm: 20% (**8a**) bzw. 12% (**8b**)). Für die CO-Borylene **8a** und **8b** wird im ^{1}H-NMR-Spektrum je ein Septett mit einem Integral von zwei bei 2.45 (**8a**) bzw. 2.59 ppm (**8b**) detektiert. Im ^{11}B-NMR-Spektrum ist zudem eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen für das zentrale Boratom von −4.7 (**3a**) bzw. −4.5 (**3c**) ppm zu −7.2 (**8a**) bzw. −8.2 (**8b**) ppm zu sehen. Die Resonanz des Carbonyls im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum konnte nicht detektiert werden. Dies liegt vermutlich an einer starken Verbreiterung des Signals durch das Quadrupolmoment des benachbarten Boratoms.

Für **8a** und **8b** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Tetrahydrofuran- (**8a**) bzw. Benzol-Lösung (**8b**) erhalten werden (Abb. 2.6).



8a **8b**

Abb. 2.6: Molekülstrukturen der CO-Borylene **8a** und **8a** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, die Ellipsoide des cAAC^{Me}, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **8a** (links): B1−C1 1.615(3), C1−C2 1.835(3) Å, B1−C3 1.521(3), B1−C4 1.482(3), C4−O1 1.155(2), C1−B1−C4 106.2(16). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **8b** (rechts): B1−C1 1.618(3), C1−C2 1.852(10), B1−C3 1.526(3), B1−C4 1.468(4), C4−O1 1.164(3), C1−B1−C4 106.7(2).

Das zentrale Boratom ist trigonal planar durch den Carboranylsubstituenten, das cAAC^{Me}, sowie das CO koordiniert und somit erwartungsgemäß sp^2-hybridisiert.[101] Das freie Elektronenpaar dagegen ist im p_z-Orbital senkrecht zu dieser Ebene lokalisiert. Die C–O-Bindungslänge (C4–O1) beträgt 1.155 (**8a**) bzw. 1.164 Å (**8b**) und ist somit im Vergleich zum freien CO im Festkörper etwas verlängert (1.060 Å).[25] Dieser Umstand kann durch die *π*-Rückbindung des freien Elektronenpaars des Borylens in das antibindende LUMO des Carbonyls erklärt werden. Die Besetzung des antibindenden LUMOs schwächt die CO-Dreifachbindung und senkt dessen Bindungsordnung. Das analoge Duryl-substituierte CO-cAAC^{Me}-Borylen von *Braunschweig* besitzt mit 1.158(2) Å eine nahezu identische CO-Bindungslänge.[29a] Das freie Elektronenpaar des zentralen Boratoms B1 wird zusätzlich über das Carben delokalisiert. So ist eine verkürzte B1–C3-Bindung mit 1.526(3) Å für **8b** im Vergleich zu dem Edukt **3c** mit einem B1–C3-Bindungsabstand von 1.678(3) Å ersichtlich. Dieser Trend ist ebenfalls für das Borylen **8a** und für die Addukte **3a** bzw. **3b** sichtbar. Das besagte Duryl-CO-Borylen zeigt in diesem Fall mit 1.469(2) Å eine etwas kürzere B1–C3-Bindung. Der Carboranylsubstituent ist ebenso in der Lage, Elektronendichte aufzunehmen und zu delokalisieren, wodurch weniger Elektronendichte für die Rückbindung des B1 zum C3 zur Verfügung steht. Dieser Umstand zeigt sich an der verlängerten C1–C2-Bindung des Carboranyls des CO-Borylens **8b** (1.852(10) Å) gegenüber dem Edukt **3c** (1.734(2) Å). Die zusätzliche Elektronendichte im Carboranyl bewirkt eine Aufweitung dieser C1–C2-Bindung. Der B1–C1-Bindungsabstand von **8b** ist mit 1.618(3) Å ebenfalls signifikant verkürzt gegenüber dem Addukt **8** (1.693(3) Å). Durch die höhere Elektronendichte am Borzentrum bei **8b** kann der Carboranylsubstituent mehr Elektronendichte auf die B–C-Bindungsachse ziehen (–I-Effekt) und so den Bindungsabstand verkürzen.

Zur weiteren Untersuchung der CO-Einheit wurden ebenfalls IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei konnten Schwingungsbanden bei 1982 cm^{-1} (**8a**) bzw. 1972 cm^{-1} (**8b**) für die C≡O-Streckschwingung gefunden werden, die die Schwächung der C–O-Dreifachbindung gegenüber freiem CO (2142 cm^{-1}) belegen. Das Duryl-CO-Borylen zeigt mit einer Streckschwingung bei 1942 cm^{-1} nochmal eine etwas schwächere CO-Bindung. Dies stimmt jedoch gut mit der dementsprechend etwas kürzeren und stärkeren B1–C3-Bindung im Vergleich zu **8a** und **8b** überein.

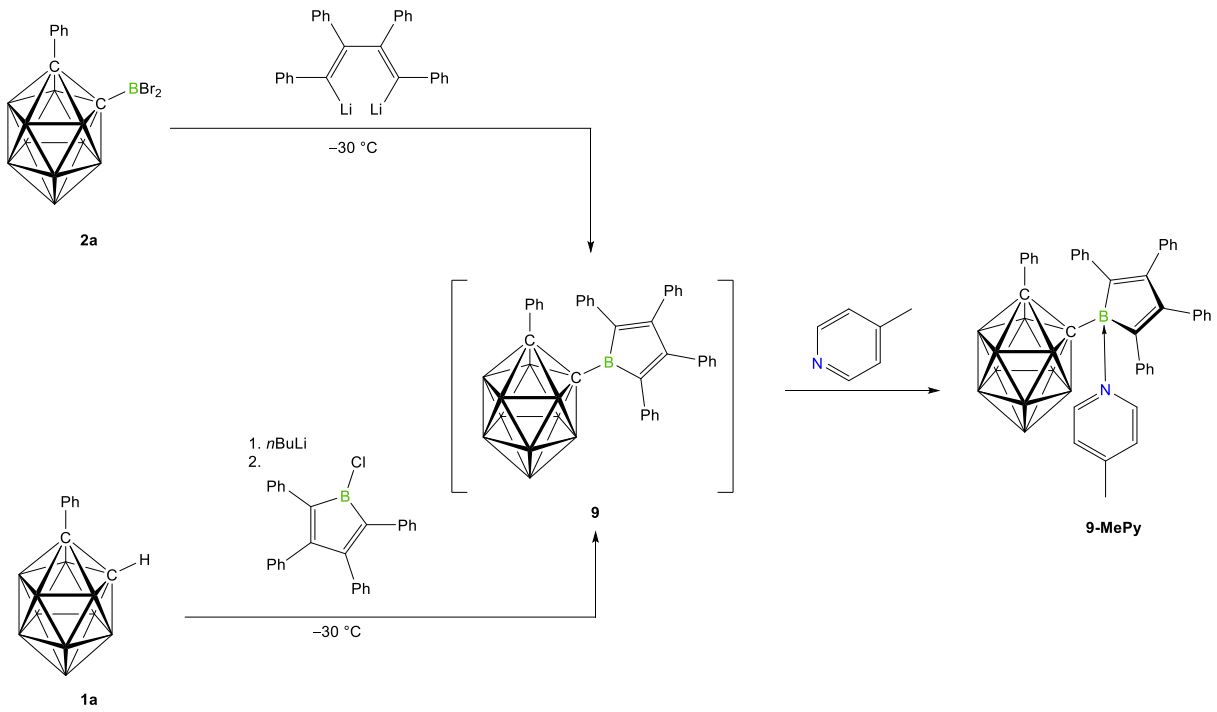
Erste Reaktivitätsversuche der neuen CO-Borylene **8a** und **8b** zeigten nach Bestrahlung der Proben in einer UV-Lampe (λ = 250 nm) primär die bereits zuvor beschriebenen C–H-Aktivierungsprodukte. So scheint direkt nach Abspaltung des Kohlenstoffmonoxids die intramolekulare C–H-Aktivierung als schnelle und bevorzugte Konkurrenzreaktion aufzutreten.

2.2 Synthese und Reaktivität eines Carboranyl-substituierten Tetraphenylborols

2.2.1 Darstellung eines Carboranyl-substituierten Tetraphenylborols

Eine weitere reaktive, borhaltige Verbindungsklasse sind wie zuvor bereits vorgestellt die Borole. Insbesondere das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** wurde in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht.[108] Aber auch Variationen des Substituenten am Boratom, sowie im Rückgrat wurden ermöglicht und nach abweichenden Reaktionsmustern gesucht.

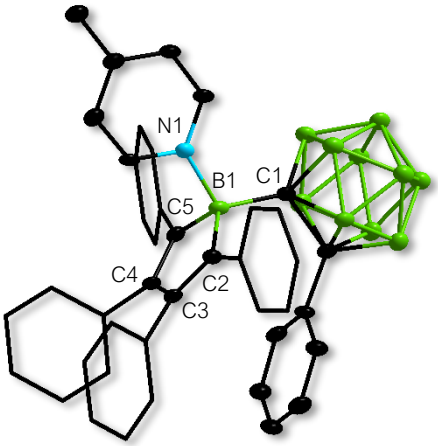
Analog zur Syntheseroute von *Eisch* wurde das 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien mit dem Carboranyldibromboran **2a** in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt.[57] Dabei konnte bei Raumtemperatur eine kurzzeitige Grünfärbung gefolgt von einer Braunfärbung beobachtet werden. Die Reaktion wurde folglich bei −30 °C wiederholt, wobei eine intensive Grünfärbung beobachtet wurde. Diese hielt sich bei −30 °C über mehrere Wochen. Eine leichte Erwärmung hat eine langsame bzw. auf Raumtemperatur eine schnelle Braunfärbung, und somit eine Zersetzung des grünen Produkts zur Folge. Diese Zersetzung des postulierten 1-Carboranyl-2,3,4,5-tetraphenylborol **9** ist insofern bemerkenswert, da andere Borole mit analogem Rückgrat und beispielsweise Phenyl-, Mesityl- oder auch Chlorsubstituent am Boratom keine oder nur eine langsame Zersetzung bei Raumtemperatur zeigen.[108-109] Lediglich das 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol zeigt eine hohe Instabilität, allerdings dauert die vollständige Zersetzung bei Raumtemperatur einige Stunden.[58b] Da eine Isolierung oder Aufreinigung bei −30 °C nicht erfolgreich war, wurde das Carboranylborol **9** direkt mit einer *Lewis*-Base umgesetzt, um die Verbindung zu stabilisieren und eine Charakterisierung zu ermöglichen. (Schema 2.5). Dafür wurde 4-Methylpyridin als *Lewis*-Base gewählt, welche als relativ starke und sterisch wenig anspruchsvolle *Lewis*-Base einzuordnen ist. Nach Zugabe von 4-Methylpyridin konnte eine sofortige Farbänderung von grün zu gelb beobachtet werden. Diese gelbe Reaktionslösung zeigte keine Verfärbung/Zersetzung bei höheren Temperaturen (bis hin zu Raumtemperatur) und das Boroladdukt **9-MePy** konnte nach Aufreinigung in 47%-iger Ausbeute isoliert werden. Die *in situ*-Darstellung des Borols **9** konnte ebenfalls erfolgreich durch Umsetzung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol mit 1-Phenyl-2-Lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran in Toluol durchgeführt werden. Bei der Lösemittelwahl muss beachtet werden, das koordinierende Lösemittel sofort mit dem Borol **9** reagieren würden und dies je nach Stärke der Koordination des Lösemittels auch nicht reversibel ist.



Schema 2.5: *In situ*-Darstellung des Carboranyltetraphenylborols **9** und direkte Umsetzung mit 4-Methylpyridin zum Boroladdukt **9-MePy**.

Im ^{11}B-NMR-Spektrum von **9-MePy** kann ein Singulett bei 0.3 ppm gefunden werden, vergleichbar mit anderen Tetraphenylboroladdukten. Ein Signal für das freie Borol **9** konnte bei Tieftemperatur-NMR-Messungen nicht gefunden werden. Dies wird zusätzlich erschwert, da die breite Borolresonanz durch tiefe Temperaturen zusätzlich verbreitert wird. Angelehnt an das 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborol wäre ein Signal bei ca. 70 ppm zu erwarten.[58b] Massenspektrometrisch (ESI) konnte das freie Borol **9** mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis *m/z* = 586.38 (ber.: *m/z* = 586.38) nachgewiesen werden.

Von **9-MePy** konnten aus einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung bei −30 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 2.7).



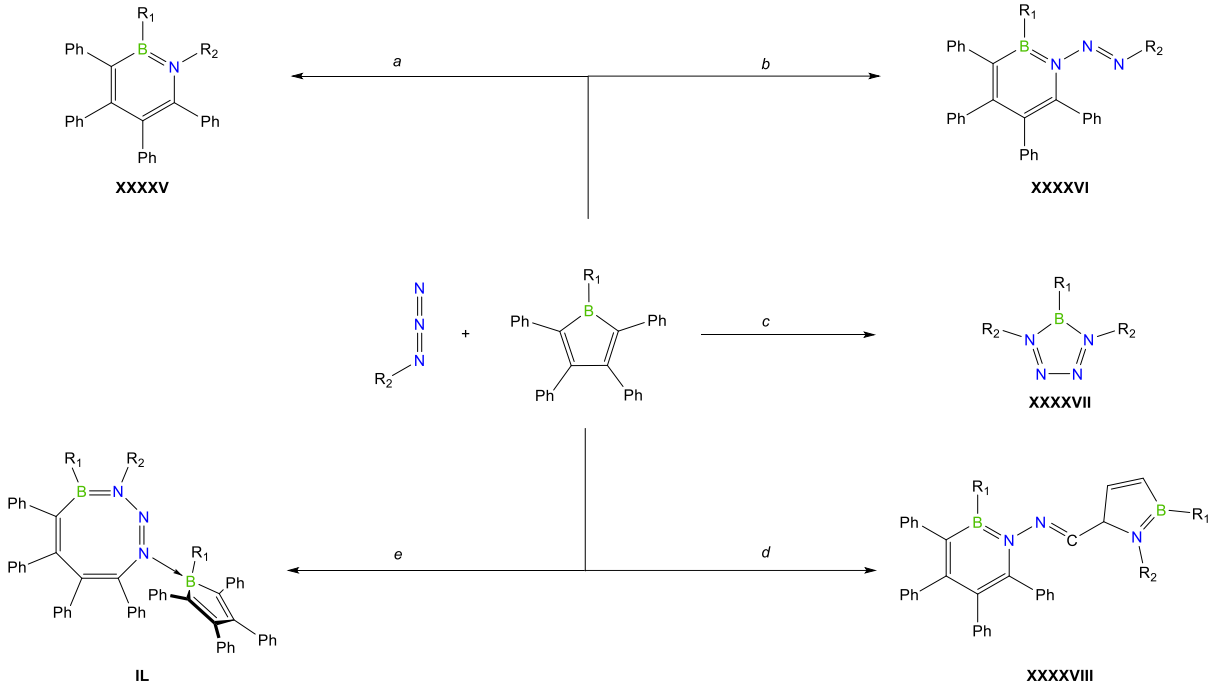
9-MePy

Abb. 2.7: Molekülstruktur des Boroladdukts **9-MePy** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, Ellipsoide einiger Phenylringe, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **9-MePy**: B1–C1 1.676(5), B1–C2 1.629(5), C3–C4 1.363(5), C4–C5 1.488(5), B1–N1 1.661(4), C2–B1–C3 117.4(5).

Im Festkörper sind die vier Phenylringe des Butadienrückgrates propellerartig um das Ringsystem angeordnet. Das zentrale Boratom ist durch den Wechsel auf vier Koordinationspartner sp^3-hybridisiert. Ein weiteres Indiz für die Aufhebung des antiaromatischen Charakters sind die alternierenden Bindungslängen im Butadienrückgrat mit Doppelbindungen zwischen C2–C3 (1.363(5) Å) und C4–C5 (1.358(4) Å), sowie einer Einfachbindung zwischen C3–C4 (1.488(5) Å). Der BC_4-Ring ist somit eher als Dien zu betrachten. Diese Beobachtungen decken sich mit anderen Tetraphenylboroladdukten.[58c, 108, 110]

2.2.2 Reaktivität des Carboranyl-substituierten Tetraphenylborols

Neben der Stabilisierung von Borolen durch *Lewis*-Basen sind wie anfangs bereits beschrieben auch Reaktivitäten mit (polaren) Mehrfachbindungssystemen hinreichend bekannt.[90a] Zu dieser Verbindungsklasse gehören auch Azide, deren Reaktivität gegenüber Borolen bereits gut untersucht und sehr vielseitig ist. Je nach Variation der Substituenten am Azid oder der eingesetzten Borole konnten unterschiedliche Reaktivitätsmuster beobachtet werden (Schema 2.6).[111]

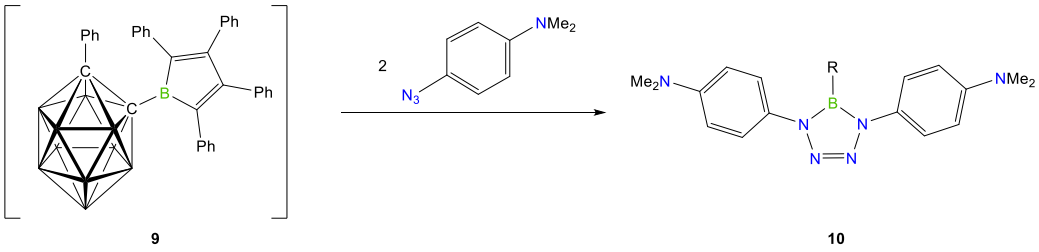


Schema 2.6: Bekannte Reaktivitätsmuster für die Umsetzung von Aziden mit Tetraphenylborolen: *a)* R_1 = Ph, R_2 = TMS; *b)* R_1 = Ph, R_2 = 2,6-Dibrom-4-methylphenyl ; *c)* R_1 = Ph , R_2 = 2,6-Dibrom-4-isopropylphenyl; *d)* R_1 = Mes, R_2 = 2,6-Dibrom-4-methylphenyl; *e)* R_1 = Ph, R_2 = TMS.

Allen Umsetzungen gemein ist die Insertion des Substrats in den Fünfring des antiaromatischen Borols. Die am häufigsten beobachtete Variante ist die Darstellung eines 1,2-Azaborins wie Verbindung **XXXXV** (a). Beispielsweise nach Koordination des Trimethylsilylazids an das elektrophile Boratom erfolgt die Bildung eines bicyclischen Übergangszustands, der sich unter N_2-Abspaltung zum 1,2-Azaborinin umlagert. Das Azoazaborinin **XXXXVI** (b) entsteht durch Insertion des *γ*-Stickstoffes in die endocyclische B–C-Bindung ohne Stickstofffreisetzung. Das Tetrazaborol **XXXXVII** (c) wird durch Umsetzung zweier Azideinheiten und unter Abspaltung des Tetraphenylrückgrates als Diazinderivat dargestellt. In umgekehrter Stöchiometrie dazu ist es auch möglich, das Imino-1,2-azaborinin **XXXXVIII** (d) zu synthetisieren. Ausgehend von dem für **XXXXV** angesprochenen bicyclischen Übergangszustand ist auch eine Insertion aller drei Stickstoffatome des Azides in den Fünfring ohne N_2-Abspaltung möglich, wobei im Gegensatz zu **XXXXVI** das *α*-Stickstoff benachbart zum Boratom ist. Das *γ*-Stickstoff fungiert mit seinem freien Elektronenpaar als *Lewis*-Base und koordiniert an eine weitere Boroleinheit (**IL**/e).

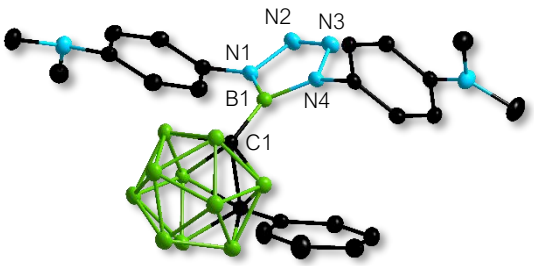
Das *in situ* dargestellte Carboranyl(tetraphenyl)borol **9** wurde bei −30 °C mit einem Äquivalent (*para*-Dimethylaminophenyl)azid umgesetzt. Die Reaktionslösung zeigte eine sofortige Rotfärbung, jedoch keine sichtbare Gasentwicklung, die eine N_2-Freisetzung vermuten ließe. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes war bei Raumtemperatur möglich und es konnte ein roter Feststoff isoliert werden, dessen ^{11}B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 21.0 ppm zeigt. Bei einer vergleichbaren Reaktion von *Felix Lindl* konnte bei der Umsetzung des

Ferrocenyl(tetraphenyl)borols mit zwei Äquivalenten 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid das entsprechende Ferrocenyltetrazaborol **L** isoliert werden mit einer ^{11}B-NMR-Resonanz bei 26.8 ppm.[112] Basierend auf diesem potentiellen Reaktionsprodukt wurde die vorherige Umsetzung mit angepasster Stöchiometrie von 1:2 Borol:Azid wiederholt (Abb. 2.14). Der Reaktionsverlauf zeigte keine nennenswerte Veränderung außer einer intensiveren Rotfärbung der Reaktionslösung. Leider konnte wie zuvor das Produkt nicht sauber und frei von Nebenprodukten/Zersetzungsprodukten isoliert werden, weshalb eine genauere Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten nicht möglich ist. Massenspektrometrisch (LIFDI) konnte jedoch das Carboranyltetrazaborol **10** (gef.: *m/z* = 526.4011; ber.: *m/z* = 526.4019) als eines der Reaktionsprodukte bestätigt werden.



Schema 2.7 *In situ*-Darstellung des Carboranyl(tetraphenyl)borols **9** und direkte Umsetzung mit (4-Dimethylaminophenyl)azid zum Tetrazaborol **10**.

Der Strukturnachweis gelang durch die Röntgenstrukturanalyse. Geeignete Einkristalle von **10** konnten durch Eindampfen aus einer gesättigten Toluollösung des verunreinigten Produktgemisches erhalten werden (Abb. 2.8). Hierbei konnte zusätzlich die Kristallisation von Nebenprodukten, wie dem 1,2,3,4-Tetraphenylbuta-1,3-dien beobachtet werden.



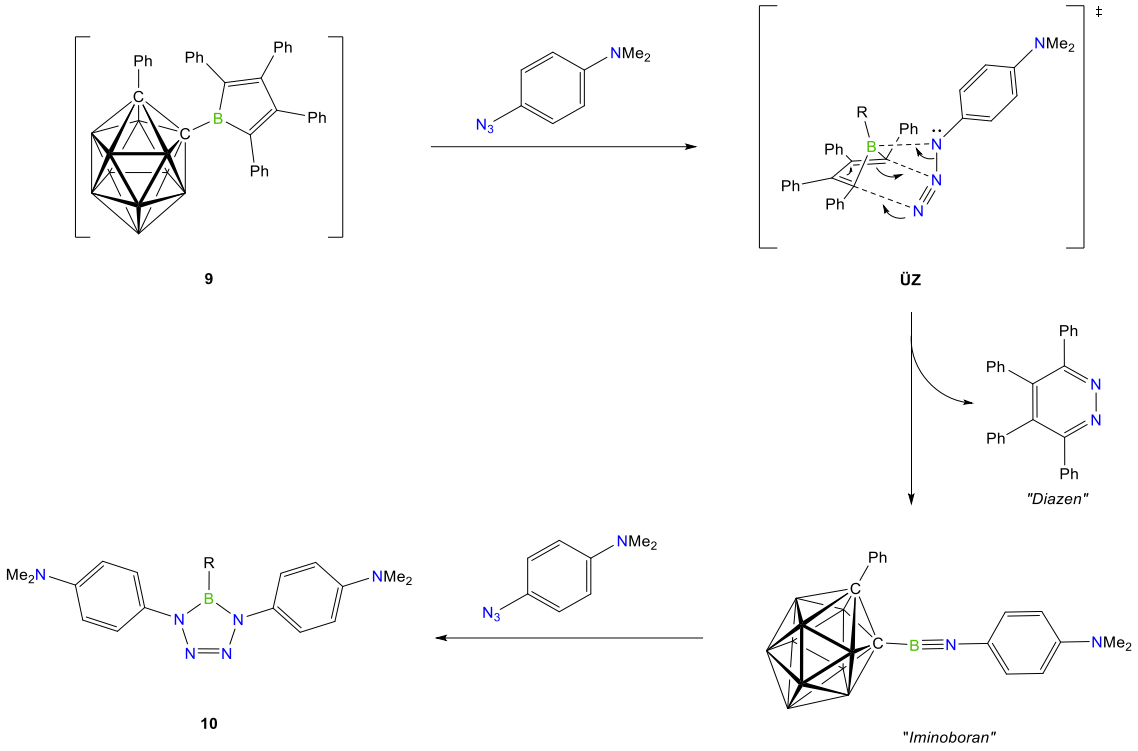
10

Abb. 2.8: Molekülstruktur des Tetrazaborols **10** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **10**: B1–C1 1.584(16), B1–N1 1.422(16), B1–N4 1.422 (16), N1–N2 1.384 (14), N2–N3 1.272(15), N3–N4 1.387(14), N1–B1–N4 101.9(10).

Das Tetrazaborol weist alternierende Bindungslängen in seinem Rückgrat auf, mit einer Doppelbindung für N2–N3 (1.272(15) Å) und Einfachbindungen für N1–N2/N3–N4 (1.384(14) Å/1.387(14) Å). Die Bindungslängen stimmen gut mit denen des Ferrocenyltetrazaborols **L** überein, welches Bindungslängen von 1.387(3) Å für N1–N2 und

1.271(4) Å für N2–N3 aufweist. Die Phenylsubstituenten des Tetrazarückgrates stehen senkrecht zur Ringebene, wodurch auch über diese keine Delokalisation der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen erfolgt. Die Dimethylaminogruppen liegen wegen ihres +M-Effekts dagegen nahezu perfekt in der Ebene des Phenylsubstituenten.

Die Synthese von Tetrazaborolen durch eine [3+2]-Cycloaddition zwischen einem Iminoboran und einem Azid wurde bereits von *Paetzold* beobachtet.[113] Für die Darstellung ausgehend von einem Tetraphenylborol wurde 2018 von *Michael Meier* ein Reaktionsmechanismus postuliert, nachdem es ihm gelang, bei Reaktion eines verbrückten Bisborols mit (Pentafluorphenyl)azid, das Tetraphenyldiazen als Nebenprodukt zu isolieren (Schema 2.8).[114]



Schema 2.8: Postulierter Reaktionsmechanismus nach *Meier* für die Bildung des Carboranyltetrazaborols **10** (R = 1-Phenyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran).

Ausgehend vom *in situ* dargestellten Borol **9** erfolgte eine Anlagerung des (*para*-Dimethylaminophenyl)azids zu einem sechsgliedrigen Übergangszustand des Butadienrückgrates mit den *β*- sowie *γ*-Stickstoff des Azides, während das *α*-Stickstoff in Wechselwirkung mit dem Boratom des Borols tritt, welches als Brückenkopfatom in diesem Übergangszustand angeordnet ist. Aus diesem Übergangszustand (**ÜZ**) resultiert durch Umlagerung der Bindungen die Bildung des Diazens, sowie *in situ* die Ausbildung des entsprechenden Iminoborans. Das Iminoboran reagiert mit einem weiteren Äquivalent Azid in einer [3+2]-Cycloaddition zum Tetrazaborol **10**. Bei einer Stöchiometrie von 1:1 konnte kein Iminoboran beobachtet werden, jedoch ist diese

Verbindungsklasse auch äußerst reaktiv, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der zweite Reaktionsschritt sehr schnell und bevorzugt abläuft.[115]

Bei weiteren Reaktivitätsuntersuchungen konnte bei −30 °C keine Reaktion und bei höheren Temperaturen lediglich eine Zersetzung des *in situ*-dargestellten Borols **9** beobachtet werden. In diesem Zuge wurde versucht, **9** mit Alkinen (z.B. Dimethylacetylen, Diphenylacetylen), elementaren Schwefel (S_8/ mit und ohne UV-Bestrahlung), Acetonitril, *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) und Kohlenstoffmonoxid umzusetzen.

2.3 Synthese und Reaktivität eines Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens

Nachdem das Tetraphenylborol **9** eine geringe Stabilität aufweist und eine Variation des Butadienrückgrates in den meisten Fällen ebenfalls destabilisierend wirkt, sei es auf Grund elektronischer oder sterischer Einflüsse,[108] rückten die verwandten 9-Borafluorene in den Fokus (Abb. 2.9).

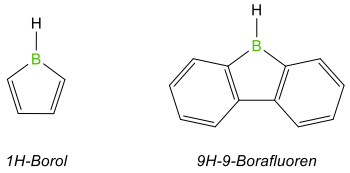
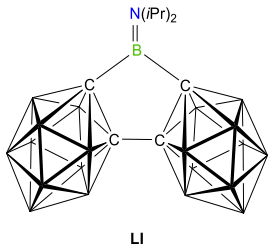


Abb. 2.9: Monocyclisches *1H*-Borol (rechts) und benzanelliertes *9H*-9-Borafluoren (links).

Durch ihr benzanelliertes Rückgrat besitzen sie einen geringeren antiaromatischen Charakter und sind in der Regel stabiler als Borolderivate mit Butadienrückgrat.[90] Übertragen auf ein potenzielles Carboranyl-substituiertes 9-Borafluoren war das Ziel, ein weniger temperaturempfindliches Borol darzustellen und somit umfassendere Reaktivitätsstudien zu ermöglichen.

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften

Derartig substituierte 9-Borafluorene sind analog zu den monocyclischen Borolen bisher nicht bekannt. Der Gruppe um *Martin* gelang ein ähnliches carboranylhaltiges Strukturmotiv mit dem ersten 1,1'-Bis(carboranyl)boran **LI**, welches im Gegensatz zu den 9-Borafluorenen ein dreidimensionales Rückgrat aufweist (Abb. 2.10).[116] Ob die Reaktivität von **LI** der 9-Borafluorene bzw. Borolen allgemein ähnelt, wurde jedoch bisher nicht untersucht. Die C–C-Bindungslängen von **LI** im Rückgrat sind mit 1.649(3) Å als Einfachbindung einzuordnen und somit deutlich länger als die üblicher Borole und 9-Borafluorene, weshalb von einem eher geringen antiaromatischen Charakter ausgegangen werden kann.[90a]

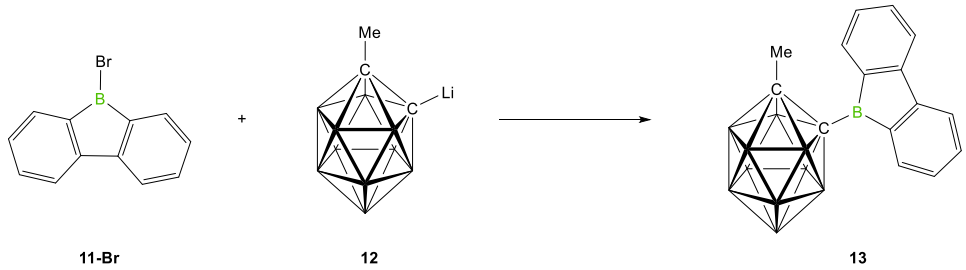


LI

Abb. 2.10: Das 1,1'-Bis(carboranyl)boran **LI**, ein dreidimensionales 9-Borafluoren-Derivat.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines 9-Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens wurde das von *Rivard* synthetisierte 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** gewählt und analog zu dessen

beschriebener Methode synthetisiert.[65] Lediglich das 2,2'-Dilithiobiphenyl wurde zwischenzeitlich isoliert und aufgereinigt, bevor es weiter mit BBr_3 umgesetzt wurde. Borafluoren **11-Br** wurde daraufhin mit 1-Methyl-2-Lithium-dicarba-*closo*-1,2-dodecaboran **12** in einer Salzeliminierungsreaktion zum 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** umgesetzt (Schema 2.9).[65, 117] Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur mit genauer Stöchiometrie und zeigt mit Beginn der Zugabe von **12** zu einer Toluollösung aus **11-Br** eine intensive Orange-Färbung. Die Reaktion ist mit beendeter Zugabe von **12** vollständig und Borafluoren **13** kann in guten Ausbeuten (bis zu 79%) als orangefarbiger Feststoff isoliert werden.



Schema 2.9: Darstellung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13**.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum von **13** zeigt eine breite Resonanz bei 65.9 ppm für das zentrale Boratom im Borolring. Diese Resonanz ist identisch mit der chemischen Verschiebung für das Bromderivat **11-Br** und deutet auf einen vergleichbaren elektronenziehenden Charakter des Carboranylsubstituenten hin. Das 9–Chlor-9-borafluoren **XXXVII** liegt mit einer chemischen Verschiebung von 63.6 ppm ebenfalls in einem ähnlichen Bereich. Auch das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt wie bei **11-Br** vier Resonanzen mit jeweils einem Integral von zwei bei 7.65, 6.86, 6.78 und 6.68 ppm für das Borolrückgrat, da eine Spiegelebene durch das 9-Borafluoren gelegt werden kann.

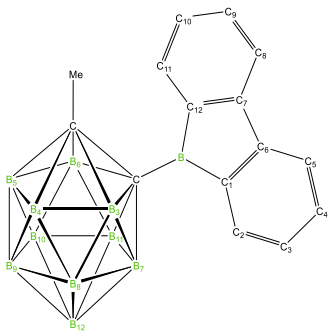
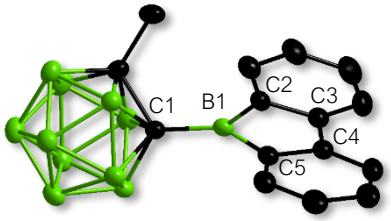


Abb. 2.11: Schematische Nomenklatur des 9-Borafluorens **13** bezüglich der NMR-Daten.

Das Gleiche gilt auch für das ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum, welches sechs Resonanzen im Bereich von 154.9 bis 120.1 ppm für das Rückgrat zeigt. Die Carboranylkohlenstoffatome sind bei 76.4 ppm für das $C_{Cluster}$–CH_3 und für das $C_{Cluster}$–B bei 71.5 ppm zu beobachten, wobei beide Resonanzen aufgrund der vielen Borsubstituenten deutlich weniger intensiv sind (Abb. 2.11). Insbesondere die

Resonanz für das $C_{Cluster}$–B ist deutlich verbreitert verglichen mit dem Signal für das $C_{Cluster}$–CH_3. Das Methylkohlenstoffatom ($C_{Cluster}$–CH_3) wird bei einer Verschiebung von 25.1 ppm detektiert.

Zudem wurden von Verbindung **13** durch langsames Eindampfen einer benzolischen Lösung geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 2.12).



13

Abb. 2.12: Molekülstruktur des 9-Borafluorens **13** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13**: B1–C1 1.595(3), B1–C2 1.567(3), B1–C5 1.574(3), C2–C3 1.417(3), C3–C4 1.487(3), C4–C5 1.423(3), C2–B1–C5 105.2(18).

Wie bereits für das Boroladdukt **9-MePy** beobachtet, besitzt auch das 9-Borafluoren **13** alternierende Bindungsabstände im BC_4-Ring. Die B1–C2- bzw. B1–C5-Bindungen entsprechen mit Bindungslängen von 1.567(3) Å bzw. 1.574(3) Å Einfachbindungen, die C2–C3- sowie C4–C5-Bindungsabstände befinden sind mit 1.417(3) Å bzw. 1.423(3) Å je im Bereich einer Doppelbindung. Für das 9-Chlor-9-Borafluoren **XXXVII** konnten von *Bettinger* sehr ähnliche Bindungsabstände ermittelt werden, mit Bindungslängen von 1.547(4) Å für die B1–C2-Bindung, sowie 1.409(3) Å für die C2–C3-Doppelbindung.[64b]

Verbindung **13** wurde auch photophysikalisch untersucht. In diesem Zuge wurden Absorptionsspektren von **13** in Toluol aufgenommen, welche eine schnelle Zersetzung in photophysikalischen Konzentrationen trotz trockenem und entgastem Toluol zeigten. Deshalb konnten keine Extinktionskoeffizienten, Lebenszeiten oder Quantenausbeuten in Lösung bestimmt werden. **13** zeigt Absorptionsbanden bei 347, 362 und 400 nm, wobei letztere breite Bande einem schwachen erlaubten niedrigsten Übergang zuzuordnen ist, welcher für andere Borolsysteme in diesem Bereich bekannt ist (Abb. 2.13).[118]

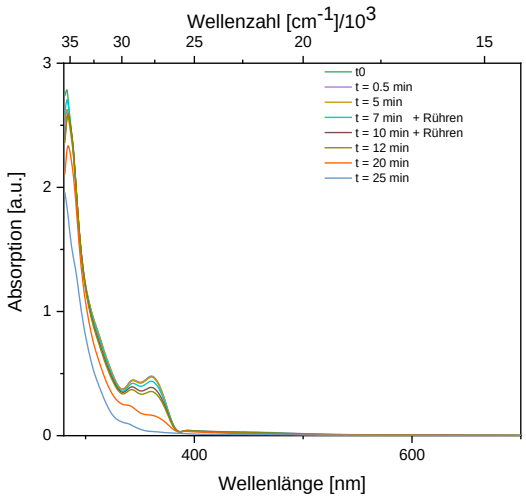


Abb. 2.13: Absorptionsspektra von 9-Borafluoren **13** über den Zeitraum von 25 Minuten in Toluol.

Aufgrund der beschriebenen Zersetzung von **13** sind Absorption und Anregung nicht vergleichbar (Abb. 2.14, links). Außerdem kann bei $\lambda_{em,\,max}$ = 530 nm eine breite, strukturlose Emission beobachtet werden, welche im selben Bereich wie die von trifluormethylierten Aryl-substituierten 9-Borafluorenen der Gruppe um *Marder* liegt ($\lambda_{em,\,max}$ = 510-521 nm, Abb. 2.14, links).

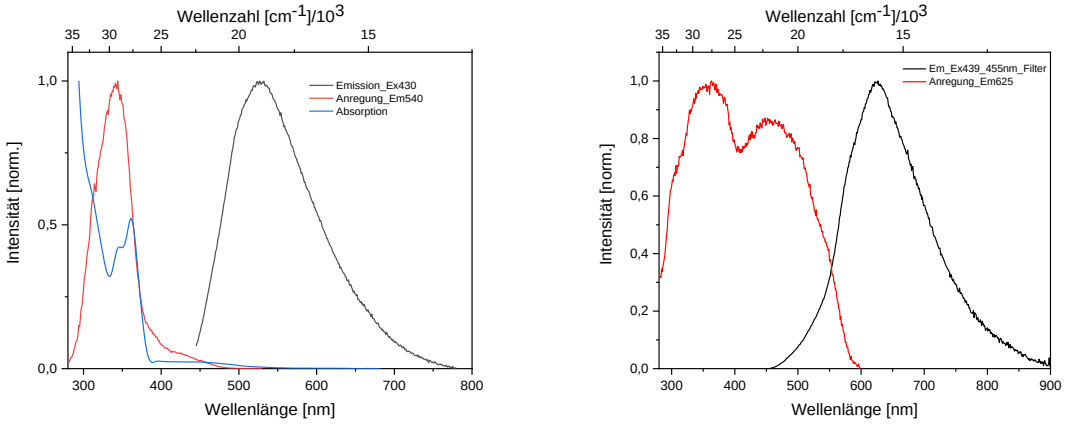


Abb. 2.14: Links) Absorptions- (blau), Anregungs- (rot) und Emissionspektrum (schwarz) von **13** in Toluol. Rechts) Anregungs-(rot) und Emissionsspektrum (schwarz) von **13** im Festkörper.

Um eine Zersetzung in Lösung zu vermeiden, wurde die Anregungs- und Emissionspektren auch im Festkörper aufgenommen, wobei beide Spektren eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den Lösungsspektren erfahren. Da im Festkörper keine Zersetzung beobachtet wurde, konnten mehrere Fluoreszenz-Lebenszeiten bestimmt werden (τ = 4, 17 und 144 ns, Tab. 2.1). Wobei letztere mit 54% den größten Anteil ausmacht und im Bereich der von *Rupar* beschriebenen 9-Borafluorene mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten (τ = 116-150 ns) liegt.[119] Die von *Marder* beschriebenen trifluormethylierten 9-Borafluorene zeigen dagegen noch längere Lebenszeiten (τ = 151-249 ns).[118a]

Tab. 2.1.: Photophysikalische Daten von Verbindung **13**.

Verbindung	Lösemittel	$\lambda_{abs/exc}$ [nm]	λ_{em} [nm]	τ [ns] (rel%)
13	Toluol	400 362 347	530	-
13	Festkörper	460	625	3.5 (8%) 17.4 (38%) 144.3 (54%)

Zur Untersuchung des Einflusses des Carboranylsubstituenten wurden cyclovoltammetrische Messungen der 9-Borafluorene **11-Br**, **13** und **11-Ph** (= **XXXX:** 9-Phenyl-9-borafluoren) durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm von **13** (Abb. 2.15) in CH_2Cl_2 als Lösemittel zeigt eine irreversible Reduktionswelle bei E_{pc} = −1.63 V (Vs. $Cp_2Fe^{0/+}$), wahrscheinlich für die Bildung des Borol-zentrierten Radikalanions durch eine ein-Elektronen-Reduktion.[120] Diese erste Reduktion erfolgt somit leichter als für das 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** (E_{pc} = −2.21 V, Beginn bei −1.84 V) und das 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** (E_{pc} = −1.87 V). Das Borafluoren **13** weist somit das größte Elektronendefizit bzw. die höchste Elektrophilie am zentralen Boratom auf.

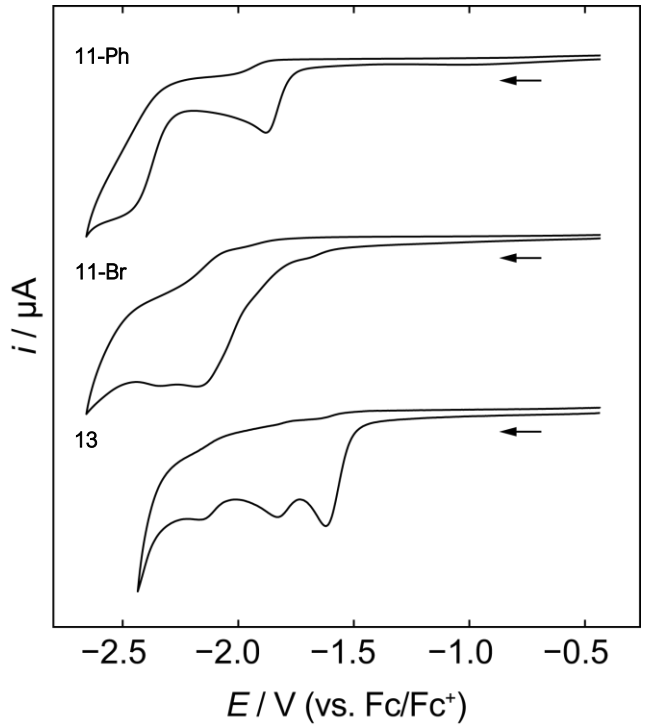


Abb. 2.15: Cyclovoltammogramme von 9-Phenyl-9-borafluoren (**11-Ph**, oben), 9-Brom-9-borafluoren (**11-Br**, Mitte) und **13** (unten) in CH_2Cl_2/0.1 M [nBu$_4$N][PF_6] gemessen bei 250 mV s^{-1}. Formale Potentiale: **11-Ph**: E_{pc1} = −1.87 V, E_{pc2} = −2.44 V; **11-Br**: E_{pc1} = −2.21 V (breit, Beginn bei −1.84 V), E_{pc2} = −2.33 V, **13**: E_{pc1} = −1.63 V, E_{pc2} = −1.83 V, E_{pc3} = −2.17 V (vs. Fc/Fc^+).

1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran zeigt keine Reduktionswelle unter den gleichen Bedingungen und lässt vermuten, dass das Reduktionpotential noch stärker negativ als ca. −2.5 V vs. Fc/Fc^+ ist (Grenze für Dichlormethan als Lösemittel) und in den oben gezeigten Messungen zu vernachlässigen ist.

Gasphasenberechnungen (M062X/6-31G**[121]) der Grenzorbitale stimmen mit den elektrochemischen Daten überein. So besitzt das 9-Borafluoren **13** das niedrigst liegende LUMO (**13** (−2.06 eV) > **11-Br** (−1.57 eV) > **11-Ph** (−1.39 eV)). Eine Besetzung dieses bindenden LUMO's geht dementsprechend mit einer vergleichsweise stärkeren Stabilisierung von **13** einher. Wie in Abbildung 2.16 zu sehen, ist das LUMO aller drei 9-Borafluorene primär am zentralen Boratom, welches als reaktives Zentrum dieser 9-Borafluorene fungiert, sowie dem zugehörigen Fünfring lokalisiert. Ausgiebige Reaktivitätsstudien von **11-Br**, **11-Ph** sowie anderer 9-Borafluoren-Derivate sind damit konsistent.[90b]

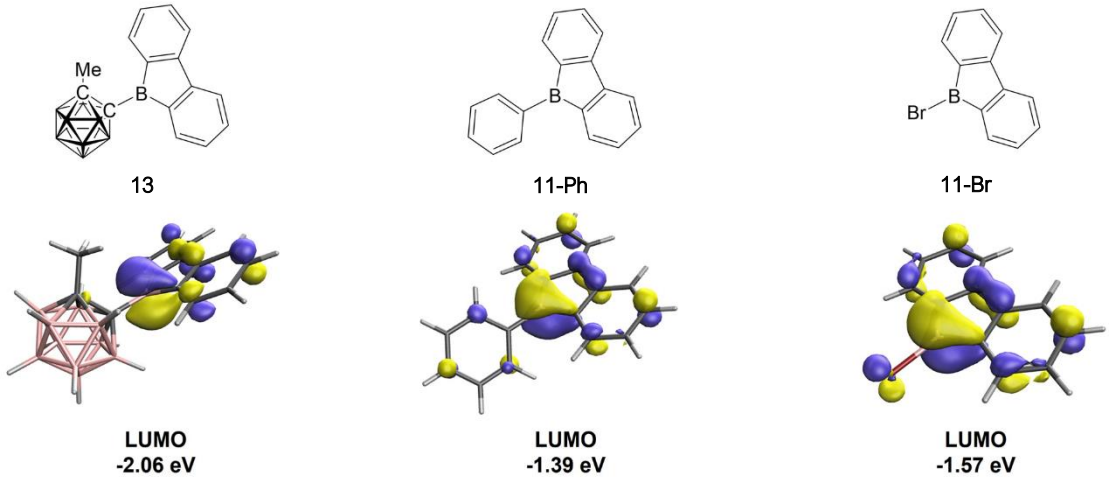


Abb. 2.16: Berechnete LUMO-Grenzorbitale von **13** (links), **11-Ph** (Mitte) und **11-Br** (rechts) auf M062X/6-31G**-Niveau.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der 9-Borafluorene bzw. allgemein von dreifach koordinierten Boratomen ist die *Lewis*-Acidität. Das Boratom besitzt formal ein Elektronensextett, sofern keiner der Substituenten einen +M-Effekt aufweist, wie beispielsweise Stickstoffsubstituenten. Das leere p_z-Orbital am Bor besitzt daher eine relativ hohe Elektronenaffinität, welche jedoch stark von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Substituenten abhängt. Eine Möglichkeit zur Einordnung der *Lewis*-Acidität ist die *Gutmann-Beckett*-Methode.[122] In dieser Methode wird die zu untersuchende *Lewis*-Säure mit Triethylphosphoniumoxid ($OPEt_3$) zum entsprechenden *Lewis*-Säure-Base-Addukt umgesetzt. Basierend auf der chemischen Verschiebung von $OPEt_3$ im ^{31}P-NMR-Spektrum kann die Akzeptornummer (AN) berechnet werden.

$$AN\ (OPEt_3) = (\delta(^{31}P\text{-}NMR)_{Probe}\ ppm - 41.0) \times 2.21$$

Die Akzeptornummer kann Werte zwischen 0 und 100 annehmen, wobei *n*-Hexan mit AN = 0 und Antimonpentachlorid mit AN = 100 als Fixpunkte dieser Skala dienen.[123] Um auch das HSAB-Konzept („Hard and Soft Acids and Bases“ bzw. *Pearson*-Konzept) zu berücksichtigen, wurde die *Gutmann-Beckett*-Methode 2020 von *Lichtenberg* um die weicheren *Lewis*-Basen $SPMe_3$ und $SePMe_3$ erweitert.[124] Auch mit diesen *Lewis*-Basen werden die entsprechenden Addukte gebildet und anhand der ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen die AN bestimmt.

$$AN\ (SPMe_3) = (\delta(^{31}P\text{-}NMR)_{Probe}\ ppm - 29.2) \times 6.41$$

$$AN\ (SePMe_3) = (\delta(^{31}P\text{-}NMR)_{Probe}\ ppm - 7.8) \times 5.71$$

In diesem Fall sind als Fixpunkte $EPMe_3$ in Dichlormethan mit AN = 0 und das *Lewis*-Addukt aus $EPMe_3$ und GaI_3 in Dichlormethan mit AN = 100 definiert (E = S, Se). Das 9-Borafluoren **13** wurde zur Bestimmung seiner *Lewis*-Acidität mit den drei genannten *Lewis*-Basen umgesetzt und in Bezug auf seine ^{31}P-NMR-Verschiebung untersucht. Zum Vergleich wurden das Bromderivat **11-Br** sowie das 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** ebenfalls dahingehend untersucht (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Untersuchung der *Lewis*-Acidität der 9-Borafluorene **11-Br**, **13** und **11-Ph** gemäß der *Gutmann-Beckett*-Methode.

Verbindung	LB	LM	^{31}P-NMR (ppm)	Δ^{31}P-NMR (ppm)	AN
11-Br	$OPEt_3$	CD_2Cl_2	78.9	37.9	83.8
11-Br	$SPMe_3$	CD_2Cl_2	35.6	6.4	35.6
11-Br	$SePMe_3$	CD_2Cl_2	14.4	6.6	37.7
13	$OPEt_3$	CD_2Cl_2	78.8	37.8	83.5
13	$SPMe_3$	CD_2Cl_2	36.0	6.8	43.6
13	$SePMe_3$	CD_2Cl_2	12.1	4.3	24.6
11-Ph	$OPEt_3$	CD_2Cl_2	76.4	35.4	78.2
11-Ph	$SPMe_3$	CD_2Cl_2	31.4	2.2	14.1
11-Ph	$SePMe_3$	CD_2Cl_2	10.4	2.6	14.8

Passend zu der identischen Verschiebung im ^{11}B-NMR-Spektrum von **11-Br** und **13** sind auch die ANs mit 83.8 (**11-Br**) bzw. 83.5 (**13**) für $OPEt_3$ nahezu gleich. Das Phenylderivat **11-Ph** weist dagegen für $OPEt_3$ eine AN von 78.2 auf und ist somit gemäß der ursprünglichen *Gutmann-Beckett*-Methode die schwächste *Lewis*-Säure.

Für das weichere $SPMe_3$ bleibt die Tendenz ähnlich, Borafluoren **21** hat mit 43.6 eine leicht höhere AN gegenüber Verbindung **11-Br** mit 35.6. Verbindung **11-Ph** hingegen befindet sich mit einer AN von 14.1 bereits in einem deutlich niedrigeren Bereich. Die mit $SePMe_3$ bestimmte AN für **11-Br**

bleibt mit 37.7 auf etwa dem gleichen Level, während das Carboranylderivat **13** im Vergleich eine deutlich geringere *Lewis*-Acidität mit einer AN von 24.6 aufweist. Für das 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** bleibt die AN auf ähnlich niedrigem Niveau (AN = 14.8) analog zu dem vorgenannten $SPMe_3$-Addukt. Insgesamt lässt sich dem 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** eine ähnlich hohe *Lewis*-Acidität zuordnen wie dem Bromderivat **11-Br** insbesondere bei härteren *Lewis*-Basen wie dem $OPEt_3$ bzw. dem $SPMe_3$. Das Phenylderivat **11-Ph** dagegen zeigt in allen drei Varianten die niedrigste *Lewis*-Acidität. Somit sind die untersuchten 9-Borafluorene nach dem HSAB-Prinzip den härteren *Lewis*-Säuren zuzuordnen, da sie mit dem ebenfalls harten Donoren wie $OPEt_3$ die stärkste Wechselwirkung zeigen.

Die *Gutmann-Beckett*-Methode wurde in der Literatur auch bereits für einige 9–Borafluorene angewendet.[87b, 120, 125] Jedoch ist diese in der ursprünglichen Form nicht auf ein Lösemittel festgelegt, weshalb die AN-Werte (Tab. 2.3) nicht direkt vergleichbar sind mit den in Tab. 2.1 bestimmten. Dennoch zeigen die ANs der Verbindungen **11-Br** und **11-Ph**, sowie des 9-Triflat-9-Borafluorens **XXXVII$_{OTf}$** in $CDCl_3$ als Lösemittel die hohe *Lewis*-Acidität der 9-Borafluorene gegenüber harten *Lewis*-Basen.[87b]

Tab. 2.3 Untersuchung der *Lewis*-Acidität der 9-Borafluorene **11-Br**, **XXXVII** und **XXXVII$_{OTf}$** gemäß der *Gutmann-Beckett*-Methode in $CDCl_3$.[120]

Verbindung	LB	LM	^{31}P-NMR (ppm)	Δ^{31}P-NMR (ppm)	AN
11-Br	$OPEt_3$	$CDCl_3$	83.2	42.2	93.5
XXXVII	$OPEt_3$	$CDCl_3$	81.5	40.5	89.7
XXXVII$_{OTf}$	$OPEt_3$	$CDCl_3$	82.3	41.3	91.5

Untersuchungen der *Lewis*-Acidität von 9-Borafluorenen gegenüber den weicheren *Lewis*-Basen $SPMe_3$ und $SePMe_3$ wurden dagegen bisher nicht veröffentlicht.

Die Fluoridionenaffinität (FIA) dagegen zeigt, dass der sterische Anspruch des Carboranylsubstituenten zu beachten ist und deswegen die mittels der *Gutmann-Beckett*-Methode bestimmten Werte von den FIA's bezüglich des allgemeinen Trends abweichen (M062X/6-31G**[121]).[126] Das 9-Borafluoren **13** zeigt die höchste Fluoridionenaffinität (−46.0 kcal/mol) und ist demnach eine stärkere *Lewis*-Säure gegenüber Fluoridionen als **11-Br** (−31.8 kcal/mol) oder **11-Ph** (−22.2 kcal/mol).

Im Zuge dessen wurden ebenso die NICS-Werte (engl. nucleus-independent chemical shift) dieser drei Verbindungen untersucht.[127] Der Vergleich mit **11-Br** ($NICS(1)_{ZZ}$ = 6.04 ppm) und **11-Ph** ($NICS(1)_{ZZ}$ = 6.02 ppm) zeigt, dass das Borolsystem in **13** ($NICS(1)_{ZZ}$ = 7.17 ppm) eine höhere

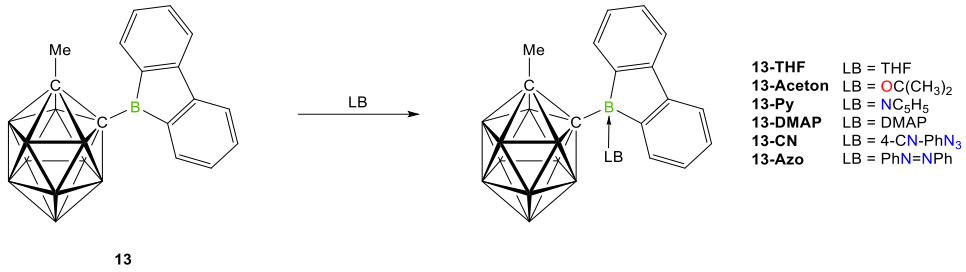
Antiaromatizität besitzt.[128] Die Bestimmung der Ladungsverteilung mittels NPA (engl. Natural Population Analysis) zeigt ebenso die positivste Ladung am Borol-Boratom für das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** (+0.996 vs. +0.890(**11-Ph**) und +0.651(**11-Br**)).

All diese Untersuchungen deuten auf eine erhöhte Reaktivität des zentralen Boratoms bzw. des Borolsystems **13** im Vergleich zu bisherigen Vertretern seiner Klasse hin.

2.3.2 Reaktivität gegenüber *Lewis*-Basen

2.3.2.1 Bildung irreversibler Lewis-Basen-Addukte

Das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** besitzt, wie zuvor durch die *Gutmann-Beckett*-Methode gezeigt, eine hohe *Lewis*-Acidität gegenüber harten *Lewis*-Basen. Im Zuge dessen wurde **21** mit den *Lewis*-Basen THF (**13-THF**),[73] Aceton (**13-Aceton**), Pyridin (**13-Py**),[74] 4-Methylpyridin (DMAP) (**13-DMAP**), (4-Cyanophenyl)azid (**13-CN**) und Azobenzol (**13-Azo**) umgesetzt (Schema 2.10). Durch die Ausbildung einer dativen Bindung zwischen dem Boratom des 9-Borafluoren und der *Lewis*-Base besitzt das Boratom des Borols somit formal ein Elektronenoktett.



Schema 2.10: Darstellung der 9-Carboranyl-9-borafluoren-Addukte.

Die Umsetzungen erfolgten jeweils in Toluol bei Raumtemperatur und die sofortige Adduktbildung konnte durch den Farbwechsel der Reaktionslösung von orange zu gelb nach vollständiger Zugabe der *Lewis*-Base, sowie NMR-spektroskopisch (nach 10 min) beobachtet werden. Alle Addukte konnten in guten Ausbeuten isoliert werden (**13-THF**: 87%, **13-Aceton**: 66%, **13-Py**: 81%, **13-DMAP**: 95%, **13-CN**: 60%, **13-Azo**: 62%). Die NMR-spektroskopischen Daten ähneln denen für das freie 9-Borafluoren **13** in Bezug auf die Symmetrie des Moleküls und chemischen Verschiebungen. Signifikante Unterschiede lassen sich jedoch bei den Resonanzen des Boratoms des Fünfrings, sowie den $C2_{Aryl}$–*H*/$C11_{Aryl}$–*H*-Wasserstoffatomen beobachten (Tab. 2.4). Die Resonanz von **13** im ^{11}B-NMR-Spektrum bei 65.9 ppm erfährt durch den vierten Koordinationspartner eine starke Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen hin in den chemischen Verschiebungsbereich um 0 ppm. Dabei zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Donorstärke der *Lewis*-Base. Die Bildung der Sauerstoff-*Lewis*-Basen führen bei den Addukten **13-THF** und **13-Aceton** zu Verschiebungen im ^{11}B-NMR-Spektrum bei 8.7 (**13-THF**)

bzw. 8.8 ppm (**13-Aceton**). Die Addukte der Stickstoff-*Lewis*-Basen erfahren im Vergleich zu **13-THF** und **13-Aceton** eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen bis hin zu −1.6 ppm für das DMAP-Addukt **13-DMAP**. DMAP besitzt aufgrund des +M-Effektes der *para*-Dimethylaminogruppe die höchste Donorstärke der eingesetzten *Lewis*-Basen. Die Resonanz der Wasserstoffatome $C2_{Aryl}$–*H*/$C11_{Aryl}$–*H* befindet sich für die Addukte **13-THF**, **13-Aceton**, **13-Azo** wie beim Edukt **13** bei ca. 7.60 ppm. Die stärkeren *Lewis*-Basen mit Stickstoff als direkt koordinierendes Atom zeigen dagegen eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen hin zu 8.10 (**13-Py**), 8.63 (**13-DMAP**) bzw. 7.96 ppm (**13-CN**). Ein ähnlicher Trend lässt sich auch für das $cAAC^{Et}$-stabilisierte Borafluoren **11-cAAC^{Et}** ($cAAC^{Et}$ = 1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-5,5-diethyl-3,3-dimethyl-pyrrolidin-2-yliden) beobachten mit einer Resonanz im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 7.81 ppm. Dennoch ist der Unterschied zu den Stickstoffbasen nicht zu übersehen.

Tab. 2.4: Ausgewählte NMR-Verschiebungen ([ppm]) der Borafluorenaddukte.

Verbindung	$C2/C11_{Aryl}$–*H* (^{1}H-NMR)	B_{Ring} (^{11}B-NMR)	$C1/C12_{Aryl}$–B (^{13}C{^{1}H}-NMR)	$C_{Cluster}$–B (^{13}C{^{1}H}-NMR)
13-THF	7.62	8.7	147.1	78.8
13-Aceton	7.56	8.8	148.4	78.6
13-Py	8.10	0.3	149.7	80.4
13-DMAP	8.63	−1.6	152.6	84.2
13-CN	7.96	−1.2	149.2	77.3
13-Azo	7.64	3.6	150.8	80.3

Der beschriebene Trend zwischen den Sauerstoff-*Lewis*-Basen-Addukten **13-THF** bzw. **13-Aceton** und den Stickstoff-*Lewis*-Basen-Addukten **13-Py** bis **13-Azo** lässt sich auch an den Verschiebungen der $C1_{Aryl}$/$C12_{Aryl}$-Kohlenstoffatome, sowie dem am Boratom-gebundenen Clusterkohlenstoff $C_{Cluster}$–B im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum beobachten. Die Resonanzen erfahren im Falle der Stickstoffbasen eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen der analog (zu den ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen) im Falle des DMAP am stärksten ausgeprägt ist. Diese Entschirmung der Wasserstoffatome beruht vermutlich ähnlich wie im Pyridin selbst auf intramolekularen elektrischen Feldern, welche die Ladungsverteilung im Molekül beeinflussen, und eine Verschiebung der Elektronendichte der C–H-Bindungen weg von den Wasserstoffatomen bewirken.[104]

Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchen war es außerdem möglich, Einkristalle der Addukte **13-THF** bis **13-Azo** zu erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.17).

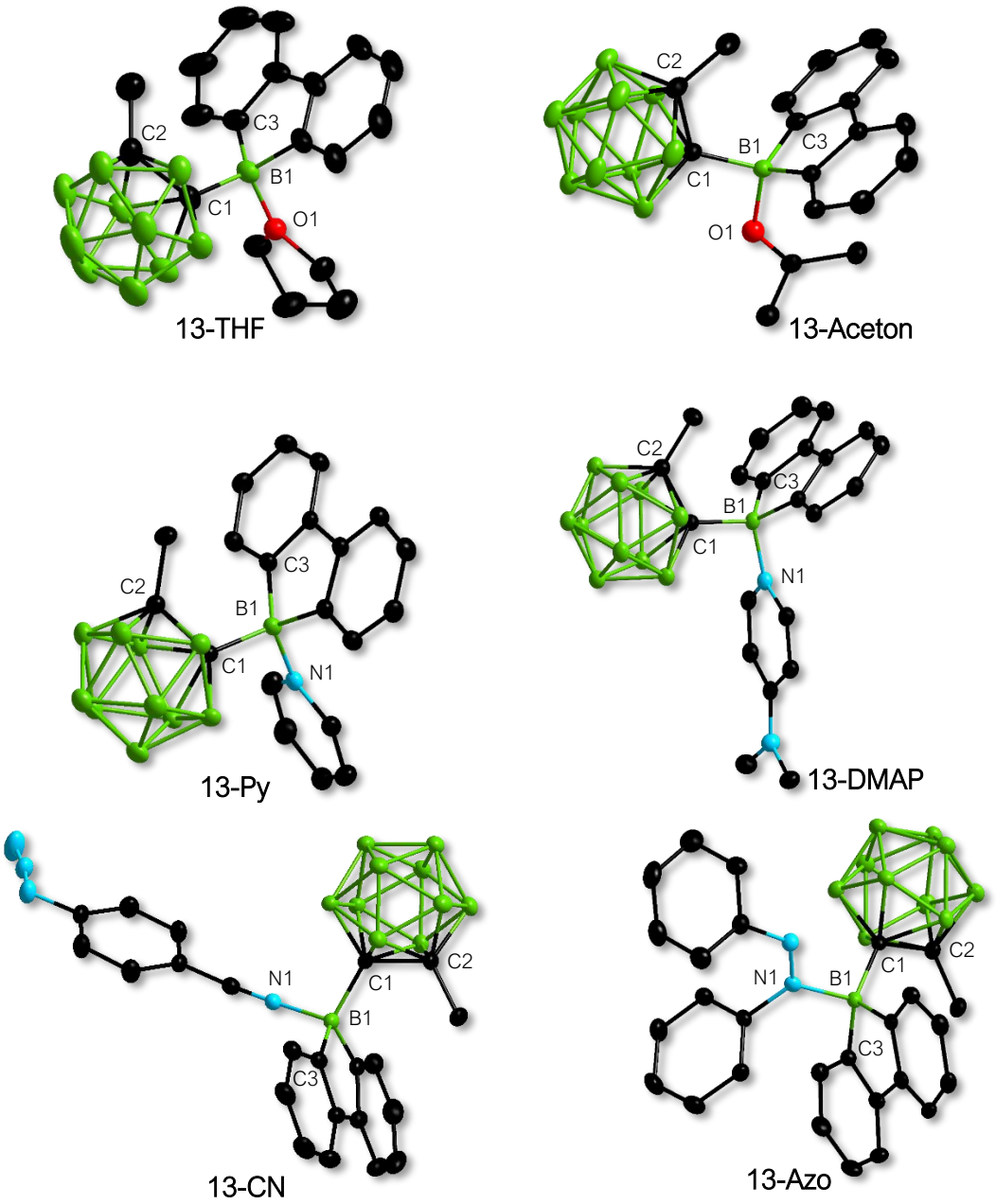


Abb. 2.17: Molekülstrukturen der 9-Borafluorenaddukte **13-THF** bis **13-Azo** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **13-THF** bis **13-Azo** sind in Tabelle 2.5 aufgelistet.

Alle Addukte sind um das zentrale Boratom des Rings tetraedrisch koordiniert. Die Methylgruppe des Carboranylsubstituenten ist auf die entgegengesetzte Seite, weg von der *Lewis*-Base, gedreht. Auch wenn die *Lewis*-Basen Pyridin bzw. DMAP starken Einfluss auf die chemische Verschiebung einzelner Signale im NMR haben, sind die Bindungslängen und -winkel davon relativ unbeeinflusst (Tab 2.5). So befinden sich alle Bindungsabstände um das zentrale Boratom der Addukte **13-THF** bis **13-Azo** im selben Bereich und auch der C1−C2-Bindungsabstand innerhalb des Carboranylsubstituenten zeigt keine nennenswerte Veränderung.

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **13-THF** bis **13-Azo**.

Verbindung	B1−C1	B1−O1/N1	C1−C2	B1−C3	C1−B1−O1/N1
13-THF	1.665(3)	1.607(3)	1.695(3)	1.617(3)	105.4(16)
13-Aceton	1.666(19)	1.594(15)	1.673(17)	1.617(19)	100.8(9)
13-Py	1.680(3)	1.624(3)	1.691(3)	1.634(3)	104.6(16)
13-DMAP	1.696(19)	1.610(19)	1.687(19)	1.638(19)	104.8(10)
13-CN	1.665(3)	1.576(3)	1.674(3)	1.621(3)	103.5(17)
13-Azo	1.670(7)	1.641(7)	1.697(7)	1.619(7)	107.7(4)

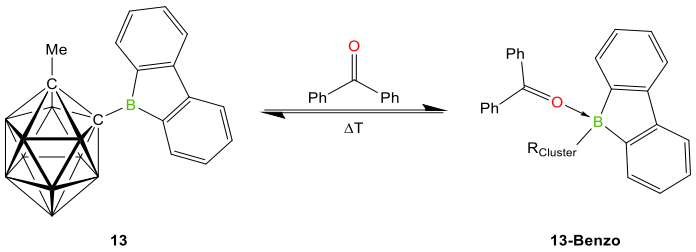
Lediglich der C1−B1−O1/N1-Bindungswinkel zeigt eine leichte Abweichung von 100.8(9)° bei **13-Aceton** hin zu 107.7(4)° bei **13-Azo**. Dies kann jedoch mit der unterschiedlichen Sterik der beiden *Lewis*-Basen erklärt werden. Aceton ist signifikant kleiner als Azobenzol und hat daher einen geringeren Raumbedarf in der tetraedrischen Koordinationssphäre des Addukts.

Auffällig ist dagegen die signifikante Aufweitung der B1−C1- und der C1−C2-Bindung der Addukte gegenüber dem Edukt **13**. So ist die B1−C1-Bindung von **13** mit 1.595(3) Å deutlich kürzer. Durch die zusätzliche Elektronendichte der *Lewis*-Base zieht das B1-Atom etwas weniger Elektronendichte auf die B1−C1-Bindungsachse. Gleichzeitig wird ein Teil der zusätzlichen Elektronendichte am B1-Atom auf den Carboranylsubstituenten verteilt, welche durch Besetzung antibindender Molekülorbitale, eine Aufweitung der C1−C2-Bindung zur Folge hat (1.666(3) (**13**) vs. 1.673 – 1.695 Å).

2.3.2.2 Bildung reversibler Lewis-Basen-Addukte

Wie schon in Kapitel 1.3.1 beschrieben, ist die Bildung eines *Lewis*-Basen-Adduktes mit dem Borolsystem nicht zwangsläufig irreversibel. Die Umsetzung des Borols **XXXI** mit 2,6-Lutidin führt erst bei Abkühlen der Reaktionslösung auf −40 °C zur Bildung des Boroladdukts **XXXII**.[79] Ein erneutes Aufwärmen auf Raumtemperatur geht jedoch mit einer Rückgewinnung des freien Borols **XXXI** einher. Im Falle des 2,6-Lutidins spielt neben einer möglichen Rotation der Methylgruppen, welche die Adduktbildung sterisch hindert, vor allem die Gibbs-Energie eine entscheidende Rolle ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). DFT-Berechnungen dieses Systems ergeben Enthalpie und Entropie-Werte von $\Delta H = -81$ kJ/mol und $\Delta S = -244$ kJ/mol. Eine Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Verringerung des Entropieterms, sodass bei tiefen Temperaturen der Enthalpieterm dominiert und die Adduktbildung bevorzugt ist. Auch bei der Umsetzung des Borafluorens **13** mit Diphenylketon, kann dieses Phänomen beobachtet werden (Schema 2.11). Durch Zugabe von Diphenylketon zu einer Toluollösung von **13** kann im Gegensatz zu den

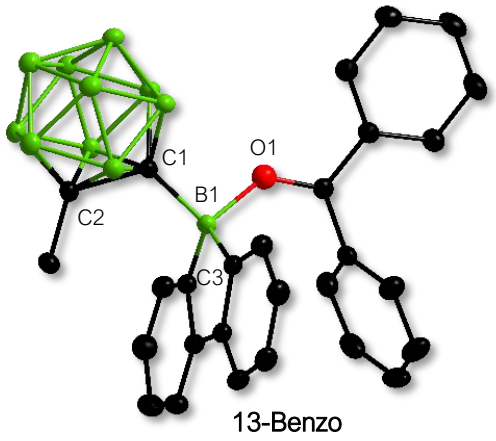
verwendeten *Lewis*-Basen aus Kapitel 2.3.2.1 keine vollständige Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu gelb beobachtet werden.



Schema 2.11: Darstellung des reversiblen 9-Carboranyl-9-borafluorenadduktes **13-Benzo**.

Durch Zugabe von Hexan konnte **13-Benzo** als gelber Feststoff mit 88%-iger Ausbeute isoliert werden. Die Massenspektrometrie bestätigt die Bildung von **13-Benzo** (ber.: *m/z* = 502.3471; gef.: *m/z* = 502.3457). Verbindung **13-Benzo** zeigt im ^{11}B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 19.5 ppm, welche außerhalb des erwarteten Bereichs für ein vierfach koordiniertes Boratom liegt. Sowohl bei stufenweiser Zugabe von weiteren Äquivalenten Diphenylketon (Prinzip von *le Chatelier*) als auch bei Tieftemperatur-NMR-Messungen (Entropie ist temperaturabhängig, vergleiche mit 2,6-Lutidin-System) zeigte sich eine jedoch sukzessive Verschiebung der ^{11}B-NMR-Resonanz und eine damit einhergehende Verschiebung des Gleichgewichts auf die Adduktseite. Die *Lewis*-Basen der irreversiblen Addukte **13-THF** bis **13-Azo** sind allesamt sterisch weniger anspruchsvoll. Da die gemessenen NMR-Spektren ansonsten keine offensichtlichen Unterschiede zu den irreversiblen Addukten zeigen, und es sich ohnehin um ein in der NMR-Spektroskopie zeitlich nicht auflösbares Gemisch des Adduktes **13-Benzo** und der beiden freien Edukte **13** und Benzophenon handelt, wird auf eine weitere Diskussion der NMR-Daten verzichtet.

Durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung von **13-Benzo** auf −30 °C wurden Einkristalle erhalten, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.18).

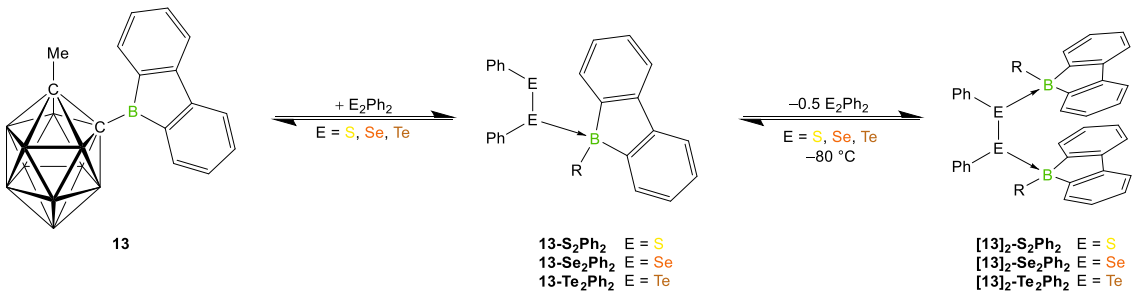


13-Benzo

Abb. 2.18: Molekülstruktur des 9-Borafluorenaddukts **13-Benzo** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13-Benzo:** B1–C1 1.667(17), C1–C2 1.684(16), B1–C3 1.619(17), B1–O1 1.587(14), C1–B1–O1 99.9(8).

Das zentrale B1-Atom ist wie das der irreversiblen Addukte **13-THF** bis **13-Azo** in Kapitel 2.3.2.1 tetraedrisch koordiniert. Die B1–O1-Bindungslänge ist trotz der reversiblen Adduktbildung verglichen mit dem Aceton-Addukt **13-Aceton** (1.594(15) vs. 1.587(14) Å (**13-Benzo**)) innerhalb der Standardabweichung gleich. Der B1–O1-Bindungsabstand des THF-Addukts **13-THF** ist, wie zu erwarten, minimal länger (1.607(3) Å), da Carbonyl-Sauerstoff-Atome die besseren Donoren sind. Auch bei den sonstigen Bindungslängen und -winkeln unterschied sich **13-Benzo** nicht wesentlich von dem Aceton-Addukt **13-Aceton**. Im Vergleich zu dem 9-Borafluoren **13** zeigt sich auch bei diesem reversiblen Addukt der Trend zur Aufweitung der B1–C1- und C1–C2-Bindungslänge für die Addukte (B1–C1: 1.595(3) (**13**) vs. 1.667(17) Å (**13-Benzo**)/C1–C2: 1.666(3) (**13**) vs. 1.684(16) Å (**13-Benzo**)).

Die Umsetzungen von **13** mit den Chalcogenverbindungen Diphenyldisulfid, Diphenyldiselenid und Diphenylditellurid zeigen ebenfalls eine reversible Adduktbildung. Jedoch beeinhaltet das Gleichgewicht (GG) diesmal zwei verschiedene Adduktspezies (Schema 2.12).



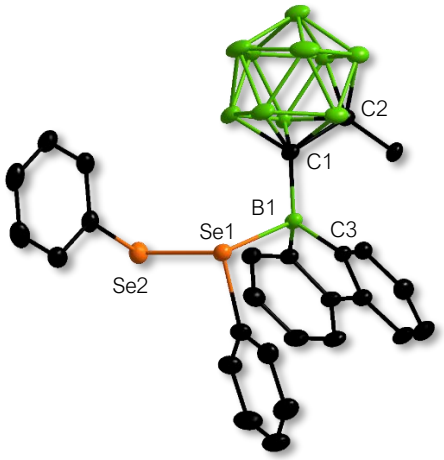
13

13-S_2Ph_2 E = S
13-Se_2Ph_2 E = Se
13-Te_2Ph_2 E = Te

[13]$_2$-S_2Ph_2 E = S
[13]$_2$-Se_2Ph_2 E = Se
[13]$_2$-Te_2Ph_2 E = Te

Schema 2.12: Reversible Gleichgewichte bei der Umsetzung von **13** mit den Diphenyldichalkogeniden (S_2Ph_2, Se_2Ph_2, Te_2Ph_2).

Die Existenz der Mono-Addukten **13-S_2Ph_2**, **13-Se_2Ph_2** und **13-Te_2Ph_2** konnte per Röntgenstrahlenstrukturanalyse eines Einkristalls von **13-Se_2Ph_2** nachgewiesen werden (Abb. 2.19).



13-Se_2Ph_2

Abb. 2.19: Molekülstruktur des 9-Borafluoren-Addukts **13-Se_2Ph_2** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13-Se_2Ph_2**: B1–C1 1.637(3), C1–C2 1.685(3), B1–C3 1.598(3), B1–Se1 2.238(3), Se1–Se2 2.362(3), C1–B1–Se1 107.5(15), B1–Se1–Se2 109.5(7).

Auch bei diesem reversiblen Addukt kann die Aufweitung der B1–C1- und C1–C2-Bindung im Vergleich zu **13** beobachtet werden (B1–C1: 1.595(3) (**13**) vs. 1.637(3) Å (**13-Se_2Ph_2**)/ C1–C2: 1.685(3) (**13**) vs. 1.684(16) Å (**13-Se_2Ph_2**)). Die B1–Se1-Bindungslänge erscheint mit 2.238(3) Å relativ lang, jedoch ist der einzige Vergleichswert die berechnete Bindungslänge eines BH_3*SMe_2-Adduktes (2.073 Å).[129] Der Se1–Se2-Bindungsabstand ist mit 2.362(3) Å etwas verlängert gegenüber freiem Diphenyldiselenid (2.287(63) Å).[130]

Eine saubere Isolierung der Mono-Addukt-Spezies **13-S_2Ph_2**, **13-Se_2Ph_2** oder **13-Te_2Ph_2** war nicht möglich. Der durch Lösemittel, wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan oder durch tiefe Temperaturen ausgefällte Feststoff, wandelte sich nach Entfernung des Lösemittels in wenigen Minuten wieder in ein zähflüssiges Öl um. Vermutlich handelt es sich bei dem ausgefällten Feststoff um ein Gemisch der beiden Addukte.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der 1:1-Umsetzung des 9-Borafluorens **13** mit den Diphenyldichalkogeniden auf Raumtemperatur zeigen eine Verschiebung der Eduktresonanz (65.9 ppm) hin zu niedrigeren Resonanzfrequenzen. So wird für S_2Ph_2 im ^{11}B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 59.7 ppm beobachtet, dagegen für Se_2Ph_2 bei 45.9 ppm und für Te_2Ph_2 bei 24.3 ppm (Abb. 2.20). Der beobachtete Trend impliziert, dass die Adduktbildung (ob einfach oder zweifach kann nicht unterschieden werden) für das Tellurderivat am ehesten bevorzugt ist. Eine ähnlich signifikante Verschiebung der ^{11}B-NMR-Resonanz zu niedrigeren Resonanzfrequenzen für

die Selen- bzw. Telluraddukte im Vergleich zu den Schwefelderivaten kann bei −95 °C (bei dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht komplett auf der Adduktseite) nicht beobachtet werden (**13-S_2Ph_2**/**[13]$_2$-S_2Ph_2**: δ_{11B} = 0.5 ppm, **13-Se_2Ph_2**/**[13]$_2$-Se_2Ph_2**: δ_{11B} = 1.5 ppm, **13-Te_2Ph_2**/**[13]$_2$-Te_2Ph_2**: δ_{11B} = −1.1 ppm). Vergleichbar dazu konnte *Maik Finze* in seiner Dissertation die Boranaddukte $(CF_3)_3BEMe_2$ (E = O, S, Se, Te) darstellen.[131] Die ^{11}B-NMR-Resonanzen zeigen eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen für die höheren Homologen (S*:* δ_{11B} = −13.4 ppm, Se: δ_{11B} = −13.4 ppm, Te: δ_{11B} = −15.5 ppm) im Vergleich zum Dimethyletheraddukt (O: δ_{11B} = −5.1 ppm). Unter den höheren Homologen Schwefel, Selen, Tellur zeigen die Dimethylschwefel- und Dimethylselenaddukte jedoch identische ^{11}B-NMR-Verschiebungen und das Dimethyltelluraddukt nur eine leichte Verschiebung ($\Delta\delta_{11B}$ = 2.1 ppm) zu niedrigeren Frequenzen. Auch im Falle einer kovalenten Bor-Chalkogen-Bindung kann, am Beispiel der Selen- bzw. Tellurinsertion in ein thienylsubstituiertes, NHC-stabilisiertes Diboren ($IMe_2[5\text{-}(Me_3Si)C_4H_2S]_2B_2$) zu den jeweiligen Diboraseliran bzw. Diboratelluriran, eine nahezu identische ^{11}B-NMR-Verschiebung bei −14 ppm bzw. −13 ppm beobachtet werden.[132]

Somit ist der zuvor beschriebene Trend der ^{11}B-NMR-Resonanz bei Raumtemperatur für **13-S_2Ph_2** bis **[13]$_2$-Te_2Ph_2** nicht mit einer höheren Abschirmung des zentralen Boratoms durch die höheren Homologen der Chalkogene zu erklären, sondern mit einer Verschiebung der Gleichgewichtslage.

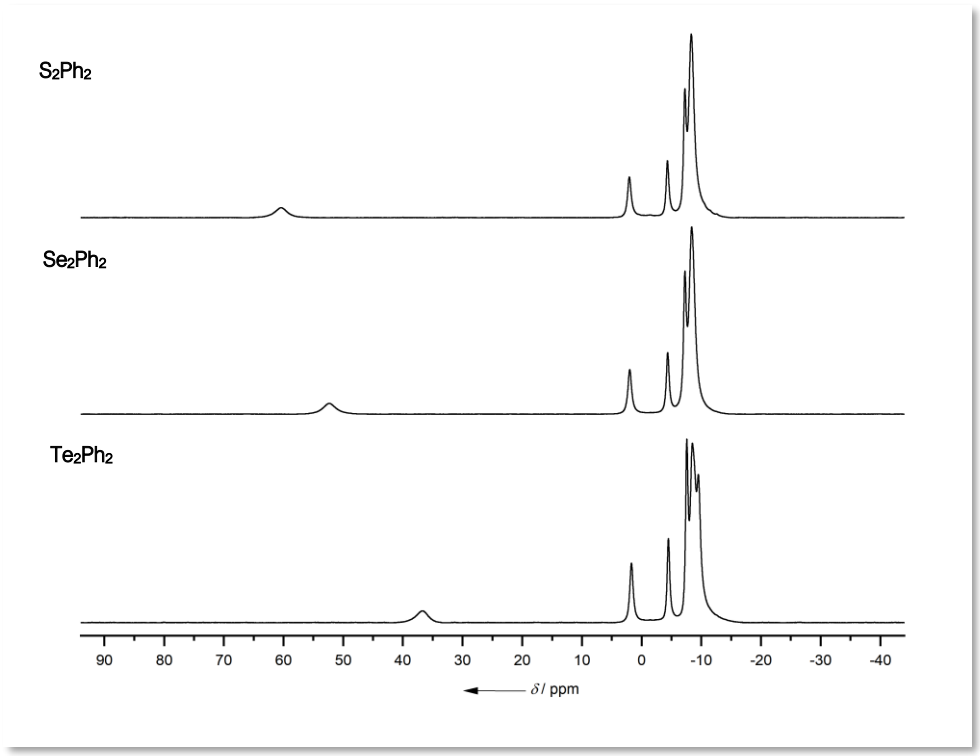


Abb. 2.20: $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektren der Gleichgewichts-Systeme von **13** mit E_2Ph_2 (E = S, Se, Te) bei Raumtemperatur und einer 1:1-Stöchiometrie.

Dies ist insofern bemerkenswert, da der Schwefel, auf Grund des besten Orbitalüberlapp mit Bor und dem stärksten +M-Effekt, als der stärkster Donor in dieser Reihe einzuschätzen wäre und bisher vor allem Boranaddukte mit Schwefel als *Lewis*-Base, beispielsweise in Form von Dimethylsulfid, bekannt sind, jedoch nur wenige mit Selen- oder Tellurverbindungen.[133] Untersuchungen zur Stabilität von Boran-Addukten mit Chalcogenverbindungen, die auch die höheren Homologen beinhalten, gibt es nur wenige. *Graham* untersuchte 1956 BF_3 und $B(CH_3)_3$ auf ihre Stabilität gegenüber $E(CH_3)_2$ (E = O, S, Se) basierend auf ihrer Dissoziation in der Gasphase und des entsprechenden Sättigungsdrucks.[134] Die daraus resultierende Stabilitätsreihe für BF_3 ($O(CH_3)_2 > S(CH_3)_2 > Se(CH_3)_2$) zeigt den zu erwartenden Trend mit $O(CH_3)_2$ als stärksten Donor. Die Stabilitätsreihe von $B(CH_3)_3$ ($S(CH_3)_2 > Se(CH_3)_2 > O(CH_3)_2$) weicht von diesem Trend ab. Somit ist durch Koordination an $B(CH_3)_3$ die entsprechende Schwefelverbindung als stärkster Donor einzuordnen. Die Gleichgewichtslage für das System bestehend aus **13** und E_2Ph_2 (E = S, Se, Te) (**13-S_2Ph_2** bis **[13]$_2$-Te_2Ph_2**) impliziert jedoch eine steigende Stabilität für die höheren Homologen und stimmt somit nicht mit den beobachteten Trends von *Graham* überein. *Coates* führte analoge Untersuchungen an $Ga(CH_3)_3$ durch und stellte dabei folgende Stabilitätsreihe fest: $O(CH_3)_2 > Se(CH_3)_2 > S(CH_3)_2 = Te(CH_3)_2$.[135] In diesem Fall wird für das Selen-Addukt eine höhere Stabilität beobachtet, als für das entsprechende Schwefelderivat. Letzteres wird ähnlich stark wie das Tellurderivat eingeordnet. Dass sich Gallium und Selen in derselben Periode befinden und dies den besten Orbitalüberlapp ermöglicht, könnte bei dieser Einordnung jedoch eine wesentliche Rolle spielen.

Ebenso konnte in Kapitel 2.3.1 gezeigt werden, dass das 9-Borafluoren **13** gemäß einer erweiterten Variante der *Gutmann-Beckett*-Methode für $OPEt_3$ die höchste AN aufweist (83.5), in der fortlaufenden Reihe der höheren Homologen sinkt diese ($SPMe_3$: 43.6, $SePMe_3$: 24.6). Dies impliziert die stärkste Adduktbildung für das $OPEt_3$, gefolgt von $SPMe_3$ und $SePMe_3$ als schwächstes Addukt, und widerspricht dem Trend der Dichalkogen-Addukte (**13-S_2Ph_2** bis **[13]$_2$-Te_2Ph_2**).

Wie für ein solches GG-System zu erwarten, zeigt sich durch die Zugabe von weiteren Äquivalenten der Dichalkogenide eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte, gemäß des Prinzips des kleinsten Zwangs von *Le Chatelier*.[136] So kann die ^{11}B-NMR-Resonanz des Gleichgewichts von **13** mit S_2Ph_2 von 58.9 ppm bis hin zu 21.5 ppm (bei 1:11 Äquivalenten) verschoben werden (Abb. 2.21).

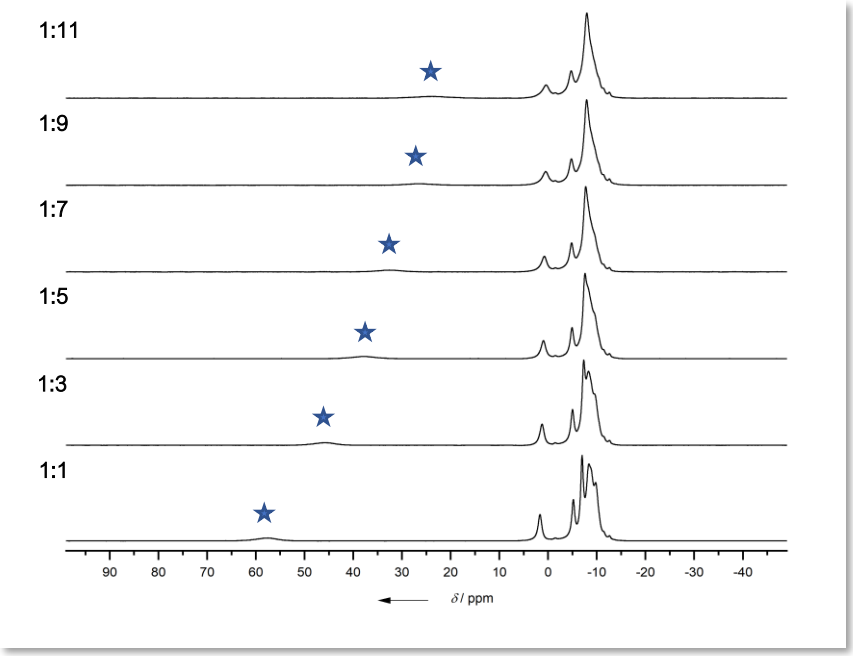


Abb. 2.21: $^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektren des Gleichgewichts-System von **13** mit S_2Ph_2 bei Raumtemperatur und steigender Äquivalente von S_2Ph_2 (1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9, 1:11)

Die Zugabe von zusätzlichem S_2Ph_2 führte zu keiner nennenswerten weiteren Verschiebung des Gleichgewichts. Selbiges konnte auch für Se_2Ph_2 und Te_2Ph_2 beobachtet werden. Für Se_2Ph_2 konnte eine chemische Verschiebung bis hin zu 14.4 ppm, für Te_2Ph_2 dagegen eine Verschiebung bis zu 9.0 ppm beobachtet werden.

Wie zuvor bereits erwähnt, zeigt sich das Gleichgewicht dieses Systems auch durch Veränderung der Temperatur beeinflussbar. Weil eine Erhöhung der Temperatur aufgrund der startenden Zersetzung von **13** nicht sinnvoll ist, wurden ausschließlich Tieftemperatur-NMR-Messungen, beginnend bei 25 °C bis hin zu −95 °C durchgeführt. Dabei zeigte sich für das Gleichgewicht von **13** mit einem Äquivalent S_2Ph_2 mit sinkender Temperatur ebenfalls eine Verschiebung hin zur Produktseite – wie zuvor aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Entropie. Die vollständige Verschiebung auf die Adduktseite kann im ^{11}B-NMR-Spektrum bei −95 °C mit einer Resonanz bei 0.5 ppm beobachtet werden. Für die Gleichgewichtssysteme mit Se_2Ph_2 und Te_2Ph_2 wird der gleiche Trend beobachtet, mit chemischen Verschiebungen im ^{11}B-NMR-Spektrum bei 1.5 ppm (Se_2Ph_2, −95 °C) und −1.1 ppm (Te_2Ph_2, −95 °C). Das $^{77}Se\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum des GG-Systems mit Se_2Ph_2 zeigt bei Raumtemperatur lediglich eine Resonanz bei 490.1 ppm, zu erwarten wären jedoch drei – eine für das freie Se_2Ph_2, sowie zwei für das unsymmetrische Addukt **13-Se_2Ph_2**. Im entsprechenden Tieftemperatur-NMR-Spektrum kann ab −70 °C eine Aufspaltung in besagte drei Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 595.5, 566.2 und 422.9 ppm beobachtet werden. Dabei ist die Resonanz bei 422.9 ppm dem freien Se_2Ph_2 und die beiden anderen dem gebundenen Diselenid zuzuordnen.[137] Jedoch zeigt das ^{11}B-NMR-Spektrum bei −95 °C, wie

zuvor beschrieben eine vollständige Adduktbildung und kein freies 9-Borafluoren **13**. Dies impliziert – bei noch vorhandenem freien Diphenyldiselenid – die Bildung des Bis-Adduktes **[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$** bei tiefen Temperaturen. Zur Überprüfung wurde das 9-Borafluoren **13** mit einem halben Äquivalent Se_2Ph_2 umgesetzt und ebenfalls bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt keinerlei Veränderung. Im ^{77}Se{^{11}B}-NMR-Spektrum dagegen wurden zwar die Resonanzen bei 595.5 und 566.2 ppm beobachtet, jedoch nicht die Resonanz bei 422.9 ppm, wodurch die Bildung des Bis-Addukts **[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$** bei tiefen Temperaturen bestätigt wird (Abb. 2.22).

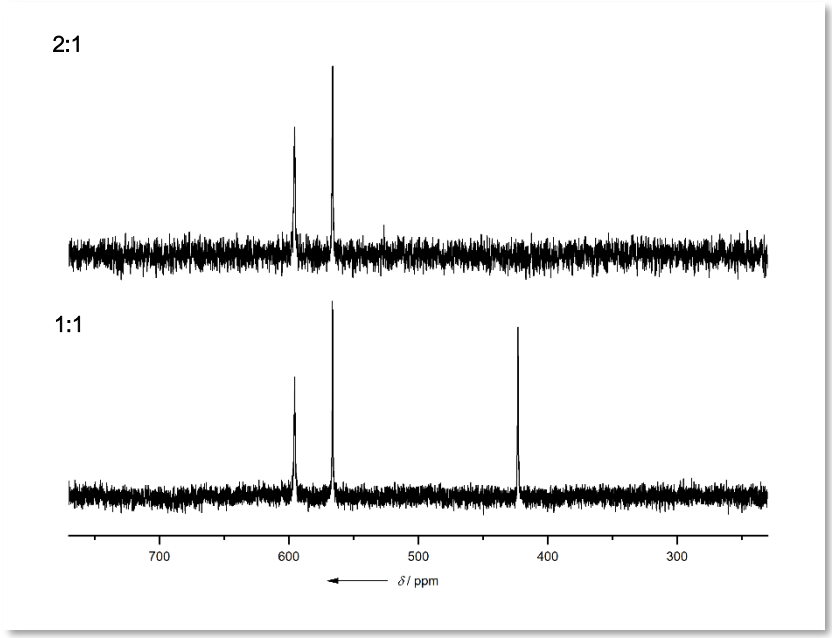


Abb. 2.22: ^{77}Se{^{11}B}-NMR-Spektren des Gleichgewichts-Systems von **13** mit Se_2Ph_2 bei −95 °C für verschiedene Stöchiometrien **13**:Se_2Ph_2 (1:1 vs. 2:1).

Für das Te_2Ph_2-System konnte derselbe Trend beobachtet werden. Tieftemperatur-NMR-Messungen bei −95 °C des Te_2Ph_2-Systems mit einer Stöchiometrie von 1:1 führen im ^{125}Te-NMR-Spektrum zu Resonanzen bei 714.0, 650.1 und 378.5 ppm. Im ^{11}B-NMR-Spektrum wird zudem eine vollständige Umsetzung von **13** beobachtet. Bei einer Stöchiometrie von 2:1 (**13**: Te_2Ph_2) konnten im ^{125}Te-NMR-Spektrum bei −95 °C nur noch die Resonanzen bei 714.0 und 650.1 ppm detektiert werden, bei unverändertem ^{11}B-NMR-Spektrum (wie zuvor für das Se_2Ph_2-System).

Für die jeweiligen Bisaddukte **[13]$_2$-S$_2$Ph$_2$**, **[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$** und **[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$** ergeben sich sechs mögliche Enantiomere bzw. Diastereomere (Abb. 2.23). Drei dieser Isomere (*syn*-Isomere, Abb. 2.23 oben) besitzen dabei eine geeignete Anordnung, um über π–π-Stacking zu interagieren, was ein möglicher Grund für die bevorzugte Bildung der Bisaddukte gegenüber den Monoaddukten bei tiefen Temperaturen wäre. Denn bei niedriger Temperatur wird die Schwingung bzw. Vibration der Borafluoren-Ringsysteme minimal, wodurch eine potentielle π–π-Wechselwirkung begünstigt

wird. Gleichzeitig ist jedoch die sterische Abstoßung für die *anti*-Isomere (Abb. 2.23 unten) sowie für die Monoaddukte geringer.

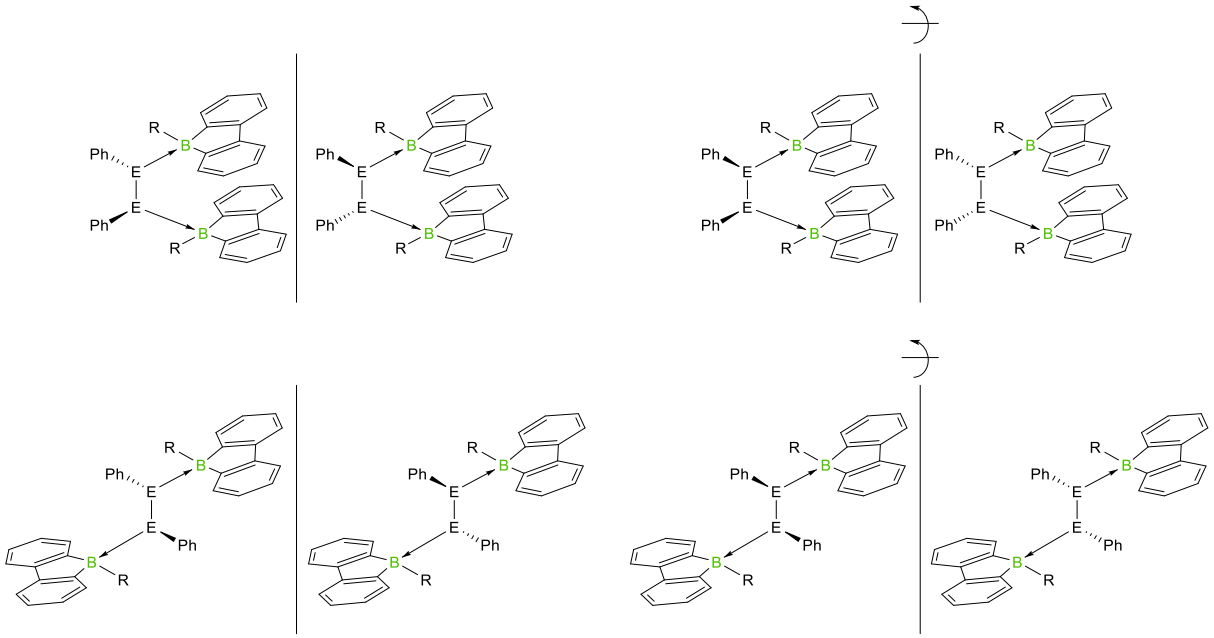


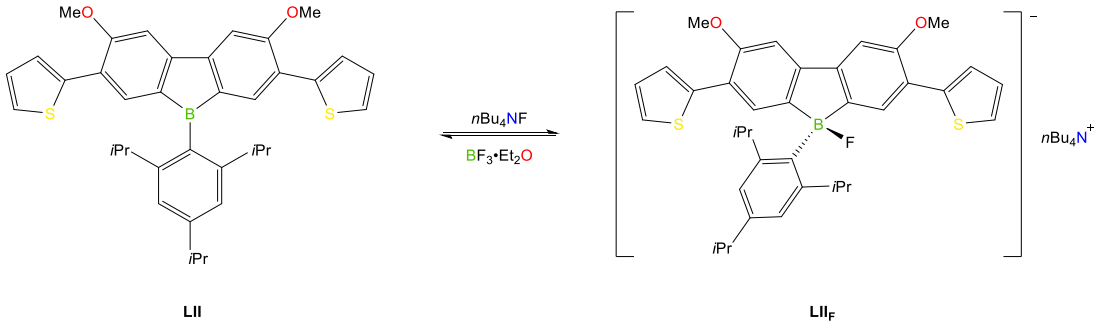
Abb. 2.23: Mögliche Enantiomere und Diastereomere der Bis-Addukte **[13]$_2$-S$_2$Ph$_2$**, **[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$** und **[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$** (E = S, Se, Te).

Eine genaue Aussage, ob sich eines der Isomere bevorzugt bildet oder ein Gemisch vorliegt, lässt sich anhand der NMR-spektroskopischen Daten nicht treffen. Ebenso wurde versucht, die im Gleichgewicht vorhandenen Verbindungen durch Emissionsspektroskopie bei Raumtemperatur und −80 °C zu untersuchen und voneinander zu unterscheiden. Jedoch wird lediglich für das 9-Borafluoren **13** eine Emission beobachtet, nicht aber für die beiden Addukte (Mono-/Bisaddukt). Außerdem konnte unter Bestrahlung eine langsame Zersetzung von **13** beobachtet werden, wodurch mit steigender Messdauer weitere emittierende Zersetzungsprodukte entstehen.

2.3.3 Reaktivität gegenüber Anionen

Analog zu *Lewis*-Basen sind auch Anionen mit ihren freien Elektronenpaaren in der Lage, an das Boratom des 9-Borafluorens zu binden. Das Boratom erhält somit durch eine vierte kovalente Bindung formal das Elektronenoktett. Das entstandene Borolatanion ist einfach negativ geladen und benötigt ein Gegenkation.

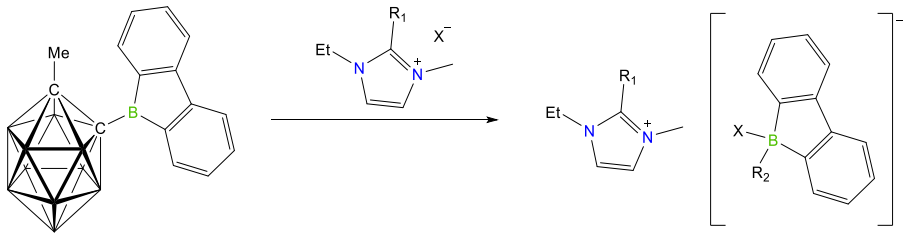
Die Gruppe um *Yamaguchi* beschrieb 2002 ausgehend von dem rückgratsubstituierten 9–Borafluoren **LII** die Darstellung des ersten Fluorborolats **LII$_F$** (Schema 2.12).[68]



Schema 2.12: Reversible Darstellung des Fluorborolats **LII$_F$**.

Die Addition des Fluoridanions bzw. die Bildung des 9-Boratafluorens **LII$_F$** ist reversibel und das Fluoridanion kann durch die Zugabe eines Substrats mit höherer Fluoridionenaffinität wieder abgespalten werden. Potentielle Anwendung soll dieses System als fluoreszierender Sensor für Fluoridionen finden.[138] Weitere Fluorborolatsysteme dieser Art wurden von *Su* lediglich in quantenmechanischen Studien untersucht.[139]

Die Synthese eines solchen Fluorborolats ausgehend von 9-Borafluoren **13** und Tetramethylammoniumfluorid (TMAF) war jedoch nicht erfolgreich. Vermutlich war die geringe Löslichkeit von TMAF in den verwendeten Lösemitteln (Benzol/Toluol/Dichlormethan/Chloroform) ein wesentliches Problem. Lösemittel mit größerer Polarität reagierten jedoch direkt als *Lewis*-Base mit **13** und unterbanden ebenfalls eine Reaktion mit TMAF. Aufgrund dieser Problematik wurden auch Halogensalze untersucht, deren Kation eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln aufweist. Diese konnte mit 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (EMImBr) erreicht werden. 9-Borafluoren **13** wurde in Toluol auf Raumtemperatur mit jeweils einem Äquivalent der beiden Salze umgesetzt (Schema 2.13). Die vollständige Reaktion konnte jeweils nach wenigen Minuten durch einen Farbumschlag von orange nach schwach gelb beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung konnten sowohl das Chlorborolat **14a** als auch das Bromborolat **14b** in guten Ausbeuten isoliert werden (**14a**: 91%, **14b**: 68%).



14a: R_1 = CH_3, R_2 = 1-Me-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$, X = Cl
14b: R_1 = H, R_2 = 1-Me-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$, X = Br

Schema 2.13: Darstellung der 9-Boratafluorene **14a** und **14b**.

Durch vierfache Koordination des zentralen Boratoms wird eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen im ^{11}B-NMR-Spektrum ausgehend von 65.9 ppm (für die dreifach koordinierte Vorstufe **13**) hin zu −1.6 ppm (**14a**) bzw. 8.2 ppm (**14b**) beobachtet.

Ansonsten zeigen die beiden Verbindungen keine nennenswerten Unterschiede in ihrer chemischen Verschiebung. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum sind selbst die Resonanzen für die *C*1+12$_{Aryl}$−B-Kohlenstoffatome mit 158.67 (**14a**) und 157.8 ppm (**14b**) sehr ähnlich.

Aus einer gesättigten Et_2O- (**14a**)- bzw. THF-Lösung (**14b**) konnten durch langsames Abkühlen geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 2.24).

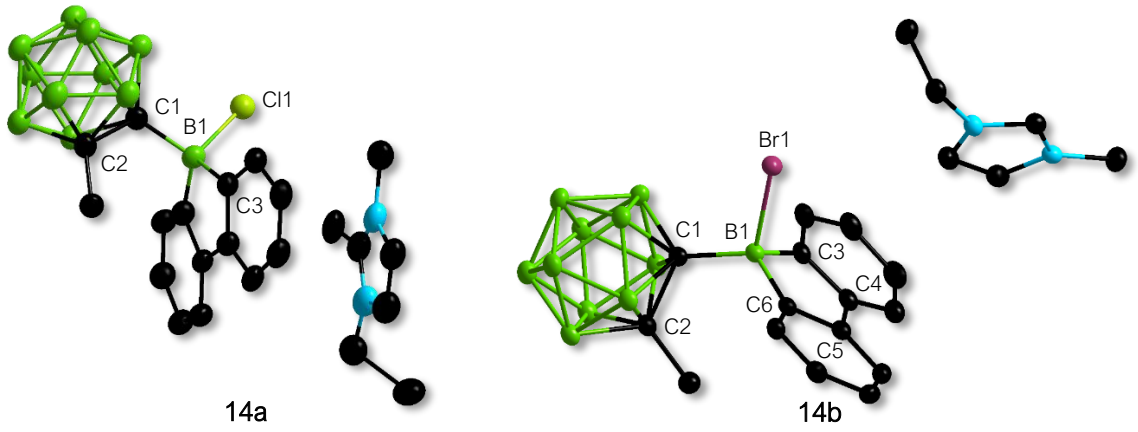


Abb. 2.24: Molekülstrukturen der 9-Boratafluorene **14a** (links) und **14b** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **14a** (links): C1−B1 1.674(7), C1−C2 1.678(7), B1−Cl1 1.924(6), B1−C3 1.609(7), C1−B1−C3 116.5(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **14b** (rechts): B1−C1 1.658(3), C1−C2 1.695(3), B1−Br1 2.128(2), B1−C3 1.616(3), C1−B1−C3 116.6(17).

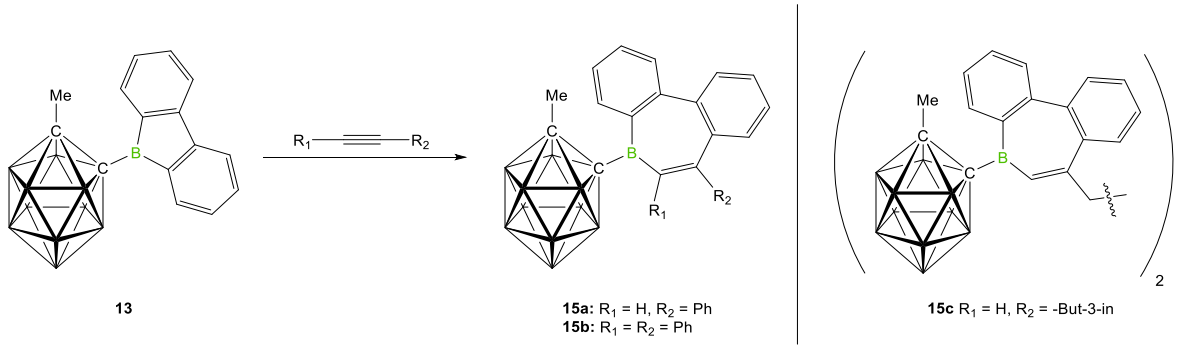
Bei den 9-Boratafluorenen **14a** und **14b** ist wie auch bei den *Lewis*-Basen-Addukten von **13** das B1-Atom tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen im BC_4-Ring sind nach wie vor alternierend, bei Verbindung **14b** beispielsweise mit C−C-Bindungsabständen von 1.409(3) (C3−C4), 1.478(3) (C4−C5) und 1.418(3) Å (C5−C6). Auch die Methylgruppe des Carboranylsubstituenten ist analog zu den *Lewis*-Basen-Addukten von den Halogensubstituenten weggedreht.

Die Borolate **14a** und **14b** sind im Gegensatz zu vielen anderen Boraten nur unter Inertbedingungen stabil und zersetzen sich bei Zugabe von Wasser sofort.[140]

2.3.4 Reaktivität gegenüber C-Nucleophilen

2.3.4.1 Reaktivität gegenüber Alkinen

Wie bereits in Kap. 1.3.3 vorgestellt, reagieren 9-Borafluorene mit Alkinen unter Insertion in die endocyclische B–C-Bindung zu Borepinen.[87b] Diese Umsetzungen erfolgten bisher lediglich mit Brom-/ Chlor- oder Triflatsubstituenten am zentralen Boratom des 9-Borafluorens.[87] Analog dazu wurde das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** mit Phenylacetylen (**15a**), Diphenylacetylen (Tolan) (**15b**) und 1,5-Hexadiin (**15c**) zu den Borepinen **15a-c** umgesetzt (Schema 2.14). Die Umsetzung mit 1,5-Hexadiin lieferte dabei das zweifache Insertionsprodukt **15c**. Auch bei Vorlegen von 1,5-Hexadiin im Überschuss, tiefer Reaktionstemperatur bis zu −70 °C und langsamen Zugeben von **13** war Verbindung **15c** stehts das Hauptprodukt. Das einfache Insertionsprodukt analog zu **15a** bzw. **15b** konnte immer als Nebenprodukt in der Reaktionslösung massenspektrometrisch nachgewiesen (gef.: *m/z* = 398.3203; ber.: *m/z* = 398.3209), jedoch nicht separat isoliert werden. Die Umsetzungen zu **15a** und **15b** wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und waren innerhalb weniger Minuten vollständig, was durch sofortigen Farbumschlag der orangefarbigen Reaktionslösung (**13**) hin zu gelb erkennbar war. Dies ist insofern bemerkenswert, da eine analoge Umsetzung des 9-Chlor-9-borafluorens **XXXVII** von *Fukushima* mit Diphenylacetylen zum Borepin **XXXVIII** bei 80 °C über 12 h erfolgte.[87b] Dies deutet erstmals auf eine deutlich gesteigerte Reaktivität von **13** im Vergleich zu **11-Br** hin. Die Verbindungen konnten nach der Aufreinigung mit Ausbeuten von 37% (**15a**) und 62% (**15b**) isoliert werden.



Schema 2.14: Darstellung der Borepine **15a-c**.

Die Borepine **15a** und **15b** zeigen im ^{11}B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 64.9 (**15a**) bzw. 73.8 ppm (**15b**) für das zentrale Boratom, wobei insbesondere letztere (**15b**) sehr breit ist. Für das analoge Insertionsprodukt von *Fukushima* wurde eine Resonanz bei 65.0 ppm im ^{11}B-NMR-Spektrum beobachtet. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **15a** wird zudem die Resonanz der alkenylischen C–H-Einheit ($C14_{Alkenyl}$–*H*) bei 6.94 ppm detektiert. Verbindung **15b** besitzt an dieser Stelle eine weitere Phenylgruppe. Die Substituenten R_1 und R_2 stehen erwartungsgemäß ausschließlich in der Z-Konfiguration zueinander, da der Siebenring durch eine E-Konfiguration eine höhere Ringspannung aufweisen würde.

Das zweifache Insertionsprodukt **15c** dagegen zeigt in seinen NMR-Spektren zwei isomere Produkte im Verhältnis von ca. 70:30. Da aufgrund der Ringspannung in beiden Siebenringen eine Z-Konfiguration zu erwarten ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden Isomeren um Konformationsisomere handelt, welche durch die Rotation um die C–C-Bindungsachse der Ethanbrücke erhalten werden. Das Boratom des Siebenrings ist im ^{11}B-NMR-Spektrum als breite Resonanz bei 65.7 ppm zu beobachten. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann außerdem wieder das alkenylische $C14_{Alkenyl}$–*H* bei 6.04 ppm detektiert werden, diesmal mit einem Integral von zwei. Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum wird bei 39.0 ppm die Ethanbrücke zwischen beiden Borepineinheiten beobachtet, für welche auf Grund der Symmetrie nur ein Signal detektiert wird. Durch die Insertion des Alkins und die damit einhergehende Asymmetrie des benzanellierten Rückgrates werden für alle betreffenden Wasserstoffe und Kohlenstoffe des Rückgrates in den entsprechenden Spektren separate Signale detektiert, was ebenfalls für alle nachfolgenden Insertionsreaktionen beobachtet wird.

Es war außerdem möglich, geeignete Einkristalle von **15a-c** für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abb. 2.25). Die Kristallstrukturen zeigen wie zuvor beschrieben ausschließlich eine Z-Konfiguration, bzw. für Dimer **15c** eine Z,Z-Konfiguration.

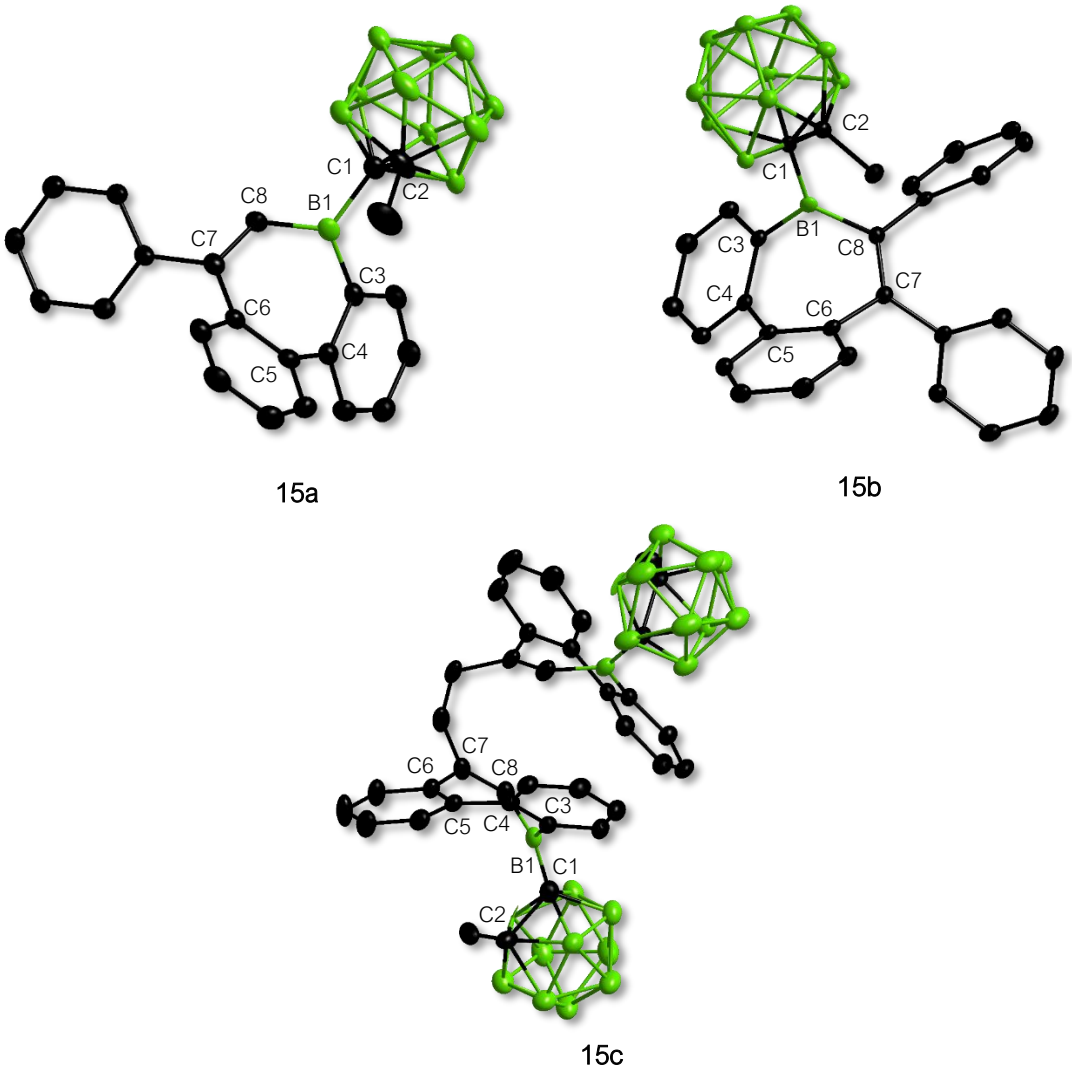


Abb. 2.25: Molekülstrukturen der Borepine **15a-c** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **15a-c** sind in Tabelle 2.6 aufgelistet.

Die Bindungsabstände innerhalb der drei Borepinderivate **15a** bis **15c** liegen im selben Bereich (Tab. 2.6). Lediglich für das Dimer **15c** ist der C1–C2-Bindungsabstand mit 1.612(16) Å etwas verkürzt im Vergleich zu **15a** (1.660(7) Å) und **15b** (1.689(2) Å). Alle drei Derivate zeigen innerhalb des Siebenrings alternierende Bindungslängen, wobei die C7–C8-Bindungslänge mit 1.357(7) (**15a**)/1.348(2) (**15b**) bzw. 1.345(2) Å (**15c**) als lokalisierte alkylische Doppelbindung heraussticht.

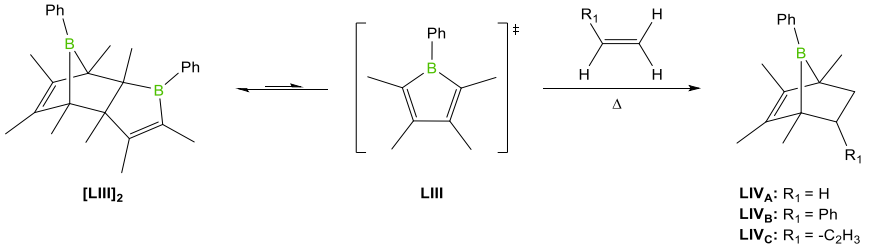
Tab. 2.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Borepine **15a** bis **15c**, sowie **XXXVIII-Br.**

	15a	15b	15c	XXXVII-Br
B1–C1	1.619(7)	1.591(2)	1.598(2)	/
C1–C2	1.660(7)	1.689(2)	1.612(16)	/
B1–C3	1.535(7)	1.556(2)	1.551(2)	1.545(37)
C3–C4	1.431(7)	1.412(2)	1.417(2)	1.414(35)
C4–C5	1.475(7)	1.491(2)	1.488(19)	1.483(37)
C5–C6	1.429(7)	1.418(2)	1.410(2)	1.423(32)
C6–C7	1.484(7)	1.496(2)	1.487(2)	1.500(33)
C7–C8	1.357(7)	1.348(2)	1.345(2)	1.362(37)
B1–C8	1.526(7)	1.568(2)	1.535(2)	1.554(37)
C3–B1–C8	117.4(4)	113.7(14)	115.4(13)	120.5(2)

Das Bromborepin **XXXIII-Br** zeigt in seinen Bindungsabständen sehr gute Übereinstimmung zu den drei synthetisierten Carboranylborepinen **15a-c** mit ebenfalls alternierenden Bindungslängen im Siebenring und einer alkylischen Doppelbindung zwischen C7 und C8 mit 1.362(37) Å.

2.3.4.2 Reaktivität gegenüber Alkenen

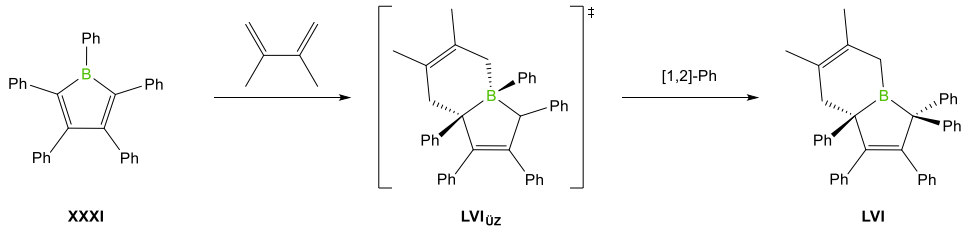
Nachdem die Alkine sich als sehr gut geeignete Reaktanden für das Carboranyl-substituierte 9-Borafluoren **13** herausgestellt haben und einen sehr schnellen Reaktionsumsatz zeigten, ist die Variation auf die Alkene als etwas elektronenärmere C–C-Mehrfachbindungsysteme naheliegend. Im Gegensatz zu den Alkinen sind für Alkene bisher keine Insertionsreaktionen an Borolsystemen bekannt. Stattdessen reagiert das *in situ* dargestellte 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol **LIII** bzw. dessen Dimer **[LIII]$_2$** in einer [4+2]-Cycloaddition mit Alkenen zu 7-Boranorbornadienen (Schema 2.15).[59]



Schema 2.15: Darstellung der Boranorbornadiene **LIV$_{A/B/C}$**

Im Jahr 2019 übertrug *Martin* diese Reaktivität auf das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** durch die Umsetzung mit 1,3-Cyclohexadien in einer analogen [4+2]-Cycloaddition zu dem

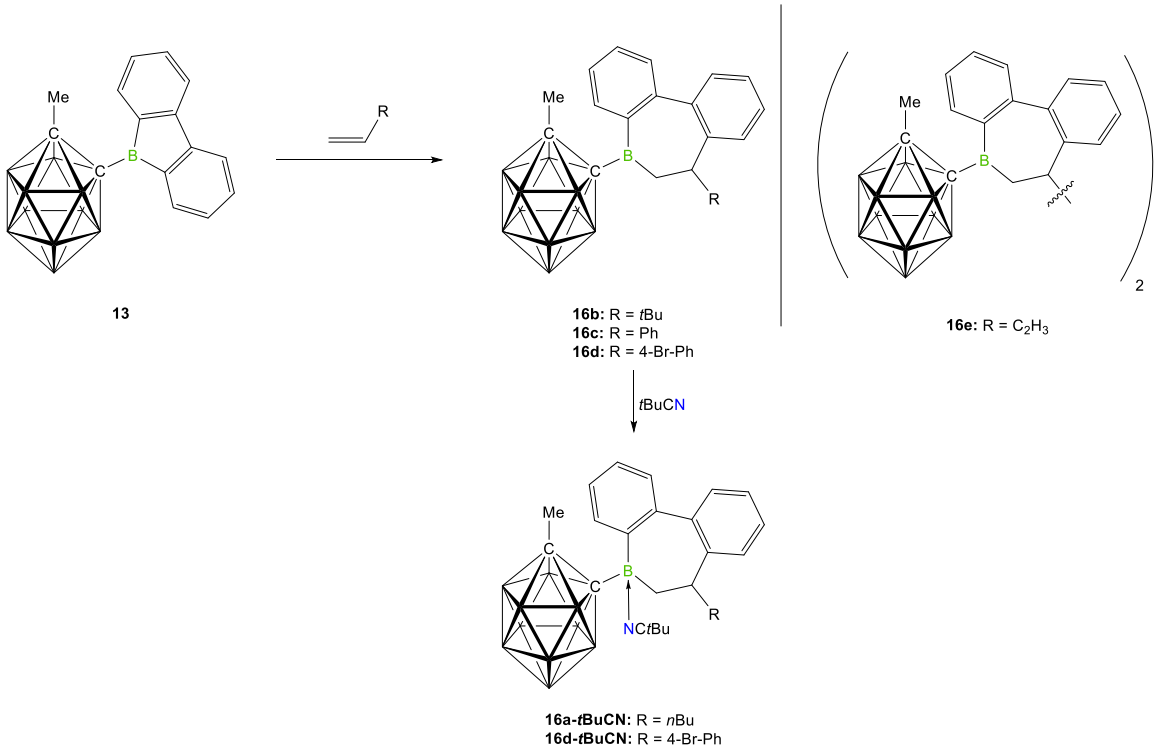
Boranorbornadien **LV**. Bei der Umsetzung von **XXXI** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien reagiert das Dien dagegen über die endocyclische B–C-Bindung gefolgt von einer [1,2]-Phenyl-Umlagerung zum Bicyclus **LVI** (Schema 2.16).[141]



Schema 2.16 Darstellung des Bicyclus **LVI** durch Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und anschließender [1,2]-Phenyl-Umlagerung.

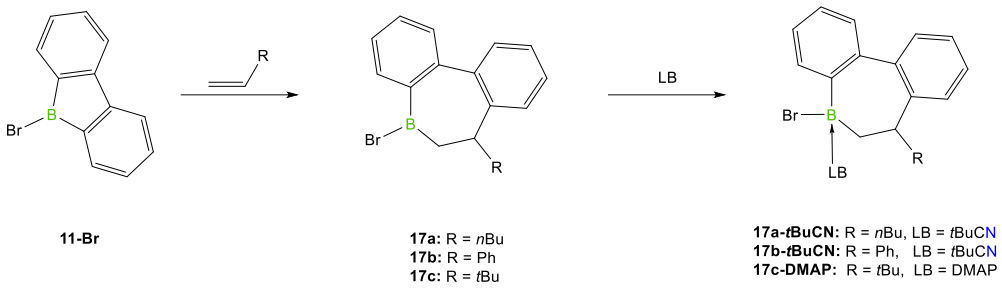
Die Reaktivität von 9-Borafluorenen gegenüber Alkenen ist dagegen bisher gänzlich unerforscht. Das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** wurde analog zu den Alkinen auf Raumtemperatur mit 1-Hexen (*n*-Hexen), 3,3-Dimethyl-1-buten (Neohexen), Phenylethen (Styrol), 4-Bromphenylethen (4-Bromstyrol) und 1,3-Butadien umgesetzt (Schema 2.17).[142] Bei allen Reaktionen konnte eine vollständige Umsetzung von **13** über einen Zeitraum von mehreren Stunden (3 – 16 h) beobachtet werden, sichtbar auch durch die langsame Entfärbung der Reaktionslösung von orange zu gelb. Die Umsetzung mit 1-Hexen verlief dabei am schnellsten (ca. 3 h) und die Umsetzung mit 4-Bromstyrol am langsamsten (16 h). Es wurden jeweils fünf Äquivalente der Alkene eingesetzt, da stöchiometrische Mengen zu einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen führten. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung der Resonanz (**13**: 65.9 ppm) zu höheren Frequenzen mit chemischen Verschiebungen von 77.8 (1-Hexen), 79.8 (Neohexen), 78.0 (Styrol), 79.4 (4-Bromstyrol) und 78.6 ppm (1,3-Butadien). Analog zu den Alkinen findet auch bei den Alkenen eine Insertion in die endocyclische B–C-Bindung statt, wodurch die entsprechenden 6,7-Dihydroborepine entstehen (Schema 2.15). Eine Isolierung des Insertionsprodukts mit 1-Hexen war trotz quantitativer Umsetzung im NMR nicht möglich, jedoch für die Umsetzungen mit Neohexen (**16b**), Styrol (**16c**) und 4-Bromstyrol (**16d**) mit Ausbeuten von 25% (**16b**), 49% (**16c**) und 79% (**16d**). Die Umsetzung mit 1,3-Butadien führte zu zweifacher Insertion und somit zum dimeren Hauptprodukt **16e** – vergleichbar zu Dimer **15c** (nach Umsetzung mit 1,5-Hexadiin) – wobei sowohl die Stöchiometrie als auch die Reaktionstemperatur keine signifikante Auswirkung auf die Produktzusammensetzung aufwiesen. Jedoch konnte massenspektrometrisch auch das Monomer bei *m/z* = 374.3201 (ber.: *m/z* = 374.3209) nachgewiesen werden. Eine saubere Isolierung des Monomers oder des Dimers **16e** war nicht möglich. Da sich, wie oben bereits beschrieben, eine Isolierung des Insertionsproduktes der Umsetzung mit 1-Hexen als nicht möglich erwies, wurde die Reaktionsmischung mit *tert*-Butylacetonitril umgesetzt, wodurch das

Addukt **16a-*t*BuCN** in einer Ausbeute von 57% isoliert werden konnte. Eine analoge Durchführung der Reaktion mit 4-Bromstyrol führte zu Addukt **16d-*t*BuCN** in einer Ausbeute von 88%.



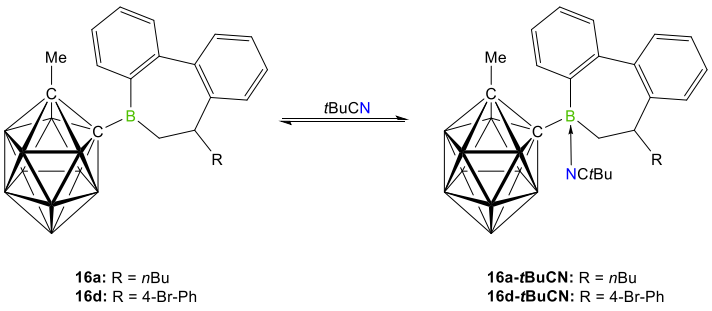
Schema 2.17: Darstellung der 6,7-Dihydroborepine **16b-e**, sowie der Insertions-Addukte **16a-*t*BuCN** und **16d-*t*BuCN**.

Analog zu Verbindung **13** wurde die Umsetzung von 1-Hexen, Neohexen und Styrol auch mit 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** durchgeführt (Schema 2.18). Hier konnte jedoch bei einer 1:1-Stöchiometrie bei Raumtemperatur keine Umsetzung beobachtet werden. Eine Erhöhung auf zehn Äquivalente des Alkenderivates zeigt im Falle des 1-Hexens nach einer Woche einen Umsatz von 1-2%. Daraufhin wurden die Reaktionen mit zehn Äquivalenten bei 80 °C wiederholt, was mit 1-Hexen nach sieben Tagen zu einer vollständigen Umsetzung führte. Im Vergleich dazu benötigten die Insertionsreaktionen mit Neohexen und Styrol 21 Tage zur Vervollständigung. Das Ende der Reaktion konnte erneut im ^{11}B-NMR-Spektrum anhand der Resonanzen bei 74.1 (1-Hexen), 73.8 (Styrol) und 74.7 ppm (Neohexen) beobachtet werden. Jedoch war auch hier eine Isolierung der Insertionsprodukte nicht möglich, wodurch auf die oben beschriebene Adduktbildung mit *tert*-Butylacetonitril (1-Hexen: **17a-*t*BuCN**, Neohexen: **17-*t*BuCN**) oder Dimethylaminopyridin (DMAP) (Styrol: **17c-DMAP**) zurückgegriffen werden musste. Diese Addukte konnten in Ausbeuten von 57% (**17a-*t*BuCN**), 64% (**17b-*t*BuCN**) und 33% (**17c-DMAP**) isoliert werden.



Schema 2.18: Darstellung der 6,7-Dihydroborepin-Addukte **17a-tBuCN**, **17b-tBuCN** und **17c-DMAP**.

Die Bildung der 6,7-Dihydroborepine kann wie beschrieben an der ^{11}B-NMR-Resonanz des Siebenrings bei 77.8 (1-Hexen) (**16a**), 79.8 (**16b**), 78.0 (**16c**), 79.4 (**16d**) und 78.6 ppm (**16e**) beobachtet werden. Die Umsetzungen zu den Addukten **16a-*t*BuCN** und **16d-*t*BuCN** führten zu einer Quarternisierung des zentralen Boratoms und einer Verschiebung der entsprechenden Resonanz zu 21.5 (**16a-*t*BuCN**) und 32.6 ppm (**16d-*t*BuCN**). Für die Bromderivate wird ähnliches beobachtet. Die nach der Insertion erhaltenen ^{11}B-NMR-Resonanzen bei 74.1 (**17a**: 1-Hexen), 73.8 (**17b**: Styrol) und 74.7 ppm (**17c**: Neohexen) verschieben sich mit der Adduktbildung hin zu 8.4 (**17a-*t*BuCN**), 8.8 (**17b-*t*BuCN**) und 8.4 ppm (**17c-DMAP**). Verglichen dazu können die chemischen Verschiebungen für die Addukte **16a-*t*BuCN** und **16d-*t*BuCN** mit einem reversiblen Gleichgewicht in Lösung zwischen den Insertionsprodukten und den jeweiligen Addukten erklärt werden (Schema. 2.19). Eine Zugabe weiterer Äquivalente von *tert*-Butylacetonitril zu Lösungen der isolierten Addukte **16a-*t*BuCN** und **16d-*t*BuCN** führt zu einer Verschiebung des reversiblen Gleichgewichts und somit zu einer Verschiebung der jeweiligen ^{11}B-NMR-Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen.



Schema 2.19: Reversibles Gleichgewicht zwischen den 6,7-Dihydroborepinen und den 6,7-Dihydroborepin-Addukten **16a-*t*BuCN** und **16d-*t*BuCN**.

Die 6,7-Dihydroborepin-Addukte **17a-*t*BuCN**, **17b-*t*BuCN** und **17c-DMAP** zeigen dagegen keine Verschiebung ihrer ^{11}B-NMR-Resonanzen durch weitere Zugabe der *Lewis*-Base. Ohnehin befinden sich die chemischen Verschiebungen dieser Addukte bereits im Bereich für *Lewis*-Basen-Addukte von Boranen oder Borepinen.[143]

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist außerdem die CH_2- ($C14_{Alkyl}$–H_2) und die CH-Gruppe ($C13_{Alkyl}$–H) des insertierten Alkens zu finden (Abb. 2.26/Tab. 2.7). Für die CH-Gruppe ($C13_{Alkyl}$–H) werden Resonanzen zwischen 3.03 und 2.04 ppm detektiert, lediglich Verbindung **17b-*t*BuCN** zeigt eine stark zu höheren Frequenzen verschobene Resonanz bei 4.40 ppm. Der genaue Grund dafür ist nicht bekannt, da im Vergleich zu Verbindung **17a-*t*BuCN** der *n*-Butylsubstituent am $C13_{Alkyl}$ nur durch eine *tert*-Butylgruppe ausgetauscht wurde und auch alle Parameter der Messungen identisch waren. Allgemein werden für die CH_2-Gruppe ($C14_{Alkyl}$–H_2) zwei Signale gefunden, da aufgrund des Ringes keine freie Drehung um die $C13_{Alkyl}$–$C14_{Alkyl}$-Bindungsachse möglich ist und es daher ein *trans*- und ein *cis*-ständiges Wasserstoffatom gibt (relativ zum Wasserstoff des $C13_{Alkyl}$). Das *trans*-ständige Wasserstoffatom wird dabei bei niedrigeren Resonanzen beobachtet (Tab. 2.7), welches aufgrund seiner höheren $^{3}J_{HH}$-Kopplung von ca. 19 Hz, vom *cis*-ständigen Wasserstoffatom mit einer $^{3}J_{HH}$-Kopplung von 13 Hz unterschieden werden kann. Das *cis*-ständige Wasserstoffatom verändert seine chemische Verschiebung teilweise sehr deutlich je nach Substituenten am $C13_{Alkyl}$. So kann die Resonanz für **16b** (*tert*-Butylsubstituent) bei einer chemischen Verschiebung von 2.50 ppm, bei **16c** (Phenylsubstituent) dagegen bei 4.35 ppm gefunden werden. Das am $C2_{Aryl}$-gebundene Wasserstoffatom ist dagegen unbeeinflusst von den Substituenten am $C13_{Alkyl}$. Dagegen ist hier der Substituent am zentralen Boratom entscheidend. Für die Produkte **16b** bis **16d-*t*BuCN** mit einem Carboranylsubstituenten befinden sich die Resonanzen des $C2_{Aryl}$–H im Bereich von 7.72 bis 7.46 ppm, für die 6,7-Dihydroborepin-Addukte mit Bromsubstituenten zwischen 8.67 und 8.60 ppm für *tert*-Butylacetonitril als *Lewis*-Base (**17a-*t*BuCN**/**17b-*t*BuCN**) und bei 8.20 ppm mit DMAP als *Lewis*-Base (**17c-DMAP**).

Tab. 2.7: Ausgewählte NMR-Resonanzen [ppm] der 6,7-Dihydroborepine **16b-e**, sowie der 6,7-Dihydroborepin-Addukte **16a-*t*BuCN** bis **17c-DMAP**. Alle Proben wurden in C_6D_6 aufgenommen.

Verbindung	^{11}B-NMR	^{1}H-NMR	^{1}H-NMR	^{1}H-NMR	^{13}C{^{1}H}-NMR	^{13}C{^{1}H}-NMR	^{13}C{^{1}H}-NMR	^{13}C{^{1}H}-NMR
	B_{Ring}	C13$_{Alkyl}$–H	C14$_{Alkyl}$–H_2	C2$_{Aryl}$–H	$C1_{Aryl}$–B	$C13_{Alkyl}$	$C14_{Alkyl}$–B	$C_{Cluster}$–B
16b	79.9	3.03	2.50/1.84	7.46	141.7	48.2	45.0	75.1
16c	79.2	2.83	4.35/1.72	7.51	141.3	43.7	47.0	75.1
16d	79.6	2.66	4.16/1.72	7.50	141.2	43.1	46.7	74.9
16e	78.6	/	/	/	/	/	/	/
16a-*t*BuCN	21.5	2.04	4.26/1.61	7.72	143.0	44.7	40.8	79.5
16d-*t*BuCN	32.6	2.81	1.53/1.43	7.65	143.2	39.0	43.6	78.8
17a-*t*BuCN	8.4	2.88	2.29/1.55	8.60	142.3	40.5	44.0	/
17b-*t*BuCN	8.8	4.40	2.43/2.31	8.67	142.1	46.6	40.5	/
17c-DMAP	8.4	2.58	1.89	8.20	146.9	50.6	31.7	/

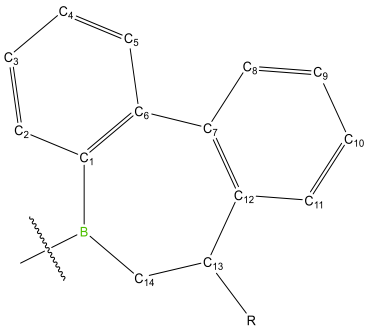


Abb 2.26: Schematische Nummerierung innerhalb der 6,7-Dihydroborepine.

Der Einfluss von DMAP als *Lewis*-Base wird auch im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum sichtbar. Das $C1_{Aryl}$–B-Kohlenstoff weist für die Verbindungen **16b** bis **17b-*t*BuCN** chemische Verschiebungen zwischen 143.2 und 141.2 ppm auf. Das DMAP-Addukt **17c-DMAP** zeigt hier eine Resonanz bei 146.9 ppm. Dieser Einfluss zeigt sich auch durch eine zu höherer Frequenz verschobenen Resonanz des $C13_{Alkyl}$ bei 50.6 ppm und einer Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen des $C14_{Alkyl}$ hin zu 31.7 ppm. Für die anderen Verbindungen (**16b** bis **17b-*t*BuCN**) befinden sich die Resonanzen für $C13_{Alkyl}$ und $C14_{Alkyl}$ zwischen 48.2 und 39.0 ppm ohne erkennbaren Trend. Das am zentralen Boratom gebundene Clusterkohlenstoffatom $C_{Cluster}$–B weist durch die Quarternisierung des benachbarten Boratoms eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen auf. So werden die entsprechenden Resonanzen im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum der 6,7-Dihydroborepine **16b-d** bei ca. 75 ppm und die der Addukte bei ca. 79 ppm beobachtet.

Für die Verbindungen **16b** bis **17c-DMAP** konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten und auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden. Hierbei sei zuerst erwähnt, dass die Verbindungen **16b** bis **17c-DMAP** je ein Chiralitätszentrum am $C13_{Alkyl}$ besitzen. Die erhaltenen Festkörperstrukturen enthalten jeweils beide Enantiomere in ihren Elementarzellen, weshalb auch bei den gemessenen NMR-Spektren von racemischen Gemischen ausgegangen werden kann. Unabhängig von der Konfiguration am $C13_{Alkyl}$ ist immer eine Orientierung des Substituenten am $C13_{Alkyl}$ weg vom Siebenring erkennbar (Abb. 2.27/Abb. 2.28).

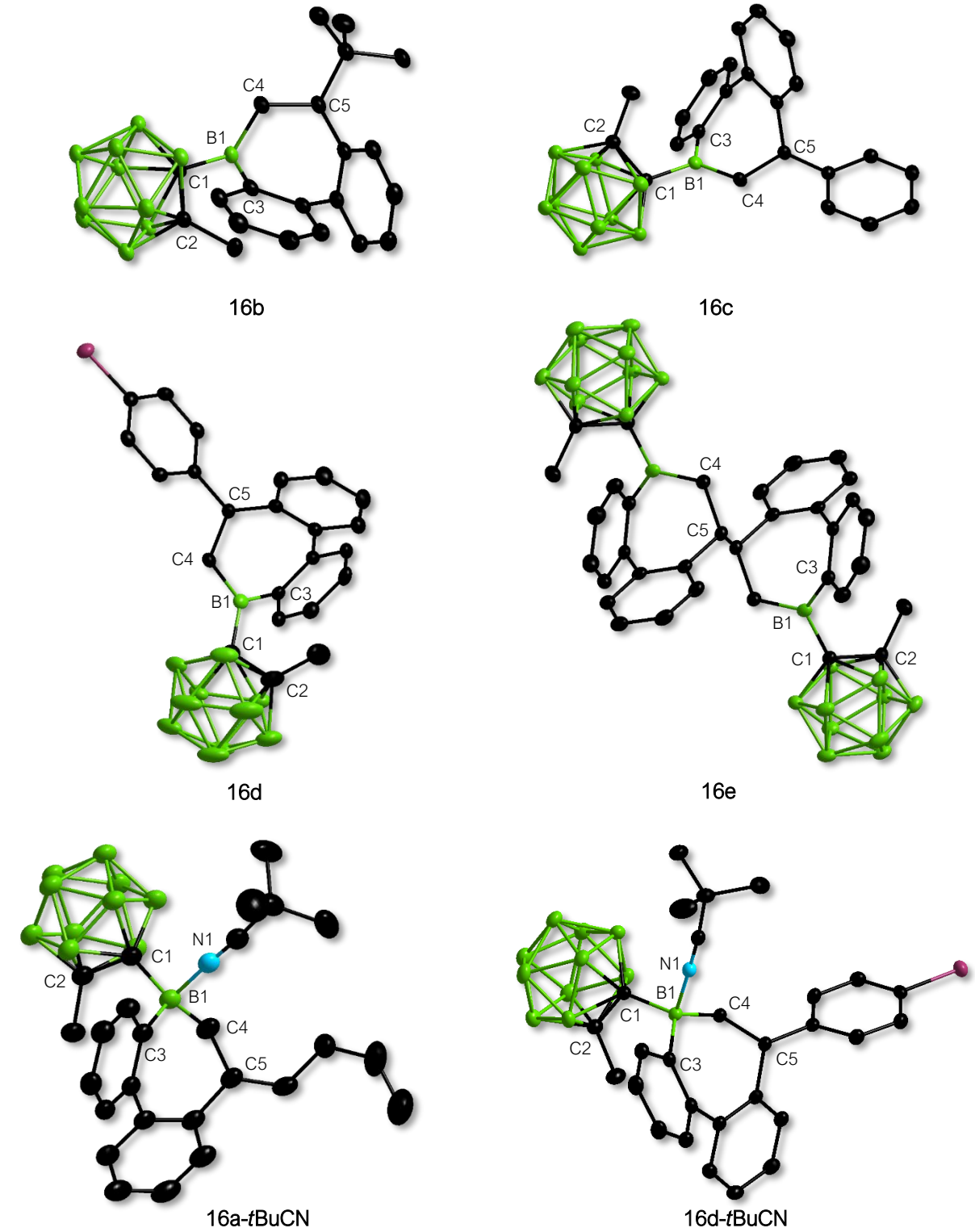


Abb. 2.27: Molekülstrukturen der Dihydroborepine **16b** bis **16d-*t*BuCN** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **16b** bis **16d-*t*BuCN** sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

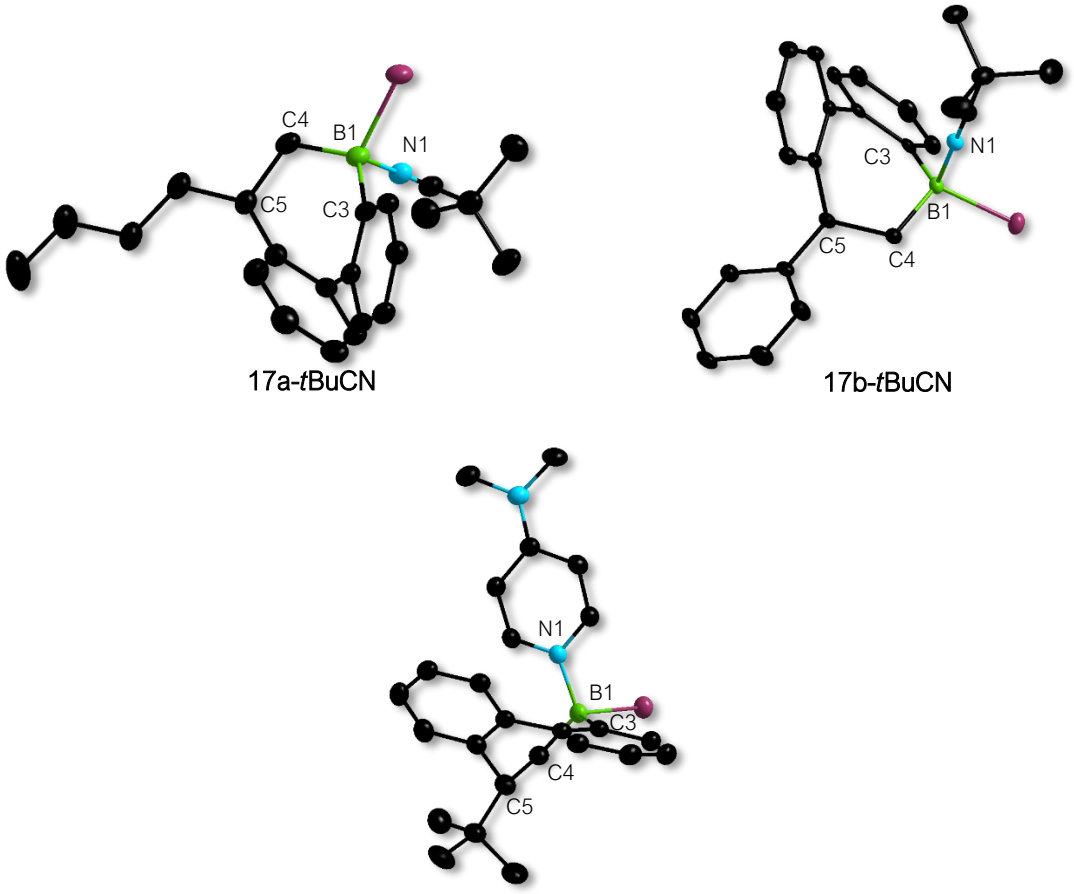


Abb. 2.28: Molekülstrukturen der Dihydroborepine **17a-*t*BuCN** bis **17c-DMAP** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **17a-*t*BuCN** bis **17c-DMAP** sind in Tabelle 2.8 aufgelistet.

Die C4−C5-Bindungslängen der Verbindungen sind im Vergleich zu den Borepinen **15a-c** (1.345(2) bis 1.357(7) Å) verlängert und liegen mit 1.552 bis 1.538 Å im Bereich einer C−C-Einfachbindung.[105] Ansonsten zeigen sich die Bindungsabstände um das B1 unbeeinflusst von den unterschiedlichen Alkenen bzw. den Substituenten am C5. Einfluss hat dagegen die Addition der *Lewis*-Base. Diese bewirkt eine leichte Verlängerung der Bindungsabstände B1−C1, B1−C3 und B1−C4 erkennbar durch den Vergleich der Verbindungen **16b-e** mit **16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN** (Tab. 2.8). Der C3−B1−C4-Bindungswinkel zeigt trotz der Quarternisierung des B1 nur eine leichte Stauchung von ca. 120 °(**16b-e**) zu 118 ° (**16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN**). Diese Stauchung nimmt jedoch bei den Addukten **17a-*t*BuCN**, **17b-*t*BuCN** und **17c-DMAP** leicht zu mit einem C3−B1−C4-Bindungswinkel von ca. 115 ° (**17a-*t*BuCN**, **17b-*t*BuCN**) und 113.9 °(**17c-DMAP**). Dieser Trend ist auch umgekehrt am N1−B1−C4-Bindungswinkel zu beobachten. Dieser wächst von ca. 104 ° (**16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN**) auf ca. 108° – 109° (**17a-*t*BuCN**/**17b-*t*BuCN**/**17c-DMAP**).

Tab. 2.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 6,7-Dihydroborepine **16b-e**, sowie der 6,7-Dihydroborepin-Addukte **16a-*t*BuCN** bis **17c-DMAP**.

Verbindung	B1−C1	C1−C2	B1−C3	B1−C4	C4−C5	B1−N1	C3−B1−C4	N1−B1−C4
16b	1.614(2)	1.671(19)	1.555(2)	1.567(2)	1.552(19)	/	119.6(12)	/
16c	1.604(17)	1.681(16)	1.566(17)	1.563(17)	1.538(15)	/	119.5(10)	/
16d	1.606(5)	1.660(6)	1.555(5)	1.560(5)	1.541(5)	/	120.2(3)	/
16e	1.610(16)	1.673(15)	1.556(17)	1.557(17)	1.551(15)	/	120.5(10)	/
16a-*t*BuCN	1.683(2)	1.671(19)	1.622(2)	1.602(2)	1.550(2)	1.607(19)	117.4(12)	104.1(12)
16d-*t*BuCN	1.689(2)	1.668(2)	1.629(2)	1.616(2)	1.546(2)	1.608(2)	118.0(13)	103.5(13)
17a-*t*BuCN	/	/	1.606(2)	1.609(2)	1.541(2)	1.587(2)	115.3(12)	108.8(12)
17b-*t*BuCN	/	/	1.608(2)	1.611(2)	1.542(2)	1.590(2)	115.8(13)	107.8(13)
17c-DMAP	/	/	1.612(3)	1.610(3)	1.546(3)	1.586(3)	113.9(17)	109.5(17)

Der Einfluss des sterisch anspruchsvollen Carboranylsubstituenten gegenüber einem Bromatom am zentralen Boratom kann durch eine leichte Verkürzung des B1–C3-Bindungsabstandes (**16d-*t*BuCN**: 1.629(2) Å; **17b-*t*BuCN**: 1.608(2) Å), sowie des B1–N1-Bindungsabstandes (**16d-*t*BuCN**: 1.608(2) Å; **17b-*t*BuCN**: 1.590 (2) Å) von **16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN** hin zu **17a-*t*BuCN** bis **17c-DMAP** beobachtet werden (Tab. 2.8). Die Länge der C4–C5-Einfachbindung ist dagegen von all dem unbeeinflusst.

Trotz der Verkürzung der B1–N1-Bindung von **16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN** im Vergleich zu **17a-*t*BuCN** /**17b-*t*BuCN** können im IR-Spektrum der Verbindungen **16a-*t*BuCN** bis **17b-*t*BuCN** nahezu identische Wellenzahlen für die Streckschwingung der C≡N-Bindung detektiert werden (**16a-*t*BuCN**: ν = 2323 cm^{-1}, **16d-*t*BuCN**: ν = 2316 cm^{-1}, **17a-*t*BuCN**: ν = 2319 cm^{-1}, **17b-*t*BuCN**: ν = 2318 cm^{-1}). Da ausschließlich eine σ-Hinbindung vom HOMO des *t*BuCN (lokalisiert am N1) in das LUMO des jeweiligen 6,7-Dihydroborepins (lokalisiert am B1) erfolgt, ist die C≡N-Bindung von den verschiedenen Substituenten unbeeinflusst.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen bereits die erhöhte Reaktivität bzw. Geschwindigkeit der Umsetzung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13** gegenüber Alkenen im Vergleich zum Bromderivat **11-Br**. Die Umsetzungen von **13** benötigten je nach Alken zwischen drei und 16 Stunden bei einer 1:5-Stöchiometrie. Die Umsetzung von **11-Br** dagegen erforderten eine Reaktionszeit von einer Woche (**17a-*t*BuCN**) bzw. drei Wochen (**17b-*t*BuCN/17c-DMAP**) bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und zehn Äquivalenten Alken. Um diese experimentellen Ergebnisse genauer zu verstehen, wurden in Kooperation mit *Prof. Dr. Zhenyang Lin* und *Xueying Guo* der Hong Kong University (HKUST) DFT-Rechnungen (M062X[121a-c]/6-31G**[121d, 121e]) angefertigt. Es wurden die Energieprofile für die Insertionsreaktionen verschiedener Olefine (1-Hexen, Neohexen, Styrol) in das Carboranyl-, Brom- und Phenyl-substituierte 9-Borafluoren berechnet. Ebenso wurden energetische Betrachtungen zur Regioselektivität durchgeführt. Hierbei wurden die 1,2- und die 2,1-Insertion des Alkens am Beispiel des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13** einander gegenübergestellt.[142]

Die Produkte **16b** bis **17c-DMAP** zeigen, dass die 1,2-Insertion (Abb. 2.29) gegenüber der 2,1-Insertion (Abb. 2.30) bevorzugt vorliegt. Allgemein ist für diesen Reaktionsmechanismus anzunehmen, dass das Olefin formal als Nucleophil und das 9-Borafluoren als Elektrophil reagiert, mit dem zentralen Boratom als *Lewis*-acides Zentrum.

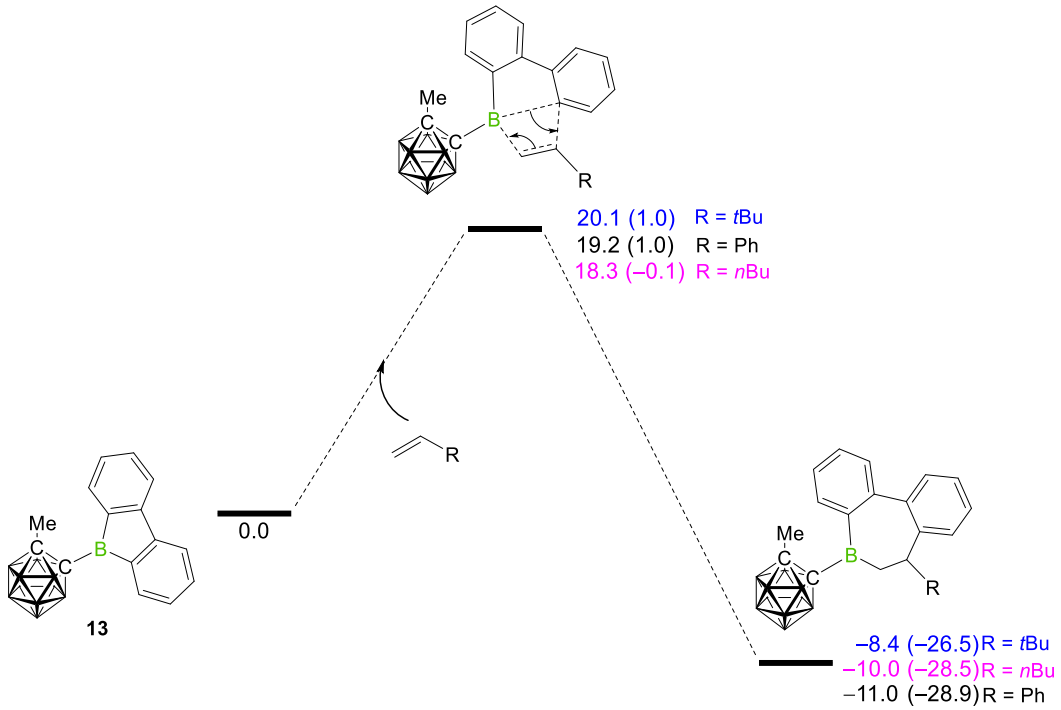


Abb. 2.29: Berechnetes Energieprofil für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13**. Relative freie Energien und elektronische Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Für die 1,2-Insertion ergibt das mit *n*-Butyl-substituierte Olefin die geringste Energiebarriere, aufgrund der elektronenschiebenden Eigenschaften der *n*-Butylgruppe, welche an dem terminalen, olefinischen Kohlenstoffatom eine höhere π-Elektronendichte verursachen. Die Neohexen-Insertion in die B–C-Bindung weist die höchste Energiebarriere auf, welche primär durch die signifikante sterische Abstoßung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Borafluorenring bedingt ist. Abbildung 2.30 zeigt die Aufweitung des C–C-Bindungsabstandes im Übergangszustand zwischen **13** und Neohexen (2.022 Å) durch die beschriebene sterische Abstoßung im Vergleich zu den anderen beiden Olefinderivaten (1-Hexen: 1.977 Å, Styrol: 1.959 Å).

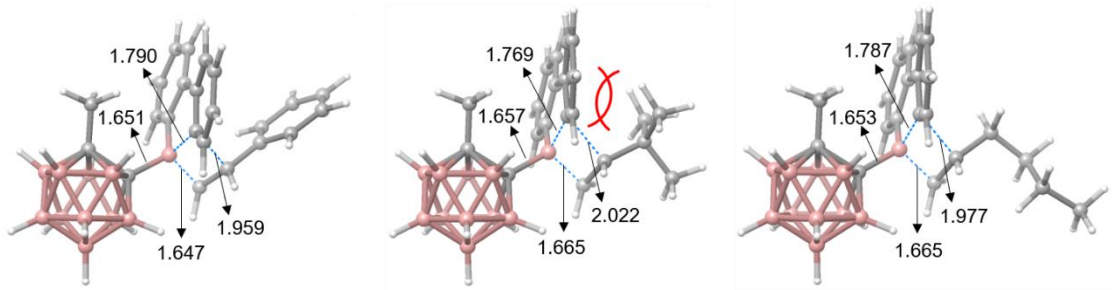


Abb. 2.30: Berechnete Übergangszustände für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13**. Bindungslängen/Atomabstände sind in [Å] angegeben.

Um den Einfluss von elektronischen und sterischen Effekten weiter zu untersuchen, wurde die Alkeninsertion in die endocyclische B–C-Bindung auch in umgekehrter Richtung, der 2,1-Insertion mit dem inneren olefinischen Kohlenstoffatom als Nucleophil, berechnet (Abb. 2.31).

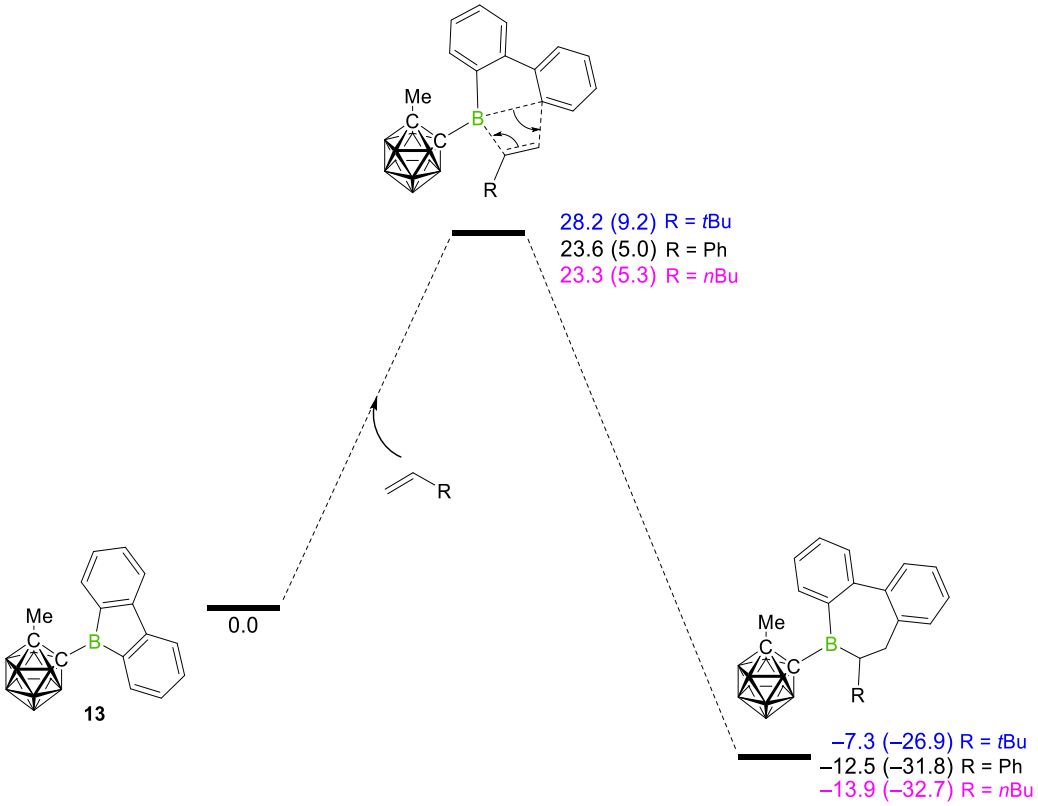


Abb. 2.31: Berechnetes Energieprofil für die 2,1-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13**. Relative freie Energien und elektronische Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Wie aufgrund der sterischen Abstoßungen erwartet, sind die Energiebarrieren deutlich höher als bei der 1,2-Insertion, mit 5.0 kcal/mol mehr für die Insertion von *n*-Hexen bis zu 8.1 kcal/mol für Neohexen. Es zeigt sich somit auch der gleiche Trend (bezüglich der Energiebarrieren in Abhängigkeit des Substituenten) wie zuvor, diesmal jedoch nicht allein bedingt durch die höhere sterische Abstoßung des *tert*-Butylsubstituenten des Neohexens, da für die 2,1-Styrol-Insertion sogar ein noch längerer B–C-Bindungsabstand im Übergangszustand gefunden werden kann (Styrol: 1.719 Å; Neohexen: 1.708 Å) (Abb. 2.32).

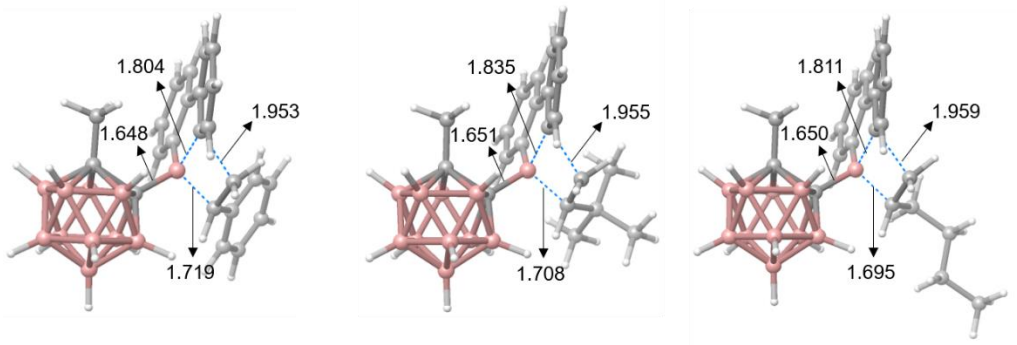


Abb. 2.32: Berechnete Übergangszustände für die 2,1-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13**. Bindungslängen/Atomabstände sind in [Å] angegeben.

All diese Resultate implizieren, dass eine 1,2-Insertion der Olefine gegenüber einer 2,1-Insertion sowohl elektronisch als auch sterisch bevorzugt wird, und stehen im Einklang mit den experimentellen Befunden.

Um auch den Effekt des Substituenten am zentralen Boratom des 9-Borafluorens zu berücksichtigen, wurde die 1,2-Insertion der Olefine ebenfalls für das 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** (Abb. 2.33) und das 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** (Abb. 2. 35) berechnet. Die Energieprofile zeigen, dass sowohl für das Phenyl- als auch das Bromderivat der Reaktionsmechanismus ebenfalls eine 1,2-Insertion mit nucleophilen Angriff des terminalen, olefinischen Kohlenstoffs am elektrophilen Borzentrum des 9-Borafluorens beinhaltet.

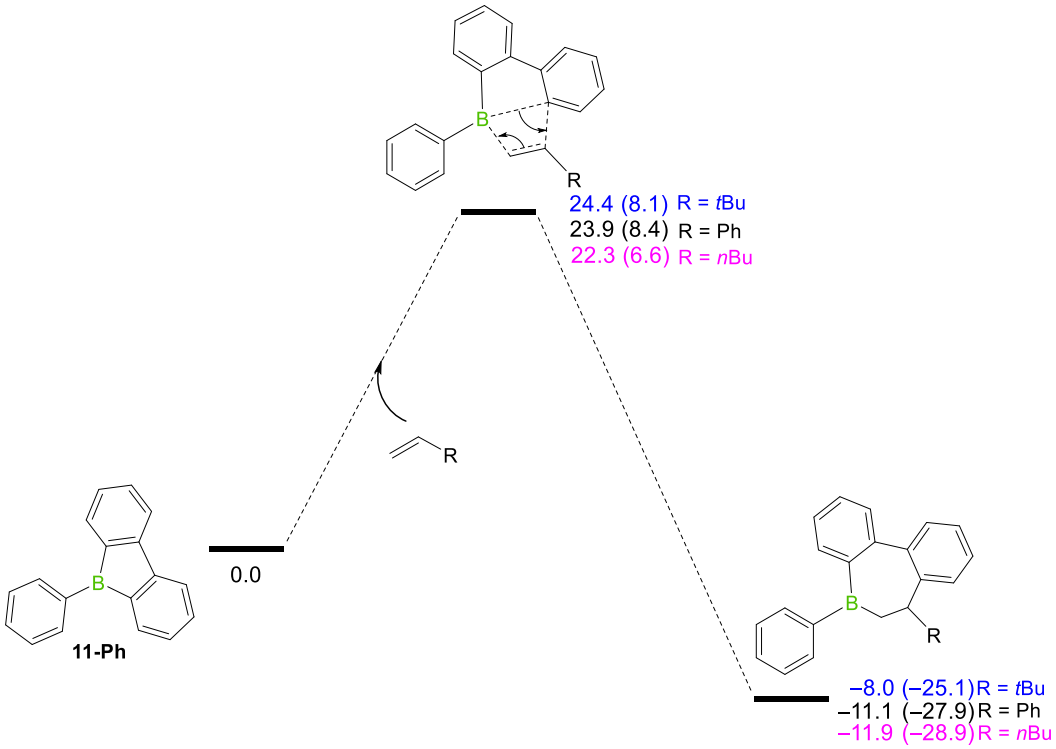


Abb. 2.33: Berechnetes Energieprofil für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Phenyl-9-borafluorens **11-Ph**. Relative freie Energien und elektronische Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Die Energiebarriere der Insertion ist im Falle des 9-Phenyl-9-borafluorens **11-Ph** jedoch signifikant höher als die des Carboranylderivats **13**. Dies deckt sich mit den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Eigenschaften und Untersuchungen von *Mirkin*, der einem über das Kohlenstoffatom-gebundene Dicarba-*closo*-dodecaboran einen ähnlich starken elektronenziehenden Effekt zuordnet wie einem 2,3,5,6-Tetrafluorphenylsubstituenten.[144] Der stärkere −I-Effekt des Carboranyls bewirkt ein höheres Elektronendefizit am zentralen Boratom und erhöht somit dessen Elektrophilie und Reaktivität im Vergleich zum phenylsubstituierten 9-Borafluoren. Im Übergangszustand der 1,2-Insertion des Olefins in das 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** zeigt sich der gleiche Trend wie zuvor mit einer sterischen Abstoßung und einem aufgeweiteten C−C-Abstand für das *tert*-Butylderivat (Abb. 2.34).

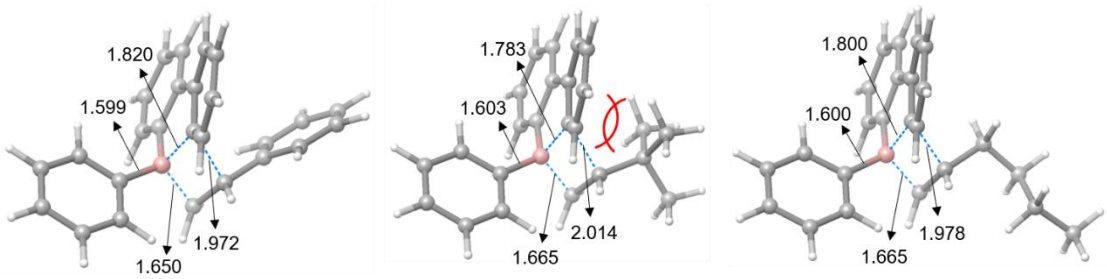


Abb. 2.34: Berechnete Übergangszustände für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B−C-Bindung des 9-Phenyl-9-borafluorens **11-Ph**. Bindungslängen/Atomabstände sind in [Å] angegeben.

Jedoch ist der Unterschied der relativen Energien des Übergangszustands zwischen *n*-Hexen und Neohexen als Substrat nur noch ca. 2 kcal/mol. Dies kann an dem geringeren sterischen Anspruch der Phenylgruppe im Vergleich zur Carboranylgruppe liegen, wodurch die Sterik im Übergangszustand an Bedeutung verliert.

Die berechneten Energieprofile für die 1,2-Insertion des Olefins in das 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** zeigen die höchsten berechneten Energiebarrieren mit 24.5 bis 26.1 kcal/mol (Abb. 2.35). Dies wiederum stimmt mit der, durch cyclovoltammetrische Messungen bestimmten Elektrophile von **11-Br**, welche im Vergleich zu **13** und **11-Ph** am niedrigsten ist, überein (siehe Kapitel 2.3.1).

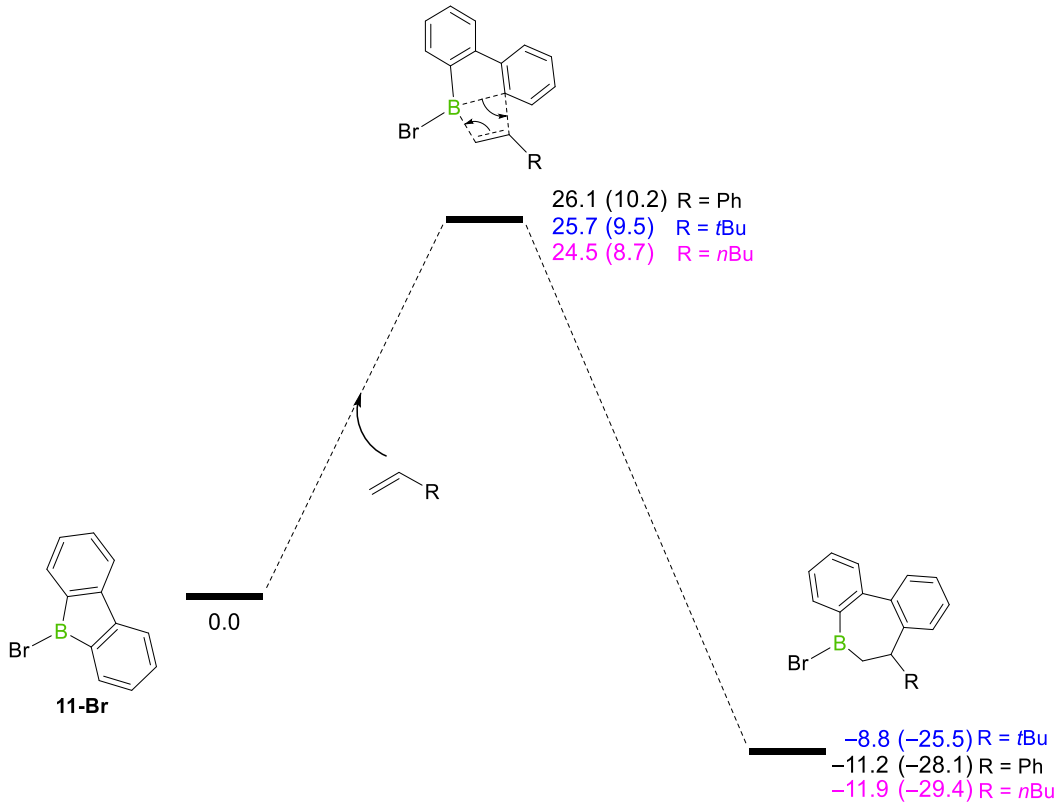


Abb. 2.35: Berechnetes Energieprofil für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Brom-9-borafluorens **11-Br**. Relative freie Energien und elektronische Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Analog zu den vorigen Derivaten (**13** und **11-Ph**) zeigt sich im Übergangszustand (Abb. 2.36) für das *tert*-Butylderivat der längste C–C-Abstand mit 2.014 Å gegenüber 1.972 (Styrol) bzw. 1.978 Å (*n*-Hexen). Diesmal ist jedoch die Energiebarriere für die Insertion von Styrol mit 26.1 kcal/mol leicht höher als für Neohexen mit 25.7 kcal/mol. Möglicherweise liegt dies am weiter verringerten sterischen Einfluss des Broms im Vergleich zu der Phenylgruppe.

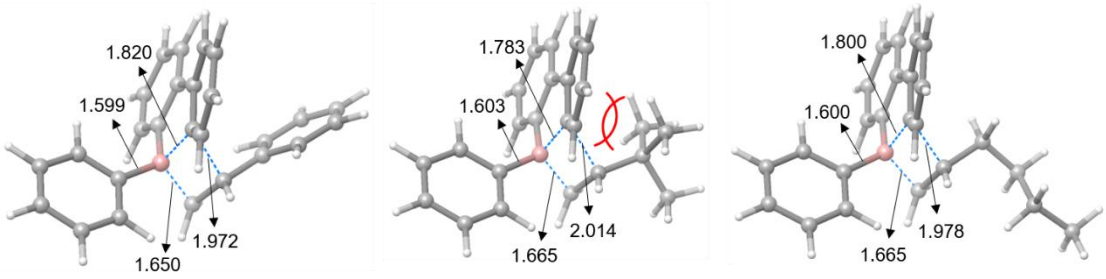


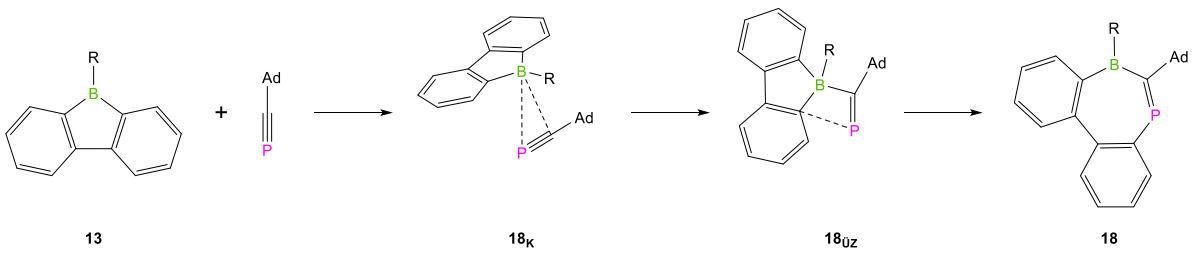
Abb. 2.36: Berechnete Übergangszustände für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Brom-9-borafluorens **11-Br**. Bindungslängen/Atomabstände sind in [Å] angegeben.

Die vorgestellten experimentellen und theoretischen Erkenntnisse widersprechen zum Teil den in Kapitel 2.3.1 bestimmten *Lewis*-Aciditäten der 9-Borafluorene **11-Br**, **13** und **11-Ph**. Allerdings berücksichtigt die *Gutmann-Beckett*-Methode nicht zusätzlich sterische Effekte der

Substituenten.[123] Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, besitzt das 9-Borafluoren **13** bzw. das zentrale Boratom die höchste Elektrophilie (CV), die höchste Fluoridionenaffinität, das energetisch niedrigste LUMO, die höchste Antiaromatizität (NICS) und die positivste Ladung (gemäß NPA). Diese Befunde belegen die erhöhte Reaktivität des 9-Borafluorens **13** im Vergleich zu **11-Br** und **11-Ph**, und stehen mit den soeben diskutierten DFT-Rechnungen sowie den experimentellen Ergebnissen im Einklang.

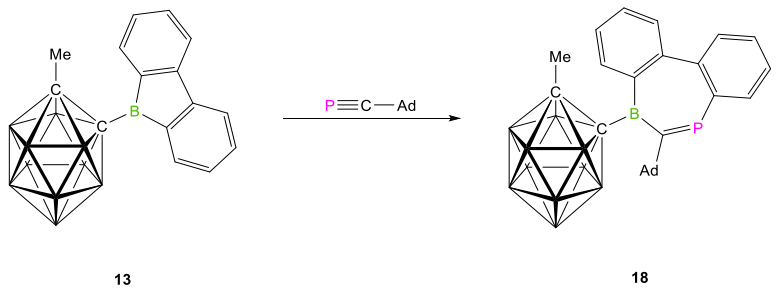
2.3.4.3 Reaktivität gegenüber Adamantyl-Phosphaalkin

In Kapitel 1.3.3 wurde bereits die Reaktivität von Phosphaalkinen gegenüber Pentaphenylborol **XXXI** und dem 9-Phenyl-9-borafluoren **11-Ph** vorgestellt. Im Falle des 9-Borafluorens fand eine Insertion des Phosphaalkins in die endocyclische B–C-Bindung des BC_4-Rings analog zu der Alkininsertion statt.[89] Dabei stellt das Kohlenstoffatom den nucleophilen Teil des Phosphaalkins dar und nimmt nach der Insertion die zum Boratom benachbarte Position ein (Schema 2.20).



Schema 2.20: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Insertion von Adamantylphosphaalkin in das 9-Borafluoren **13** (R = 1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$).

Die Umsetzung des 9-Borafluorens **13** mit Adamantylphosphaalkin auf Raumtemperatur führt zur sofortigen Bildung des analogen Insertionsproduktes **18** (Schema 2.21). Dieses konnte in 48%-iger Ausbeute isoliert werden.

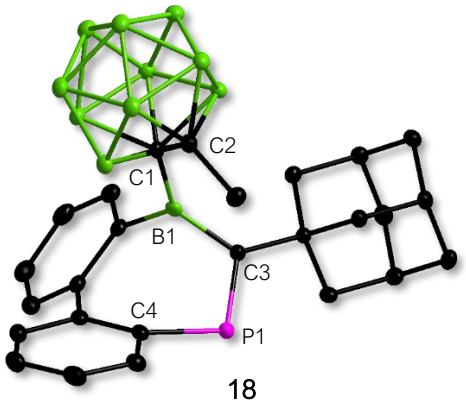


Schema 2.21: Insertion von Adamantylphosphaalkin in das 9-Borafluoren **13**.

Die Insertion resultiert in einer zu höheren Frequenz verschobenen Resonanz bei 73.2 ppm im ^{11}B-NMR-Spektrum und liegt damit im selben Bereich wie das Insertionsprodukt **XXXXI** von *Martin*,

welches eine Resonanz bei 69.4 ppm zeigt. Das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei 127.1 ppm für das insertierte Kohlenstoffatom des Phosphaalkins ($C13_{Alkyl}$–P), welches nun zwischen dem Phosphor und dem zentralen Boratom liegt. Die Resonanz wird insbesondere durch das Quadrupolmoment der Borkerne ($^{10}B/^{11}B$) verbreitert.[145] Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 205.3 ppm und liegt damit im erwarteten Bereich für P–C-Doppelbindungen.[146]

Für Verbindung **18** konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung erhalten werden (Abb. 2.37).



18

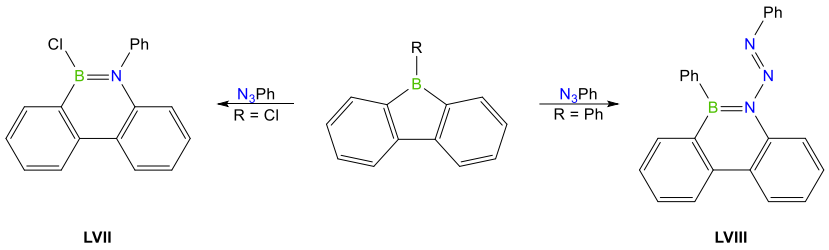
Abb. 2.37: Molekülstruktur des 1,3-Boraphoshaalkens **18** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **18**: B1–C1 1.601(16), C1–C2 1.682(16), B1–C3 1.546(16), C3–P1 1.690(12), B1–C3–P1 112.6(8), C3–P1–C4 106.4(6).

Der B1–C1- sowie C1–C2-Bindungsabstand von **18** zeigt keine signifikante Veränderung zu den Alkininsertionen **15a-c**. Der P1–C3-Bindungsabstand mit 1.690(12) Å stimmt gut mit einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung und Verbindung **XXXXI** (P1–C3: 1.685(12) Å) überein.[89, 146] Verglichen mit Verbindung **XXXXI** kann kein nennenswerter Einfluss des Carboranylsubstituenten auf die Bindungslängen des Boraphosphaalkens beobachtet werden.

2.3.5 Reaktivität gegenüber N-Nucleophilen

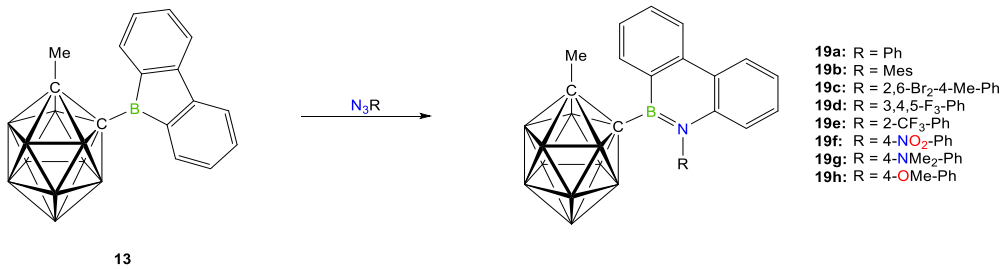
2.3.5.1 Reaktivität gegenüber Aziden

In Kapitel 2.2.2 wurde bereits die vielfältige Reaktivität von Aziden gegenüber pentaarylsubstituierten Borolen vorgestellt. Für die 9-Borafluorene sind vergleichbare Reaktivitäten bisher nur mit wenigen Vertretern bekannt.[125, 147] So gelang *Martin* durch Umsetzung des 9-Chlor-9-borafluorens **XXXVII** mit Phenylazid die Synthese des entsprechenden 1,2-Azaborinins **LVII** (Schema 2.22). Die Umsetzung des 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** mit Phenylazid lieferte dagegen das Azoazaborinin **LVIII**.



Schema 2.22: Darstellung des 1,2-Azaborinins **LVII** und des Azoazaborinins **LVIII**.

Weitere Strukturmotive resultierend aus der Umsetzung von 9-Borafluorenen mit Aziden sind bisher nicht bekannt. Um den elektronischen und sterischen Einfluss zu untersuchen, wurde das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** mit einer Vielzahl an Aziden umgesetzt. Neben dem Phenylazid (**19a**) wurden das sterisch anspruchsvolle Mesitylazid (**19b**), das sterisch anspruchsvolle, elektronenziehende (2,6-Dibrom-4-methylphenyl)azid (**19c**), die elektronenziehenden Azide (3,4,5-Trifluorphenyl)azid (**19d**) und (2-Trifluormethanphenyl)azid (**19e**), das (4-Nitrophenyl)azid (**19f**) mit −M-Effekt und die elektronenschiebenden Azide mit +M-Effekt (4-Dimethylaminophenyl)azid (**19g**) und (4-Methoxyphenyl)azid (**19h**) eingesetzt. Jedoch reagierten alle Azide unabhängig von Sterik und Elektronik unter Freisetzung von elementarem Stickstoff innerhalb weniger Minuten zu dem jeweiligen 1,2-Azaborinin (Schema 2.23), welches in mäßigen, bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden konnte (**19a**: 62%, **19b**: 74%, **19c**: 93%, **19d**: 45%, **19e**: 81%, **19f**: 78%, **19g**: 64%, **19h**: 71%). Lediglich die Umsetzung mit 4-Cyanophenylazid führt nicht zur Bildung eines 1,2-Azaborinins. Stattdessen bildet sich wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben das *Lewis*-Basen-Addukt **13-CN** durch Koordination der Cyanogruppe an das Borzentrum.



Schema 2.23: Darstellung der 1,2-Azaborinine **19a-h**.

Die dargestellten 1,2-Azaborinine **19a-h** zeigen im ^{11}B-NMR-Spektrum Resonanzen zwischen chemischen Verschiebungen von 36.7 und 32.3 ppm. Leicht zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben sind dabei die Azaborinine **19c** und **19e** mit 35.3 und 36.7 ppm, welche beide einen bzw. zwei elektronenziehende Substituenten in *ortho*-Position des Arylsubstituenten am Stickstoff besitzen. Die niedrigste Resonanz zeigt dagegen **19a** mit 32.3 ppm, welches lediglich eine unsubstituierte Phenylgruppe am Stickstoff trägt. Elektronenschiebende Substituenten in *para*-Position bewirken nur eine sehr geringe Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen, zu sehen

an **19g** und **19h** mit 33.0 bzw. 32.8 ppm für die *para*-Dimethylaminophenyl- bzw. *para*-Methoxyphenylderivate.

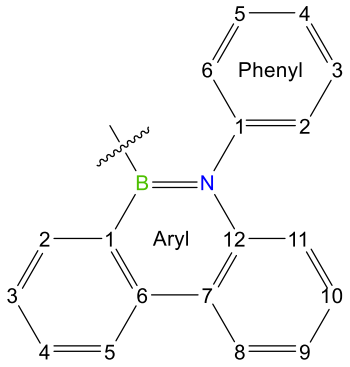


Abb. 2.38: Schematische Nomenklatur der NMR-Daten der 1,2-Azaborinine.

Auch im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **19e** ist die entsprechende Resonanz des C2$_{Aryl}$–*H*-Wasserstoffatom mit 8.87 ppm am weitesten zu niedrigeren Frequenzen verschoben – für die restlichen 1,2-Azaborine ist das C2$_{Aryl}$–*H*-Wasserstoffatom (Abb. 2.38) im Bereich von 9.59 bis 9.27 ppm zu beobachten. Die elektronenziehende CF_3-Gruppe in *para*-Position des Phenylsubstituenten scheint hier somit einen signifikanten Einfluss zu haben. Die C11$_{Aryl}$–*H*-Wasserstoffatome sind für die 1,2-Azaborinine mit elektronenreichen Substituenten zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben, wobei sich dies vor allem für das (4-Dimethylaminophenyl)derivat **19g** mit einer Resonanz bei 7.09 ppm beobachten lässt. Die übrigen Resonanzen aus Tabelle 2.9 lassen keinen konkreten Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und elektronischem bzw. sterischem Einfluss des Substituenten am Stickstoff zu. Lediglich das *C*$_{Cluster}$–B-Kohlenstoffatom des Phenylderivats **19a** sticht mit einer Resonanz von 71.4 ppm im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum heraus, gegenüber den chemischen Verschiebungen der Verbindungen **19b** bis **19h** zwischen 75.9 und 74.1 ppm. Verglichen mit dem Phenylderivat **19a** ist dabei das ^{13}C{^{1}H}-NMR-Signal gleichermaßen für elektronenziehende, wie elektronenschiebende und sterisch anspruchsvolle Azide zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben.

Tab. 2.9: Ausgewählte NMR-Resonanzen [ppm] der 1,2-Azaborinine **19a-h**. Die Proben **19a**, **19b**, **19d, 19f, 19g** und **19h** wurden in C_6D_6 aufgenommen. **19c** und **19e** auf Grund zu geringer Löslichkeit in CD_2Cl_2 (n. d. = nicht detektiert; n. z. = nicht zugeordnet). Schematische Nomenklatur der 1,2-Azaborinine siehe Abb. 2.38.

Verbindung	*B*1	C2$_{Aryl}$–*H*	C11$_{Aryl}$–*H*	*C*1$_{Aryl}$–B	*C*12$_{Aryl}$–N	*C*1$_{Phenyl}$	*C*$_{Cluster}$–B
19a	32.3	9.55	6.68	138.8	141.9	143.2	71.4
19b	34.3	9.30	6.71	137.7	139.5	138.8	75.4
19c	35.3	9.34	6.68	130.1	138.2	137.7	74.6
19d	33.0	9.55	6.34	129.7	140.9	128.5	74.6
19e	36.7	8.87	6.83	130.3	141.1	n. d.	74.5
19f	33.7	9.27	6.62	129.2	140.4	n. z.	74.1
19g	33.0	9.59	7.09	138.7	143.1	131.5	75.9
19h	32.8	9.56	6.82	130.2	142.5	135.7	75.5

Weiterhin interessant ist die Symmetrie der Azaborinine in Bezug auf den Carboranylsubstituenten, beschrieben am Beispiel des *para*-Methoxyphenylderivats **19h**. Wie zu Beginn erklärt, ergeben sich innerhalb des Carboranyls, aufgrund der Spiegelebene, die durch die C–C-Bindungsachse des Carboranylsubstituenten gelegt werden kann, sechs chemisch verschiedene *B*–H-Einheiten mit einer Intensitätsverteilung von 1:1:2:2:2:2, was exemplarisch im ^{11}B-NMR-Spektrum von **19h** auch beobachtet wird. Im ^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektrum von **19h** werden hingegen für die B–*H*-Einheiten acht verschiedene Resonanzen (Abb. 2.39/ rot umrandet) detektiert. Dies deutet auf einen sterischen Einfluss der Arylsubstituenten am Stickstoff auf den räumlich benachbarten Carboranylsubstituenten hin.

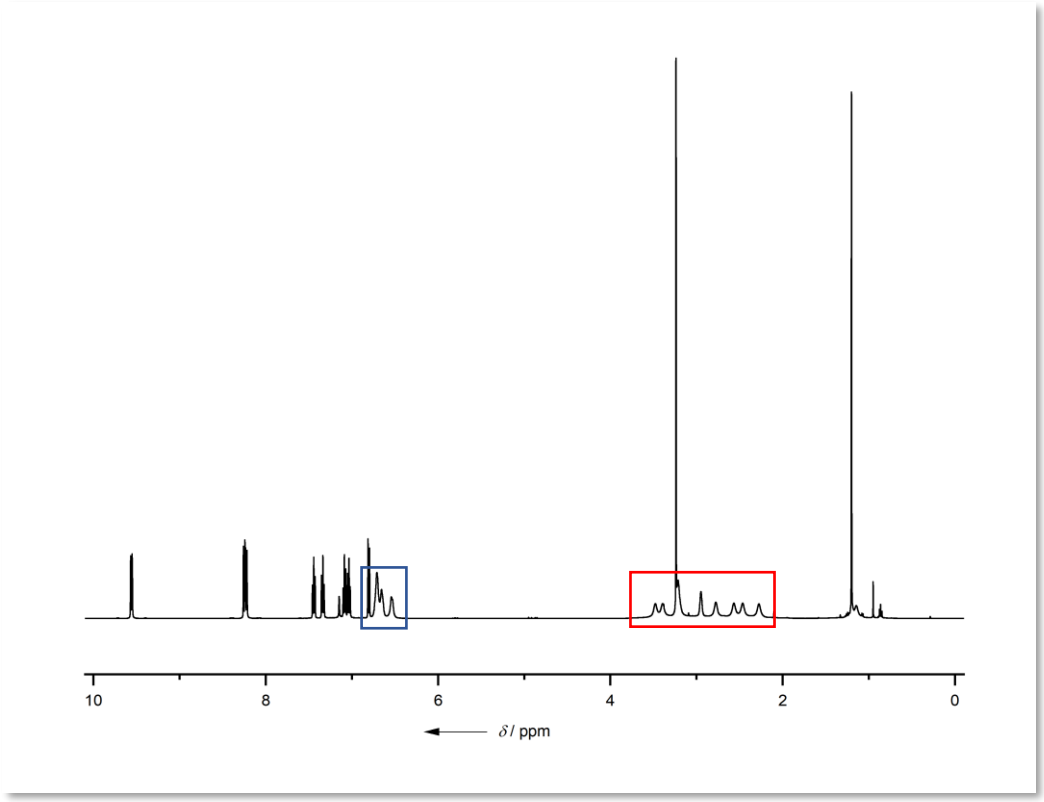


Abb. 2.39: $^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum des *para*-Methoxyderivats **19h**, aufgenommen bei Raumtemperatur in C_6D_6.

Eine Variation der Temperatur, beispielsweise eine Erhöhung, um durch zusätzliche Energie dem System eine uneingeschränkte Drehbarkeit wieder zu ermöglichen, führte zu keiner Veränderung der rotumrandeten Signale. Jedoch wird bei einer Erniedrigung der Temperatur für die aromatischen Wasserstoffatome des Arylsubstituenten am Stickstoff (blau umrandet) eine Aufspaltung der Signale beobachtet (Abb. 2.40).

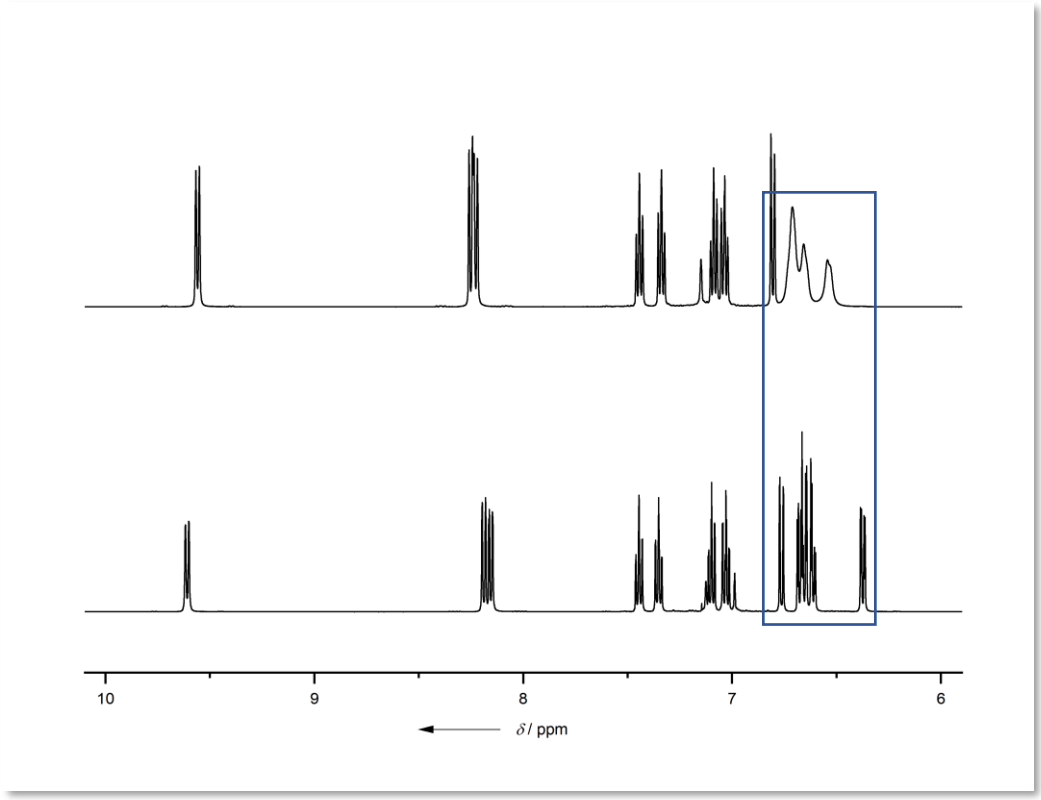


Abb. 2.40: $^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektren des *para*-Methoxyderivats **19h**. Oben: 25 °C in C_6D_6. Unten: −20 °C in Toluol-d_8. *Anmerkung: Das Spektrum von Toluol-d_8 zeigt bereits bei 25 °C den Anfang einer Aufspaltung.*

Wird statt Benzol oder Toluol, Chloroform oder Dichlormethan als Lösemittel verwendet, können bereits bei Raumtemperatur scharfe, aufgespaltene Signale für die Wasserstoffatome des Arylsubstituenten beobachtet werden. Auf die die B−*H*-Wasserstoffatome hat die Lösemittelwahl keinen Einfluss. Die elektronische und sterische Beschaffenheit des Arylsubstituenten hat keinen offensichtlichen Einfluss auf das beschriebene Phänomen und ist für alle Azaborinine (**19a-h**) zu beobachten.

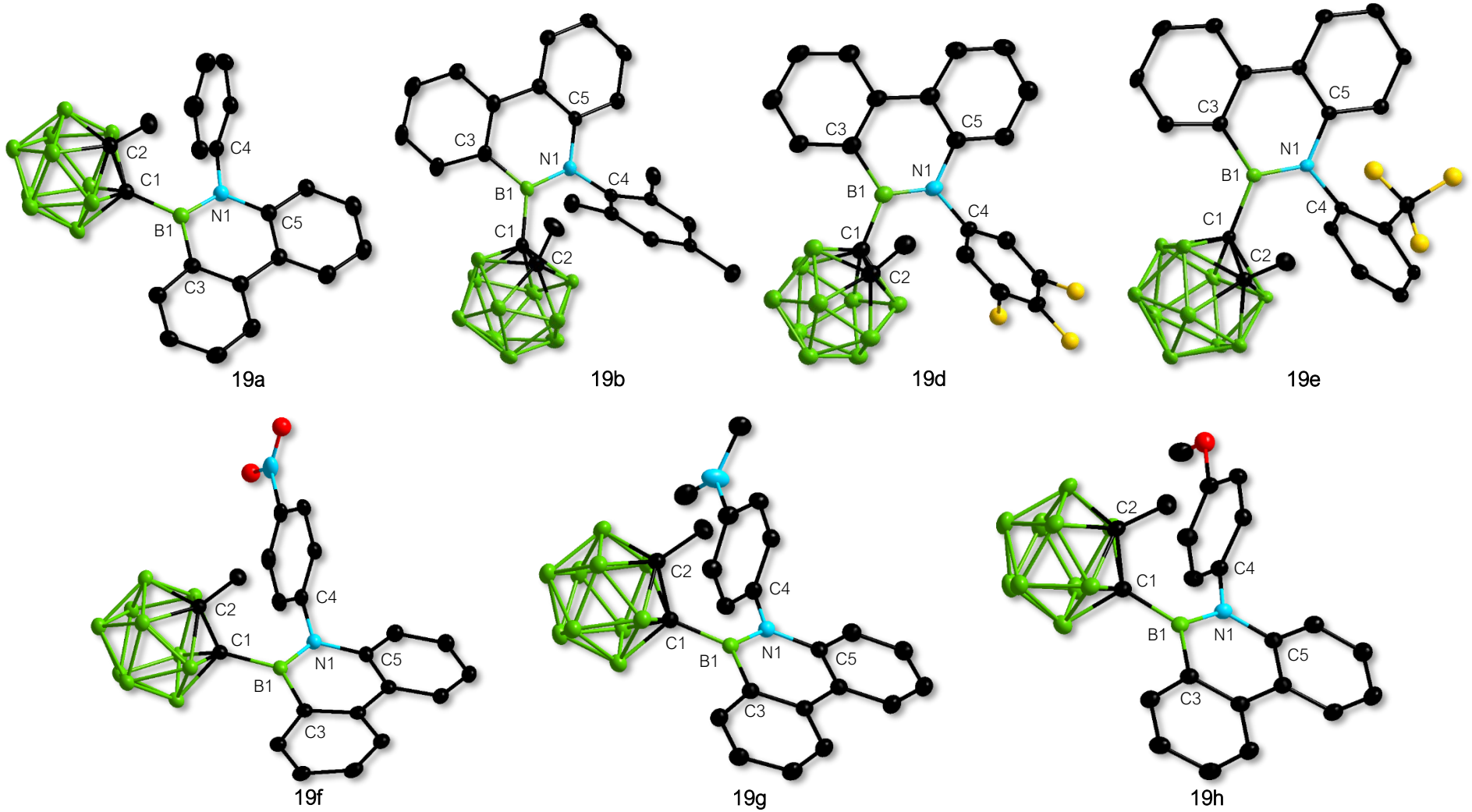


Abb. 2.41: Molekülstrukturen der 1,2-Azaborinine **19a, 19b** und **19d-h** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **19a, 19b** und **19d-h** sind in Tabelle 2.10 aufgelistet.

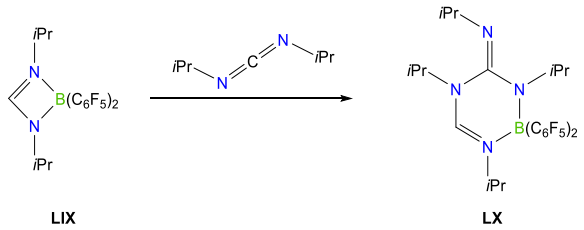
Tab. 2.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der 1,2-Azaborinine **19a, 19b** und **19d-h.**

Verbindung	B1–C1	C1–C2	B1–C3	B1–N1	N1–C4	C3–B1–N1	B1–N1–C5
19a	1.648(3)	1.710(3)	1.562(3)	1.428(2)	1.450(2)	115.8(17)	123.7(16)
19b	1.652(5)	1.702(5)	1.560(5)	1.424(4)	1.453(4)	116.1(3)	122.5(3)
19d	1.652(3)	1.699(3)	1.566(3)	1.421(3)	1.452(3)	116.1(2)	124.7(18)
19e	1.657(2)	1.722(2)	1.570(2)	1.430(2)	1.449(2)	115.7(14)	123.7(14)
19f	1.652(17)	1.708(15)	1.566(17)	1.425(16)	1.443(15)	115.5(10)	123.2(10)
19g	1.651(16)	1.704(16)	1.570(16)	1.423(15)	1.450(14)	116.2(10)	123.3(9)
19h	1.652(18)	1.712(17)	1.570(18)	1.423(17)	1.449(15)	115.8(11)	123.6(10)

Von den Verbindungen **19a**, **19b** und **19d-h** konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten und auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.41). Das 1,2-Azaborinin ist isoelektronisch zum Phenanthren und ebenso planar angeordnet, gut zu sehen an Winkelsummen um das B1 bzw. N1 mit 360.0° und 360.3° (am Beispiel von **19a**). Trotz des nun formal aromatischen Charakters (14 π–Elektronen = 4n+2) kann keine Delokalisierung der Elektronendichte im BN-Sechsring beobachtet werden. Die B1–N1-Bindung entspricht in allen Verbindungen mit ca. 1.425 Å einer üblichen B–N-Doppelbindung (Tab. 2.10).[105] Der B1–C3-Bindungsabstand befindet sich bei allen Carboranyl-1,2-azaborininen im Bereich von 1.560 bis 1.570 Å und ist damit im Rahmen der Standardabweichung nur wenig bis garnicht kürzer als der des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13** mit einem B1–C3-Bindungsabstand von 1.573(3) Å. Der B1–C1-, C1–C2- und N1–C4-Bindungsabstand ist bei den Verbindungen **19a**, **19b** und **19d-h** immer nahezu identisch, es zeigt sich somit kein erwähnenswerter elektronischer oder sterischer Einfluss zwischen den einzelnen 1,2-Azaborininen trotz ihrer unterschiedlichen Substituenten am N1-Atom. Die Bindungswinkel an der BN-Einheit befinden sich mit 115.5-116.1° und 122.5-124.7° für den C3–B1–N1- bzw. B1–N1–C5-Bindungswinkel nahe den 120° eines Benzolrings und zeigen somit nur eine geringe Verzerrung.

2.3.5.2 Reaktivität gegenüber Carbodiimiden

Auch die Aktivierung von heteroatomhaltigen Mehrfachbindungssystemen durch Borole ist hinlänglich bekannt.[90] Durch den dipolaren Charakter solcher Verbindungen ist die Regioselektivität der Reaktion oftmals bereits vorgegeben.[75] Ein Vertreter dieser Klasse sind die Carbodiimide. Die Insertion dieser Carbodiimide in elektronenarme, borhaltige Heterocyclen gelang erstmals *Stephan* im Jahr 2010 durch die Umsetzung des Amidinats **LIX** mit *N*,*N*'-Di*iso*propylcarbodiimid zum Sechsring **LX** (Schema 2.24).[148]

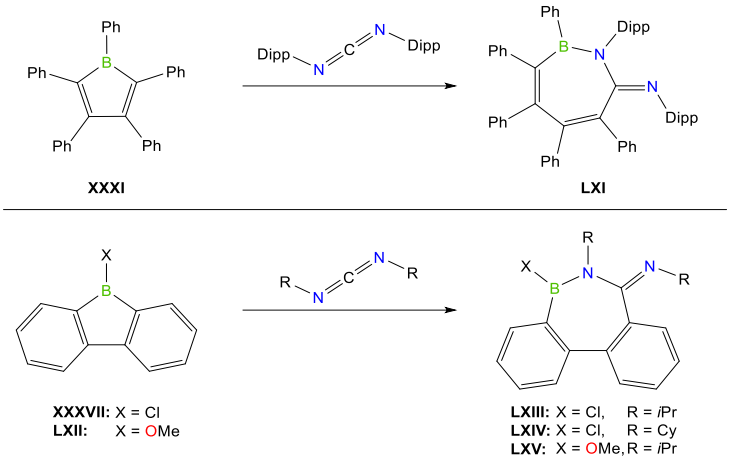


LIX **LX**

Schema 2.24: Insertion des *N*,*N*'-Di*iso*propylcarbodiimids zu Sechsring **LX**.

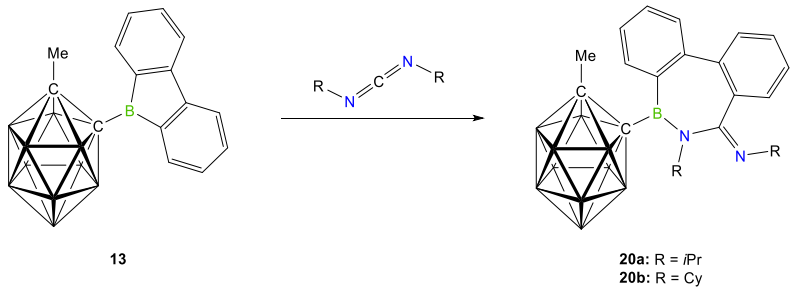
Erst 2017 gelang es dann der Gruppe um *So*, diese Reaktivität auf das Pentaphenylborol **XXXI** zu übertragen, durch Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvolleren Bis(*N*,*N*'-di*iso*propylphenyl)-carbodiimid zum Siebenring **LXI**.[149] Kurz darauf erfolgte die analoge Umsetzung von 9-Borafluorenen mit Carbodiimiden durch *Fukushima*.[94] Dessen Arbeitsgruppe startete mit dem 9-

Chlor- bzw. 9-Methoxy-9-borafluoren (**XXXVII** bzw. **LXII**) und setzte diese mit *N*,*N*'-Di*iso*propyl- bzw. *N*,*N*'-Dicyclohexylcarbodiimid zu den Insertionsprodukten **LXIII** bis **LXV** um (Schema 2.25). Die Insertion erfolgt im Falle der 9-Borafluorene vermutlich durch einen nucleophilen Angriff eines der Stickstoffatome des Carbodiimid unter Spaltung der endocyclischen B–C-Bindung des Borafluorens.



Schema 2.25: Insertion von Carbodiimiden in das Pentaphenylborol **XXXI** (oben) bzw. die 9-Borafluorene **XXXVII** und **LXII** (unten).

Nach der Methode von *Fukushima* wurde das 9-Borafluoren **13** mit *N*,*N*'-Di*iso*propyl- bzw. *N*,*N*'-Dicyclohexylcarbodiimid zu den Insertionsprodukten **20a** und **20b** umgesetzt (Schema 2.26). Die Reaktion lief bei Raumtemperatur instantan unter einem Farbumschlag von orange zu schwach gelb ab. Eine Veränderung der Äquivalente oder Variation der Reaktionstemperatur (−30 °C/ 60 °C) führten ausschließlich zu denselben Produkten. Beide Verbindungen konnten in guten Ausbeuten von 89% (**20a**) und 70% (**20b**) isoliert werden.



Schema 2.26: Darstellung der Insertionsprodukte **20a** und **20b**.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt für **20a** bzw. **20b** Resonanzen bei 37.2 bzw. 37.4 ppm. Dies stimmt gut mit den von *Fukushima* gemessenen ^{11}B-NMR-Resonanzen der Chlorderivate **LXIII** bzw. **LXIV** mit 36.4 bzw. 36.5 ppm überein. In beiden Fällen ist das Cyclohexylderivat wenig zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **20a** und **20b** wird die Aufhebung der Symmetrie innerhalb des Carbodiimidfragments durch die Insertion der C–N-Doppelbindung beobachtet. Das zum Bor benachbarte Stickstoffatom besitzt mit drei kovalenten

Bindungspartnern den Charakter eines tertiären Amins, das exocyclische Stickstoffatom dagegen einen iminischen Charakter aufgrund der intakten C–N-Doppelbindung. So wird für Verbindung **20a** die Resonanz des Methinprotons der *Iso*propylgruppe als Septett bei einer chemischen Verschiebung von 5.19 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz beobachtet. Im Vergleich dazu wird das $C_{Amin}H(CH_3)_2$ als Septett bei niedrigeren Resonanzfrequenzen bei 3.13 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Hz detektiert.[104] Der Trend ist analog auch bei **20b** für das C1–*H* der Cyclohexlgruppen zu sehen, mit einem Multiplett für das $C1_{Imin}$–*H* bei 4.88 ppm und einem weiteren Multiplett für das $C1_{Amin}$–*H* bei 2.97 ppm. Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum werden für Verbindung **20a** $C_{Imin}H(CH_3)_2$- und $C_{Amin}H(CH_3)_2$-Resonanzen bei 51.1 bzw. 53.3 ppm beobachtet. Bei Verbindung **20b** werden die entsprechenden *ipso*-Kohlenstoffe der Cyclohexylsubstituenten bei höheren Frequenzen, mit Resonanzen bei 59.5 bzw. 61.0 ppm für das $C1_{Imin}H$ bzw. $C1_{Amin}H$, detektiert. Die chemische Verschiebung des $C_{Cluster}$–B-Kohlenstoffs ist vom verwendeten Carbodiimid dagegen wenig beeinflusst und weist Resonanzen bei 72.3 (**20a**) bzw. 72.5 ppm (**20b**) auf. Selbiges gilt für das zentrale Kohlenstoffatom des Carbodiimids (N–$C13_{Aryl}$–N), welches ein Signal bei einer ^{13}C-NMR-Verschiebung von 156.9 (**20a**) bzw. 157.1 ppm (**20b**) zeigt.

Des Weiteren wurden auch die Verbindungen **20a** und **20b** mittels geeigneter Einkristalle durch Röntgenstrukturanalyse auf ihre Struktur im Festkörper untersucht (Abb. 2.42).

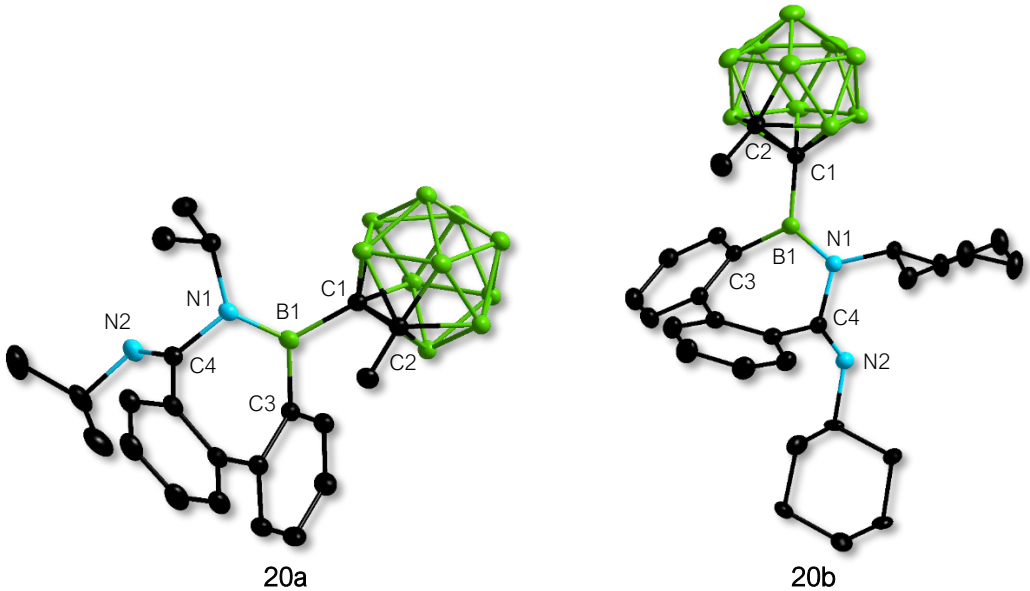
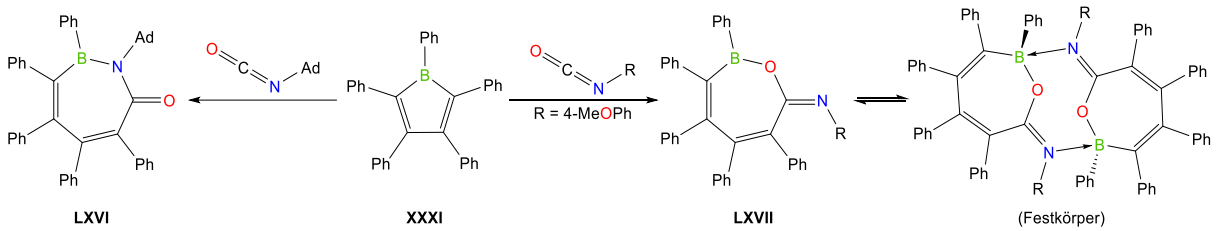


Abb. 2.42: Molekülstrukturen der Insertionsprodukte **20a** bzw. **20b** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **20a** (links): B1–C1 1.628(15), C1–C2 1.686(14), B1–C3 1.589(15), B1–N1 1.400(15), N1–C4 1.456(13), C4–N2 1.260(14), C3–B1–N1 117.7(9), N1–C4–N2 119.3(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **20b** (rechts): B1–C1 1.634 (14), C1–C2 1.690 (14), B1–C3 1.586 (15), B1–N1 1.398 (15), N1–C4 1.456 (13), C4–N2 1.262(14), C3–B1–N1 118.1(9), N1–C4–N2 118.2 (9).

Nachdem die Bindungslängen und -winkel des Carboranylsubstituenten und des benzanellierten Rückgrates keine nennenswerten Unterschiede zu den vorigen Insertionsprodukten zeigen, gilt der Fokus bei **20a** und **20b** dem insertierten Carbodiimidfragment. Die B1–N1-Bindung ist mit 1.400(15) (**20a**) bzw. 1.398(14) Å (**20b**) etwas kürzer als die B1–N1-Bindung des 1,2-Azaborinins **19a** mit 1.428(2) Å und zeigt somit ebenfalls Doppelbindungscharakter. Die N1–C3-Bindung befindet sich mit 1.456(13) Å (**20a**/**20b**) im Bereich einer Einfachbindung.[105] Die C4–N2-Bindung dagegen ist mit 1.260(14) (**20a**) bzw. 1.262(14) Å (**20b**) signifikant kürzer und weist Doppelbindungscharakter auf. Diese Doppelbindung kann auch durch die Planarität des Systems um das N2- bzw. C4-Atom beobachtet werden. Die Winkelsumme um das C4-Atom ist bei **20a** und **20b** jeweils 360.0° und zeigt die absolute Planarität des Moleküls um dieses Atom. Die Bindungsparameter zeigen gute Übereinstimmung mit dem Chlorderivat **LXIII**, welches ebenfalls eine B1–N1-Doppel- (1.384(2) Å), eine N1–C4-Einfach- (1.4448(2) Å) und wiederum eine C4–N2-Doppelbindung (1.266(2) Å) besitzt.[94]

2.3.5.3 Reaktivität gegenüber (Thio-)Isocyanaten

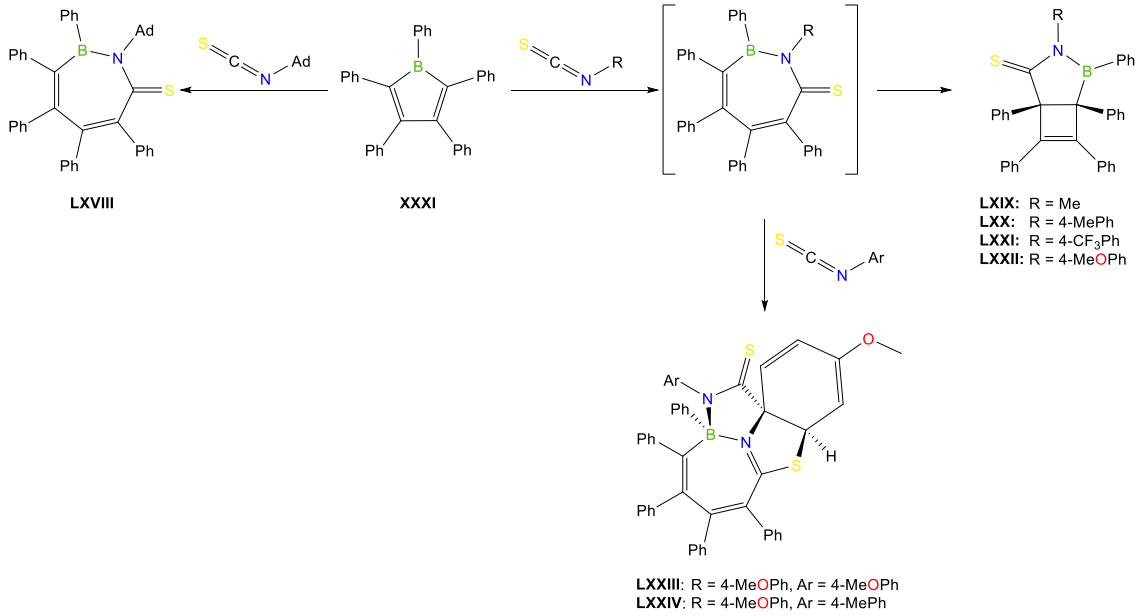
Ein weiterer Vertreter aus der Klasse der dipolaren Mehrfachbindungssysteme sind die *Iso*cyanate oder auch deren Schwefelderivate, die Thio*iso*cyanate. Erste Umsetzungen mit dieser Substanzklasse erfolgten durch *Martin* der das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** mit verschiedenen *Iso*cyanaten versetzte (Schema 2.27).[150] Bei der Umsetzung mit Adamantyl*iso*cyanat konnte ein nucleophiler Angriff des Stickstoffs an das elektrophile Boratom beobachtet werden unter Insertion der C–N-Doppelbindung in den Fünfring zu **LXVI**. Wurde jedoch das (*para*-Methoxyphenyl)*iso*cyanat als Nucleophil verwendet, erfolgte der nucleophile Angriff ausgehend vom terminalen Sauerstoff unter Insertion der O–C-Doppelbindung. Im Festkörper dimerisiert der erhaltene Siebenring **LXVII** durch Koordination des exocyclischen Imins an das Borzentrum eines weiteren Monomers **LXVII**.



Schema 2.27: Insertion von *Iso*cyanaten in das Pentaphenylborol **XXXI** mit nucleophilem Angriff des Stickstoffs (links) zu **LXVI** und mit nucleophilem Angriff des Sauerstoffs (rechts) zu **LXVII**.

Mit dem Adamantylthio*iso*cyanat reagiert Borol **XXXI** analog zu seinem Sauerstoffderivat unter nucleophilem Angriff des Stickstoffs und Insertion des Thio*iso*cyanats zu Siebenring **LXVIII** (Schema 2.28).[151] Die Verwendung anderer Substituenten (Me, 4-MePh, 4-CF_3Ph, 4-MeOPh)

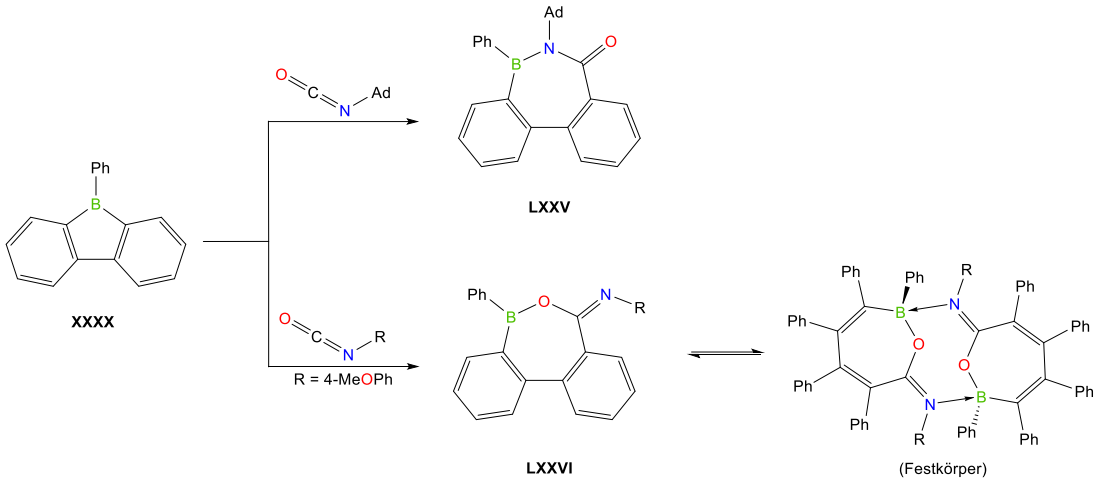
am Stickstoff des Thio*iso*cyanats führt jedoch zur Bildung der Bicyclen **LXIX**-**LXXII**. Ein ähnliches Strukturmotiv konnte von *Braunschweig* bei der Umsetzung des 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborols mit 1,2-Bis(piperidyl)acetylen über eine [4+2]-Cycloaddition erhalten werden.[152]



Schema 2.28: Insertion von Thio*iso*cyanaten in das Pentaphenylborol **XXXI** mit nucleophilem Angriff des Stickstoffs (links) zu **LXVIII** und mit nucleophilem Angriff des Schwefels (rechts) zu **LXXIII** und **LXXIV**.

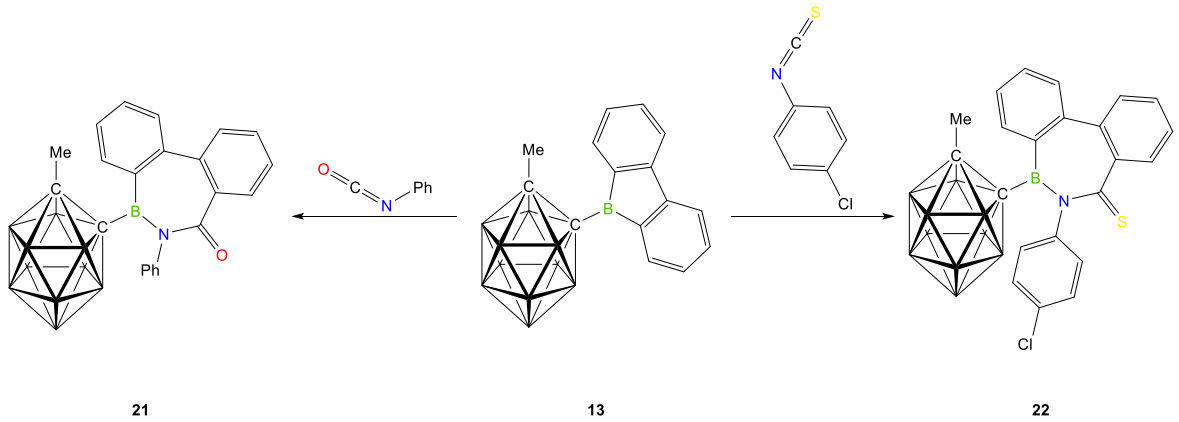
Jedoch konnte bei der Bildung der Bicyclen ein Intermediat beobachtet werden, welches mit Pyridin abgefangen wurde und als der bereits bekannte Siebenring identifiziert wurde. Im Falle des (*para*-Methoxyphenyl)thio*iso*cyanats konnte durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Thio*iso*cyanat eine weitere Spezies beobachtet werden. So reagiert der intermediäre Siebenring mit einem weiteren Äquivalent (*para*-Methoxyphenyl)- bzw. (*para*-Methylphenyl)thio*iso*cyanat zu dem polycyclischen System **LXXIII** bzw. **LXXIV**.

Analoge Reaktivitäten der 9-Borafluorene sind bisher nur für die *Iso*cyanate bekannt. So reagiert das 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** mit Adamantyl*iso*cyanat ebenfalls unter nucleophilem Angriff des Stickstoffes zu Insertionsprodukt **LXXV** (Schema 2.29).[75] Im Falle des (*para*-Methoxyphenyl)*iso*cyanats erfolgt dagegen wieder der Angriff über das Sauerstoffatom und im Festkörper tritt wie zuvor bei Verbindung **LXVII** eine Dimerisierung von **LXXVI** auf.



Schema 2.29: Insertion von *Iso*cyanaten in 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** mit nucleophilem Angriff des Stickstoffs (oben) zu **LXXV** und mit nucleophilen Angriff des Sauerstoffs (unten) zu **LXXVI**.

Nachdem die gezeigten Vertreter bei ihrer Reaktivität eine starke Abhängigkeit vom Substituenten am Bor zeigen, wurde auch das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** mit Phenyl*iso*cyanat bzw. (*para*-Chlorphenyl)thio*iso*cyanat umgesetzt (Schema 2.30).



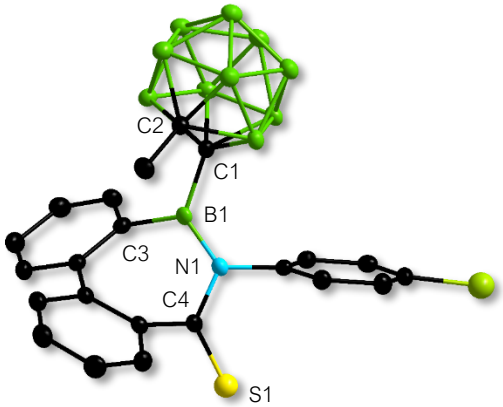
Schema 2.30: Umsetzung von **13** mit Phenyl*iso*cyanat zu **21** (links) und mit (*para*-Chlorphenyl)thio*iso*cyanat zu **22** (rechts).

Es bildeten sich dabei die Siebenringe **21** und **22**, jeweils durch nucleophilen Angriff des Stickstoffs an das zentrale Boratom gefolgt von einer Insertion der C–N-Doppelbindung in den Fünfring. Durch weitere Zugabe von Äquivalenten (Thio-)*Iso*cyanat oder Variation der Reaktionstemperatur konnte kein anderes Reaktionsprodukt beobachtet werden. Die Umsetzung nach Zugabe erfolgte instantan und konnte durch die Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu gelb (**21**) bzw. pink (**22**) beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung konnten beide Verbindungen in guten Ausbeuten von 69% (**21**) und 93% (**22**) erhalten werden.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum von **21** zeigt eine Verschiebung der Resonanz (**13**: δ_{11B} = 65.9 ppm) zu niedrigeren Resonanzfrequenzen bei 50.0 ppm und stimmt sehr gut mit der ^{11}B-NMR-Resonanz von **LXXIII** bei 50.9 ppm überein. Verbindung **22** zeigt mit 51.2 ppm eine Resonanz bei nahezu

gleicher chemischer Verschiebung, allerdings wurde auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten **21** in C_6D_6 und **22** in CD_2Cl_2 gemessen. Die entsprechende ^{11}B-NMR-Verschiebung des Adamantylderivats **LXVIII** wurde nicht angegeben.[150] Auch die sonstigen NMR-Daten von **21** und **22** sind nahezu identisch. Lediglich das *C*13$_{Aryl}$–O-Kohlenstoff von **21** unterscheidet sich mit einer chemischen Verschiebung von 174.8 ppm im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum signifikant von dem Thioderivat **22** mit einer Resonanz bei 216.6 ppm für das *C*13$_{Aryl}$–S-Kohlenstoff. Die gleiche Tendenz kann auch bei den aus der Literatur bekannten Verbindungen **LXXV** (*C*13$_{Aryl}$–O: δ_{13C} = 176.4 ppm) und **LXVIII** (*C*13$_{Aryl}$–S: δ_{13C} = 193.8 ppm) beobachtet werden. Allerdings muss für das Schwefelderivat **LXVIII** berücksichtigt werden, dass es sich hierbei um ein tetraphenyl-substituiertes und kein benzanelliertes Rückgrat handelt. Der Einfluss des elektronisch doch sehr unterschiedlichen *C*13$_{Aryl}$-Kohlenstoffs ist auch am benachbarten C12$_{Aryl}$-Kohlenstoff sichtbar, welcher Resonanzen bei 141.2 (**21**) bzw. 138.3 ppm (**22**) aufweist.

Verbindung **22** konnte mittels geeigneter Einkristalle durch Röntgenstrukturanalyse auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.43).



22

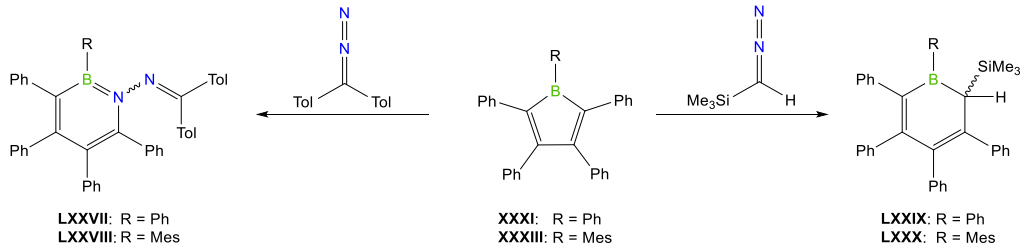
Abb. 2.43: Molekülstruktur des Thioderivats **22** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **22**: B1–C1 1.624(3), C1–C2 1.692(3), B1–C3 1.564(4), B1–N1 1.432(3), N1–C4 1.414(3), C4–S1 1.634(2), B1–N1–C4 121.8(2), N1–C4–S1 123.3(2).

Aus der Kristallstruktur geht hervor, dass keine Delokalisation von π-Elektronen über den Siebenring erfolgt. Beide Benzolringe des Rückgrats sind gegeneinander verkippt und auch der (*para*-Chlorphenyl)substituent am Stickstoff ist aus der Ebene herausgedreht. Lediglich das B1–N1–C4–S1-Fragment ist planar angeordnet. Dies zeigt sich durch die Winkelsummen um das N1 mit $\sum_{N1}$ = 358.5° und das C4 mit $\sum_{C4}$ = 359.5°. Beide Atome sind also sp$_2$-hybridisiert, ebenfalls zu sehen an dem B1–N1–C4-Bindungswinkel von 121.8(2)° oder dem N1–C4–S1-Bindungswinkel mit 123.3(2)°. Die B1–N1-Bindung befindet sich mit 1.432(3) Å wie zuvor auch die 1,2-Azaborinine oder die Carbodiimidinsertion im Bereich einer B–N-Doppelbindung. Die B1–N1-Bindung im Adamantylderivat **LXVIII** ist dagegen mit 1.524(2) Å signifikant länger.[151] Ob

dies im Falle von **22** nun aber am benzanellierten Rückgrat oder den jeweils kleineren (und elektronenziehenden) Carboranylsubstituenten am Bor- bzw. den Phenylsubstituenten am Stickstoff liegt, ist nicht eindeutig. Da aber das sauerstoffhaltige Adamantylderivat **LXVI**, mit 1.498(2) Å, einen ähnlich langen B1–N1-Bindungsabstand besitzt, während das analoge sauerstoffhaltige Adamantylderivat **LXXIII** mit benzanelliertem Rückgrat ebenfalls einen deutlich kürzeren B1–N1-Bindungsabstand von 1.417(4) Å zeigt, scheint das benzanellierte Rückgrat primär für diese Verkürzung der B1–N1-Bindung verantwortlich zu sein.[75, 150] Die C4–S1-Bindung befindet sich mit 1.634(2) Å, ebenso wie die C4–S1-Bindung von **LXVIII** mit 1.670(17) Å, im Bereich einer C–S-Doppelbindung.[105]

2.3.5.4 Reaktivität gegenüber (Trimethylsilyl)diazomethan

Diazoverbindungen sind ebenfalls je nach Substituenten äußerst reaktive Mehrfachbindungssysteme. *Braunschweig* setzte das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol und das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenyl)borol mit dem sterisch anspruchsvollen Ditolyldiazomethan um, wobei sich die 1,2-Azaborinine **LXXVII** und **LXXVIII** bildeten (Schema 2.31).[153] Bei Reaktion des sterisch weniger anspruchsvollen (Trimethylsilyl)diazomethans konnte eine Insertion in das Borol unter N_2-Freisetzung zu den Sechsringen **LXXIX** und **LXXX** beobachtet werden.



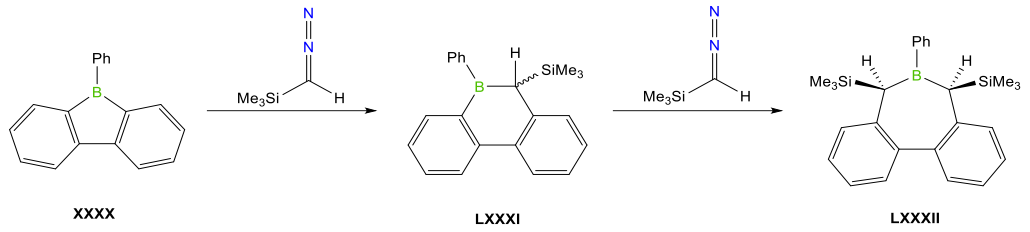
LXXVII: R = Ph
LXXVIII: R = Mes

XXXI: R = Ph
XXXIII: R = Mes

LXXIX: R = Ph
LXXX: R = Mes

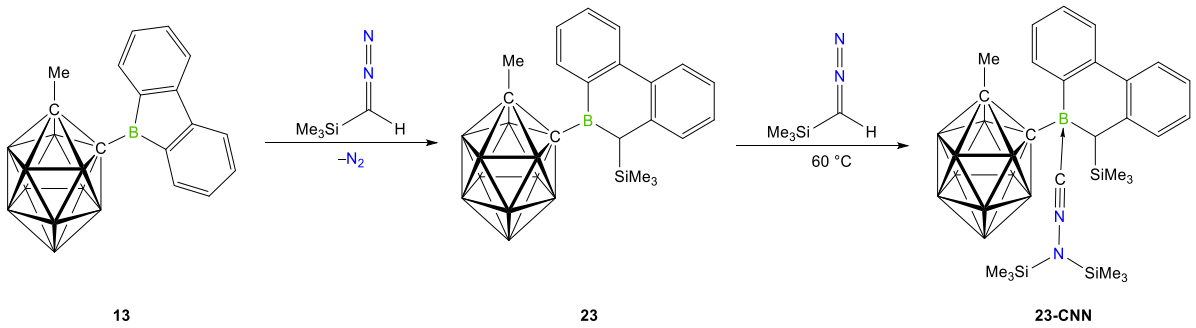
Schema 2.31: Umsetzung mit sterisch anspruchsvollem Diazoalkan zu **LXXVII** bzw. **LXXVIII** (links) und mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Diazoalkan zu **LXXIX** bzw. **LXXX** (rechts).

Für 9-Borafluorene ist bisher nur die Umsetzung von **XXXX** mit (Trimethylsilyl)diazomethan bekannt (Schema 2.32).[154] *Martin* gelang damit schrittweise die Insertion einer $CHSiMe_3$-Einheit erst zu dem Sechsring **LXXXI** und bei Zugabe eines weiteren Äquivalents (Trimethylsilyl)diazomethan die zweifache Insertion zum Siebenring **LXXXII**.



Schema 2.32: Schrittweise Umsetzung von **XXXX** mit (Trimethylsilyl)diazomethan zu dem einfachen und zweifachen Insertionsprodukten **LXXXI** und **LXXXII**.

9-Carboranyl-9-borafluoren **13** wurde analog auf Raumtemperatur mit einem Äquivalent (Trimethylsilyl)diazomethan umgesetzt (Schema 2.33). Die Reaktion lief instantan ab, beobachtbar an der Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu schwach gelb und führte unter Gasfreisetzung (N_2) zur Bildung des Insertionsprodukt **23**. Die Zugabe eines weiteren Äquivalents oder eines Überschusses bis zu zehn Äquivalenten führte auf Raumtemperatur zu keiner weiteren Reaktion von **23**. Bei der Umsetzung von **23** (oder auch von direkt **13**) mit zehn Äquivalenten (Trimethylsilyl)diazomethan bei 60 °C konnte die Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden. Die entsprechende Singulett-Resonanz im ^{11}B-NMR-Spektrum liegt mit −11.9 ppm im Bereich eines vierfach koordinierten Boratoms, wodurch eine zweifache Insertion auszuschließen ist. Stattdessen erfolgte die Ausbildung des Addukts **23-CNN**.

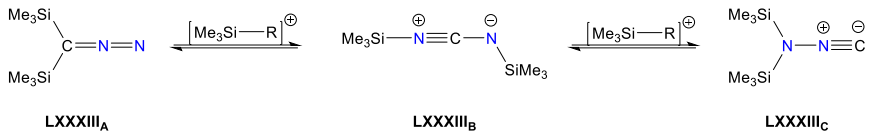


Schema 2.33: Schrittweise Umsetzung von **13** mit Trimethylsilyldiazomethan zu dem einfachen Insertionsprodukt **23** und unter thermischer Belastung mit weiteren Äquivalenten Trimethylsilyldiazomethan zu dem Addukt **23-CNN**.

Nach der Aufarbeitung konnten der Sechsring **23** in guten Ausbeuten von 62% erhalten werden. Das Addukt **23-CNN** dagegen konnte lediglich mit einer Ausbeute von 17% isoliert werden. Die Reaktion zeigt neben restlichem Zwischenprodukt **23** diverse Nebenprodukte, welche nicht weiter charakterisiert werden konnten.

Die Bildung dieser sehr speziellen *Lewis*-Base kann in unserem Falle nicht genau erklärt werden. Bekannt ist dieses Amino*iso*cyanid bereits aus dem Jahre 1976 von *Wiberg*, der erstmal die Isomerisierung von Bis(trimethylsilyl)diazomethan zu Bis(trimethylsilyl)amino*iso*cyanid beschrieb.[155] Strukturelle Aufklärungen und weitere Untersuchungen erfolgten dann durch

Villinger, der die Isomerisierung dieser beiden Spezies über die Stufe eines Nitrilimins beschrieb, welches jedoch nicht separat isoliert werden konnte (Schema. 2.34).[156]



LXXXIII$_A$ **LXXXIII$_B$** **LXXXIII$_C$**

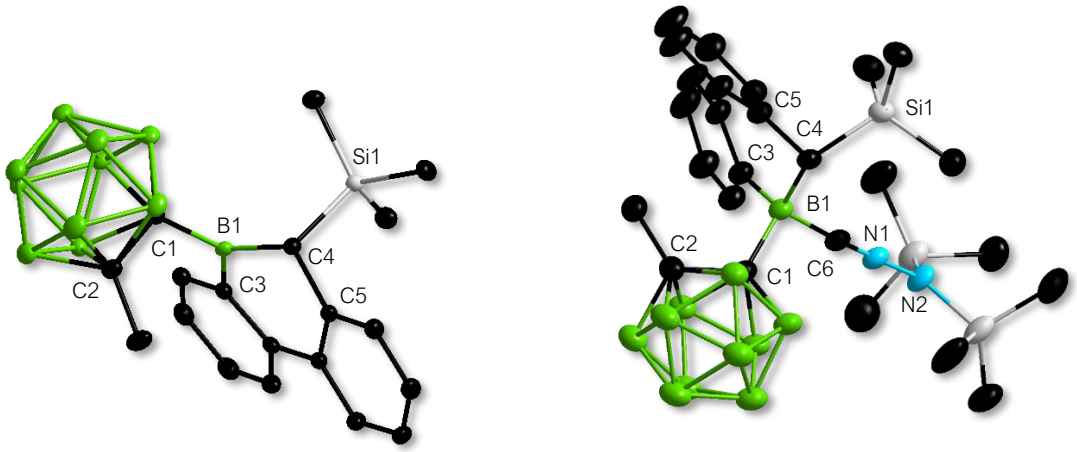
Schema 2.34: Katalytische Isomerisierung des Bis(trimethylsilyl)diazomethans (R = Isomer **LXXXIII**$_{A/B/C}$).

Dabei wird die Isomerisierung jeweils von einem weiteren Äquivalent einer dieser drei Spezies katalysiert. Zwar wird im Falle von **23-CNN** vom (Trimethylsilyl)diazomethan ausgegangen, statt des zweifach substituierten Bis(trimethylsilyl)diazomethans, jedoch wäre ein ähnlicher Isomerisierungsprozess trotzdem denkbar.

Die zusätzliche (Trimethylsilyl)gruppe kann bei der Bildung von **23-CNN** von einem weiteren Äquivalent (Trimethylsilyl)diazomethan kommen. Die Umsetzung von **13** mit lediglich zwei Äquivalenten (Trimethylsilyl)diazomethan bei 60 °C führt zwar ebenfalls zur Bildung von **23-CNN**, jedoch kann keine vollständige Umsetzung beobachtet werden.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt für den Sechsring **23** eine Resonanz bei 69.8 ppm, gegenüber der chemischen Verschiebung von 75.4 ppm für das Phenylderivat **LXXXI**. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wird bei 3.84 ppm das Singulett des C13$_{Alkyl}$–*H*-Wasserstoffs detektiert, welches im selben Bereich beobachtet wird wie für **LXXXI** (δ_{1H} = 3.88 ppm). Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum wird das Signal des insertierten *C*13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff bei einer chemischen Verschiebung von 53.7 ppm detektiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit **LXXXI**, welches für das *C*13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff eine Resonanz bei 48.9 ppm aufweist. Insbesondere die vorig genannten Resonanzen werden durch die Adduktbildung zu **23-CNN** stark beeinflusst. Das vierfach koordinierte Boratom wird zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben, hin zu einer chemischen Verschiebung von −11.9 ppm. Diese Verschiebung ist in guter Übereinstimmung mit der ^{11}B-NMR-Resonanz eines *tert*-Butyl*iso*cyanid-Boranadduktes von *Oestreich* bei einer chemischen Verschiebung von −13.9 ppm.[157] Im ^{1}H-NMR-Spektrum verschiebt sich das entsprechende C13$_{Alkyl}$–*H*-Wasserstoff-Signal zu 2.12 ppm. Zudem weist im^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum der *C*13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen hin zu 31.1 ppm (**23**: δ_{13C} = 53.7 ppm) auf. Das terminale Kohlenstoffatom des Amino*iso*cyanids wird bei einer chemischen Verschiebung von 105.2 ppm detektiert. Ein vergleichbares Kohlenstoffsignal des *tert*-Butyl*iso*cyanid-Boranadduktes von *Oestreich* wurde nicht detektiert.[157]

Für Verbindungen **23** und **23-CNN** konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten und auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.44).



23 23-CNN

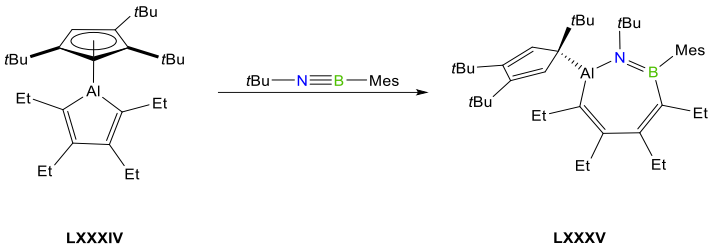
Abb. 2.44: Molekülstrukturen der Verbindungen **23** und **23-CNN** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **23**: B1–C1 1.619(15), C1–C2 1.679(15), B1–C3 1.551(15), B1–C4 1.535(15), C4–Si1 1.956(11), C3–B1–C4 115.2(9), B1–C4–C5 112.7(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **23-CNN**: B1–C1 1.690(3), C1–C2 1.689(3), B1–C3 1.624(3), B1–C4 1.632(3), C4–Si1 1.901(2), B1–C6 1.627(3), C6–N1 1.150(3), N1–N2 1.344(3), C3–B1–C4 110.1(18), B1–C4–C5 110.3(18), C6–N1–N2 179.1(3).

Beide Strukturen zeigen einen neugebildeten Sechsring, jedoch mit unterschiedlicher Geometrie um das B1-Atom. Verbindung **23** zeigt eine trigonal planare Koordination ($\sum_{B1}$ = 359.7°), **23-CNN** dagegen eine tetraedrische Koordination. Dies zeigt sich auch im B1–C1-Bindungsabstand, welcher für das Addukt **23-CNN** leicht verlängert vorliegt mit 1.690(3) Å gegenüber 1.619(15) Å (**23**). Das Gleiche zeigt sich auch für den B1–C3-Bindungsabstand: 1.624(3) Å (**23-CNN**) gegenüber 1.551(15) Å (**23**). Der B1–C6-Bindungsabstand der dativen Bindung von **23-CNN** mit 1.627(3) Å stimmt innerhalb der Standardabweichung mit der des *Iso*cyanid-Boran-Adduktes von *Oestreich* mit 1.610(35) Å überein.[157] Die C6–N1-Bindungslänge ist mit 1.150(3) Å im Bereich einer Dreifachbindung, die N1–N2-Bindung mit 1.344(3) Å dagegen im Bereich einer Einfachbindung.[105] Das C6–N1–N2-Fragment ist durch diese Bindungskonstellation linear angeordnet, was sich auch durch den C6–N1–N2-Bindungswinkel von 179.1(3)° zeigt.

2.3.5.5 Reaktivität gegenüber Iminoboranen

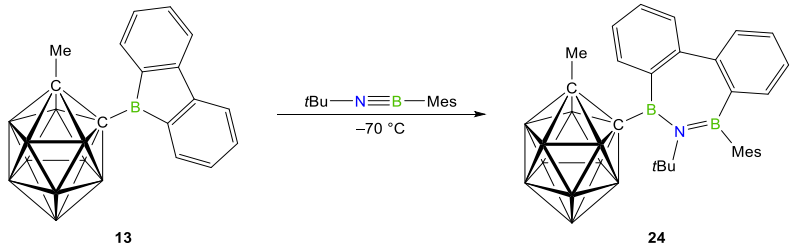
Nachdem Alkine hinreichend Insertionsreaktionen mit den 9-Borafluorenen zeigen, wurden auch die isoelektronischen Iminoborane hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** untersucht. Während die Reaktivität der Iminoborane gegenüber Borolen nicht untersucht ist, gelang es *Braunschweig* mit einem höheren Homologen der Borole, dem 1-(1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethylalumol **LXXXIV**, das *tert*-Butylimino(mesityl)-boran in den Alumolfünfring zu insertieren. Dabei agiert der Stickstoff des Iminoborans als

Nucleophil und greift an das elektrophile Aluminium des Alumols an und bildet unter Insertion den Siebenring **LXXXV** aus (Schema 2.35).



Schema 2.35: Insertion des *tert*-Butylimino(mesityl)borans in das Alumol **LXXXIV** unter Ausbildung des Siebenrings **LXXXV**.

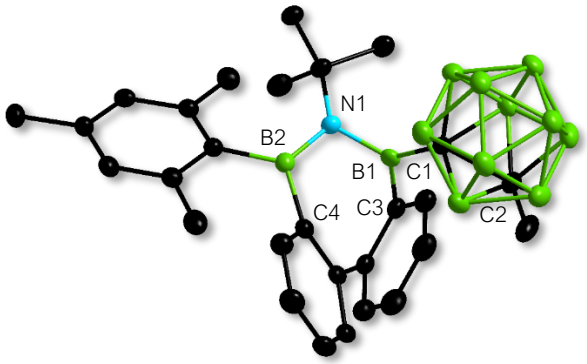
Das 9-Borafluoren **13** wurde bei −70 °C mit *tert*-Butylimino(mesityl)boran zum analogen Siebenring **24** umgesetzt (Schema 2.36). Bereits bei dieser tiefen Temperatur konnte eine sofortige Umsetzung und eine vollständige Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu gelb innerhalb weniger Minuten beobachtet werden. Temperaturen oberhalb von −30 °C führen zu einer Oligomerisierung des Iminoborans. Das Insertionsprodukt **24** konnte in einer Ausbeute von 64% isoliert werden.



Schema 2.36: Insertion des *tert*-Butylimino(mesityl)borans in das 9-Borafluoren **13** unter Ausbildung des Siebenrings **24**.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum von **24** zeigt für das ursprüngliche Boratom des 9-Borafluorens keine wirkliche Veränderung in seiner chemischen Verschiebung und kann bei 65.3 ppm (**13**: δ_{11B} = 65.9 ppm) beobachtet werden, die Verschiebung der ^{11}B-NMR-Resonanzen des Carboranylsubstituenten zeigen jedoch die Bildung einer neuen Verbindung. Zusätzlich kann das Signal des insertierten Iminoborans bei 39.5 ppm beobachtet werden, welches gegenüber der B–N-Doppelbindung eines 1,2-Azaborinins und der entsprechenden ^{11}B-NMR-Resonanz (**19a**: δ_{11B} = 32.3 ppm) etwas zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben ist. Das $C12_{Aryl}$–B-Kohlenstoffatom ist durch den neu eingeführten Borsubstituenten signifikant zu niedrigeren Frequenzen verschoben und zeigt eine Resonanz bei 146.8 ppm (**13**: δ_{13C} = 154.9 ppm).

Von Verbindung **24** konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Benzollösung geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 2.45).



24

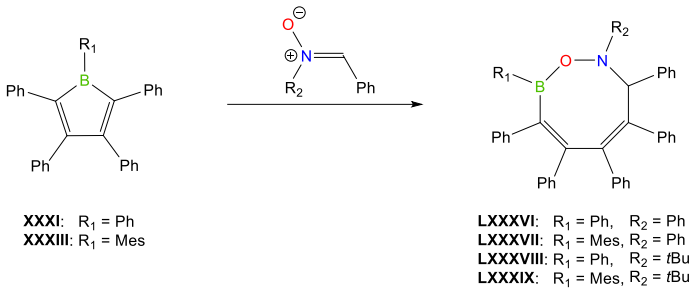
Abb. 2.45: Molekülstruktur der Verbindung **24** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **24**: B1–C1 1.608(18), C1–C2 1.707(17), B1–C3 1.569(18), B1–N1 1.473(16), N1–B2 1.408(17), B2–C4 1.603(17), C3–B1–N1 115.6(10), B1–N1–B2 110.2(10).

Die B1–N1–B2-Einheit ist nahezu planar mit Winkelsummen von $\sum_{B1}$ = 359.8°, $\sum_{N1}$ = 357.2° und $\sum_{B2}$ = 360.0°. Lediglich N1 ist minimal verkippt, vermutlich wegen sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppe des N1 und der Mesitylgruppe des B2. Der B1–N1–B2-Bindungswinkel ist ebenfalls mit 110.2(19)° etwas gestaucht, sodass die exocyclischen Substituenten mehr Raum einnehmen können. Die C1–C2-Bindung ist mit 1.707(17) Å verglichen mit dem Edukt **13** (1.666(3) Å) leicht verlängert. Dieser Trend konnte auch bereits bei den irreversiblen *Lewis*-Basen-Addukten von **13** (Kapitel 2.3.2.1) beobachtet werden und liegt an der erhöhten Elektronendichte am B1-Atom durch den Stickstoffsubstituenten.

2.3.6 Reaktivität gegenüber O-Nucleophilen

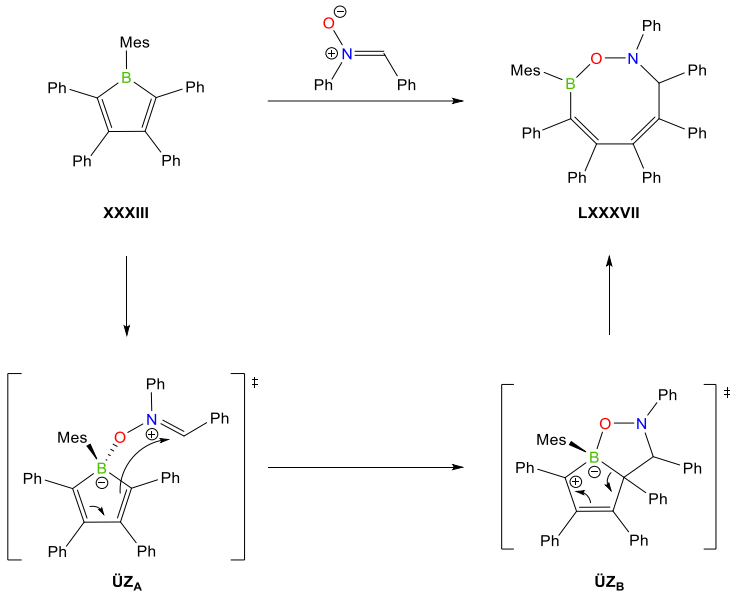
2.3.6.1 Reaktivität gegenüber α,N-Diphenylnitron

Die Insertionschemie der 9-Borafluorene ist nicht nur auf stickstoffzentrierte Nucleophile beschränkt. Auf Grund der hohen Elektronegativität und daher fast ausschließlich negativen Oxidationsstufe gibt es eine Vielzahl an Reaktivitäten mit sauerstoffzentrierten Nucleophilen.[90] Solche 1,3-dipolare Nucleophile sind beispielsweise die Nitrone. *Braunschweig* setzte erstmals Nitrone mit dem 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** und 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol **XXXIII** um, wodurch die O,N,B-haltigen Achtringe **LXXXVI**-**LXXXIX** erhalten wurden (Schema 2.37).[158]



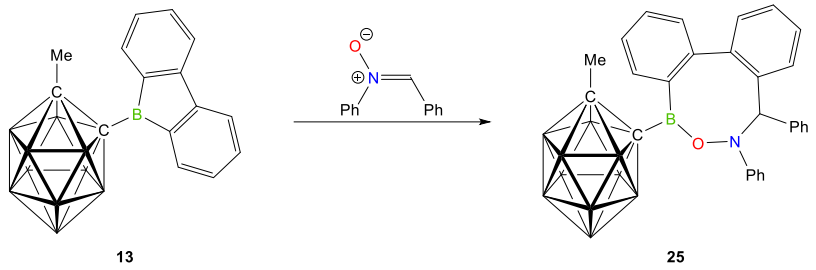
Schema 2.37: Insertion eines Nitrons in das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol bzw. das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol unter Ausbildung der Achtringe **LXXXVI** bis **LXXXIX**.

Der dazu postulierte Reaktionsmechanismus startet mit dem nucleophilen Angriff des Sauerstoffs an das zentrale Boratom und bildet das Intermediat **ÜZ$_A$** (Schema 2.38). Anschließend erfolgt eine Umlagerung zum Bicyclus **ÜZ$_B$** gefolgt von einer weiteren Umlagerung zum Achtring **LXXXVII**. Es wäre allerdings auch eine [3+2]-Cycloaddition zu **ÜZ$_B$** denkbar. Für 9-Borafluorene ist bisher kein Beispiel einer Nitroninsertion bekannt. Jedoch wäre ein abgewandelter Reaktionsmechanismus möglich, da die Benzolringe des benzanellierten Rückgrates eine hohe Stabilisierung erfahren und deren π-Elektronen daher nicht so leicht für derart beschriebene Umlagerungen zur Verfügung stehen.



Schema 2.38: Postulierter Reaktionsmechanismus der Insertion des α,N-Diphenylnitrons in das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol unter Ausbildung des Achtrings **LXXXVII**.

Das 9-Borafluoren **13** wurde mit α,N-Diphenylnitron umgesetzt und erneut ein sofortiger Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach gelb beobachtet (Schema 2.39). Der Achtring **25** konnte nach Aufarbeitung in einer guten Ausbeute von 92% erhalten werden.



Schema 2.39: Insertion des α,N-Diphenylnitrons in das 9-Borafluoren **13** unter Ausbildung des Achtrings **25**.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung der Resonanz des Rings von 65.9 ppm (**13**) hin zu niedrigeren Resonanzfrequenzen bei 46.2 ppm. Die 3-Hydro-1,2,8-oxazaborozin-derivate **LXXXVI** bis **LXXXIX** zeigen in guter Übereinstimmung eine Resonanz im Bereich von 44.9 bis 48.5 ppm. Im Vergleich von **25** mit seinem Pentaphenylderivat **LXXXVI** zeigt sich nicht nur bei der ^{11}B-NMR-Resonanz eine sehr gute Übereinstimmung, sondern auch bei den meisten anderen Resonanzen (z.B.: $C13_{Alkyl}$: δ_{13C} = 149.3 ppm (**25**); δ_{13C} = 151.4 ppm (**LXXXVI**)) (Tab. 2.11). Eine Ausnahme bildet im ^{1}H-NMR-Spektrum von **25** das Signal des $C13_{Alkyl}$–*H*-Wasserstoffs, welches verglichen mit der entsprechenden Resonanz von **LXXXVI** bei 5.56 ppm deutlich zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben bei 4.35 ppm detektiert wird. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum weist der $C1_{Aryl}$–B-Kohlenstoff verglichen mit **LXXXVI** (δ_{13C} = 145.1 ppm) eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen zu 137.9 ppm auf. Beides kann vermutlich, zusätzlich zu den verschiedenen Lösemitteln, mit dem unterschiedlichen Rückgrat erklärt werden.

Tab. 2.11: Ausgewählte NMR-Resonanzen [ppm] der Verbindungen **25** und **LXXXVI**. Verbindung **25** wurde in C_6D_6 aufgenommen, Verbindung **LXXXVI** in CD_2Cl_2.

Verbindung	B_{Ring}	$C13_{Alkyl}$–*H*	$C13_{Alkyl}$	$C1_{Aryl}$–B	$C1_{Phenyl}$–N
25	46.2	4.35	149.3	137.9	81.3
LXXXVI	47.4	5.56	151.4	145.1	80.0

Von Verbindung **25** konnten durch langsames Eindampfen einer gesättigten Benzollösung geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 2.46, links).

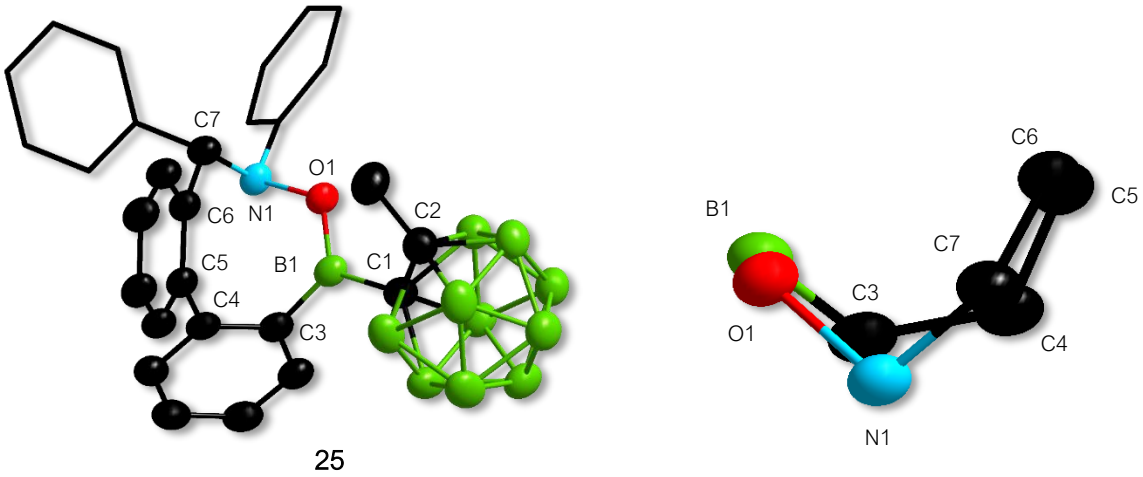
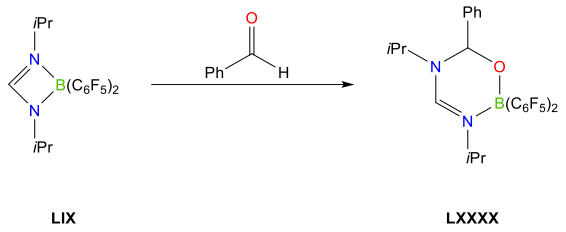


Abb. 2.46: Molekülstruktur der Verbindung **25** im Festkörper (links). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **25**: B1–C1 1.597(3), C1–C2 1.673(3), B1–C3 1.558(3), B1–O1 1.345(3), O1–N1 1.487(19), N1–C7 1.448, C3–B1–O1 121.6(16), B1–O1–N1 112.9(14). Seitliche Ansicht des inneren Achtrings von **25** (rechts).

Die B1–O1-Bindung ist mit 1.345 Å ähnlich lang wie die C3–C4- bzw. C5–C6-Bindungen mit 1.402(3) bzw. 1.405(3) Å. Dadurch kann die Struktur des Achtrings mit der eines 1,3,5-Cyclooctatrien verglichen werden.[159] Der Achtring von **25** nimmt ebenso eine leicht verzerrte Boot-Konformation ein (Abb. 2.46, rechts).[160] Die Verzerrung ist im Bereich von C6/C7 mit etwas größeren Bindungswinkeln von bis zu 127.4(16)° für den C5–C6–C7-Bindungswinkel zu erkennen.

2.3.6.2 Reaktivität gegenüber Aldehyden und Ketonen

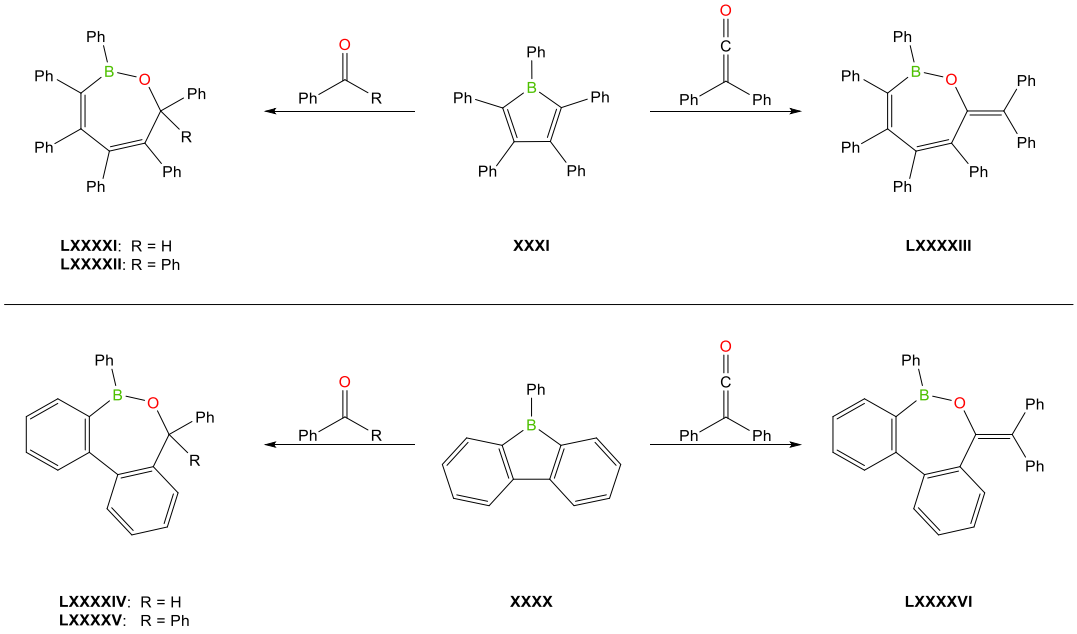
In der Reihe der 1,2-dipolaren sauerstoffzentrierten Nucleophile finden sich auch die Aldehyde, Ketone und Ketene. Ausgestattet mit einer C–O-Doppelbindung und einem elektronenreichen Sauerstoff mit zwei freien Elektronenpaaren, sowie *Lewis*-basischen und nucleophilen Eigenschaften kann diese CO-Einheit unter nucleophilem Angriff des Sauerstoffs in endocyclische B–C-Bindungen insertieren. Die Insertion eines Aldehyds in elektronenarme, borhaltige Heterocyclen gelang erstmals *Stephan* durch die Umsetzung des Amidinats **LIX** mit Benzaldehyd zum Sechsring **LXXXX** (Schema 2.40).[148]



LIX **LXXXX**

Schema 2.40: Insertion des Benzaldehyds zu Sechsring **LXXXX**.

Auch die Insertion dieser Verbindungsklasse in das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** oder das 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** konnten realisiert werden. Dafür setzte *Martin* sowohl das Borol **XXXI** als auch das 9-Borafluoren **XXXX** jeweils mit Benzaldehyd, Diphenylketon und Diphenylketen um (Schema 2.41).[75, 150]



LXXXXI: R = H
LXXXXII: R = Ph

XXXI **LXXXXIII**

LXXXXIV: R = H
LXXXXV: R = Ph

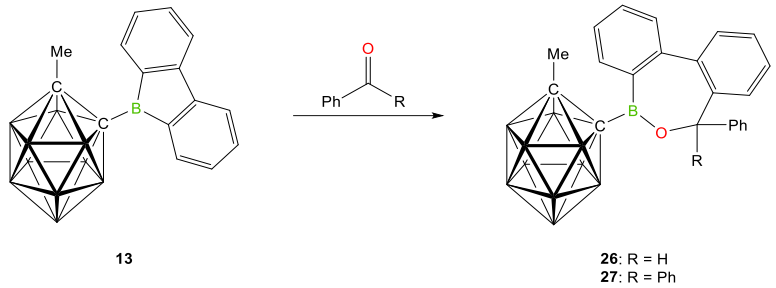
XXXX **LXXXXVI**

Schema 2.41: Insertion von Benzaldehyd, Diphenylketon und Diphenylketen in das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol **XXXI** (oben) und das 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** (unten).

In allen Umsetzungen wurde die Insertion der C–O-Doppelbindung in die endocyclische B–C-Bindung beobachtet, so dass im Falle des Ketens eine exocyclische C–C-Doppelbindung erhalten bleibt.

Analog dazu wurde das Borafluoren **13** mit Benzaldehyd und Diphenylketon umgesetzt (Schema 2.42). Die Umsetzung mit Benzaldehyd führt instantan zu dem Insertionsprodukt **26**. Im Falle des Diphenylketons bildete sich bei Raumtemperatur zuerst das Diphenylketonaddukt **13-Benzo**. Doch bereits bei Raumtemperatur konnte ein langsamer Umsatz zum Insertionsprodukt **27** beobachtet werden. Das Erwärmen der Reaktionslösung auf 60 °C über Nacht führte zur Vervollständigung der Insertion. Auch hier zeigt sich wieder die erhöhte Reaktivität des 9-Borafluorens **13** gegenüber dem 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX**, dessen Umsetzung mit

Diphenylketon erst nach drei Tagen bei 100 °C vollständig ist.[75] Die von *Martin* postulierte Koordination des Sauerstoffs an das zentrale Boratom als ersten Schritt des Reaktionmechanismus, gefolgt von der anschließenden Insertion kann anhand des bereits in Kapitel 2.3.2.2 beschriebenen Diphenylketonaddukts **13-Benzo** bestätigt werden.[150]



13 **26**: R = H **27**: R = Ph

Schema 2.42: Insertion von Benzaldehyd und Diphenylketon in das 9-Carboranyl-9-borafluoren **21**.

Die ^{11}B-NMR-Resonanzen des Siebenrings von **26** bei 41.7 ppm und **27** bei 41.8 ppm zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Resonanzen der jeweiligen Phenylderivate bei 45.3 (**LXXXXIV**) bzw. 45.5 ppm (**LXXXXV**). Die leichte Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen von **26** und **27** ist möglicherweise durch den Carboranylsubstituenten und/oder durch den Einfluss der verschiedenen Lösemittel (C_6D_6 (**26**/**27**) vs. $CDCl_3$ (**LXXXXIV**/**LXXXXV**)) bedingt. Des Weiteren ist der *C*13$_{Alkyl}$–O-Kohlenstoff im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum zu beachten. Hier zeigt sich beim Vergleich der Benzaldehydinsertionen erneut eine gute Übereinstimmung für das tertiäre *C*13$_{Alkyl}$–O-Kohlenstoffatom von **26** mit einer chemischen Verschiebung bei 79.2 ppm gegenüber dem Phenylderivat **LXXXXIV**, welches eine Resonanz bei 77.3 ppm aufweist. Die Insertion des Diphenylketons zeigt gleichermaßen eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen für das *C*13$_{Alkyl}$–O-Kohlenstoff hin zu 90.1 (**27**) bzw. 87.0 ppm (**LXXXXV**). Diese Verschiebung kann durch die Unterschiede zwischen tertiären und quartären Kohlenstoffen erklärt werden.[145] Die Benzaldehydinsertion weist zusätzlich im ^{1}H-NMR-Spektrum das charakteristische Singulett des C13$_{Alkyl}$–*H*-Wasserstoffs bei einer chemischen Verschiebung von 5.80 (**26**) bzw. 6.10 ppm (**LXXXXIV**) auf. Beim Vergleich mit dem Insertionsprodukt **LXXXXI** des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols zeigt sich der Einfluss des benzanellierten Rückgrates. Für die insertierte C–H-Einheit (C13$_{Alkyl}$–*H*) wird eine Resonanz bei 5.16 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum von **LXXXXI** detektiert. Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum dagegen ist die Resonanz des *C*13$_{Alkyl}$-Kohlenstoffs für **26** und **LXXXXI** unabhängig vom Rückgrat in einem ähnlichen Bereich bei 77.4 ppm zu finden.

Von den Verbindungen **26** und **27** konnten geeignete Einkristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.47).

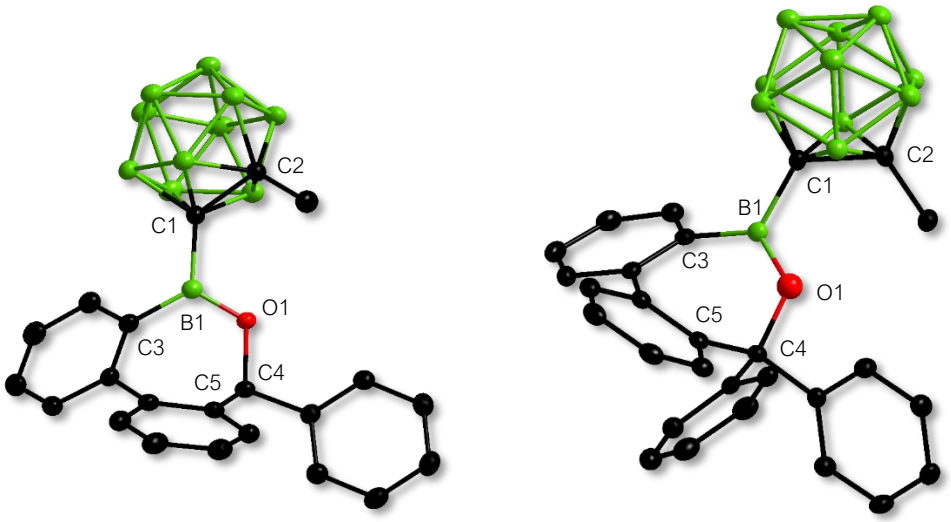
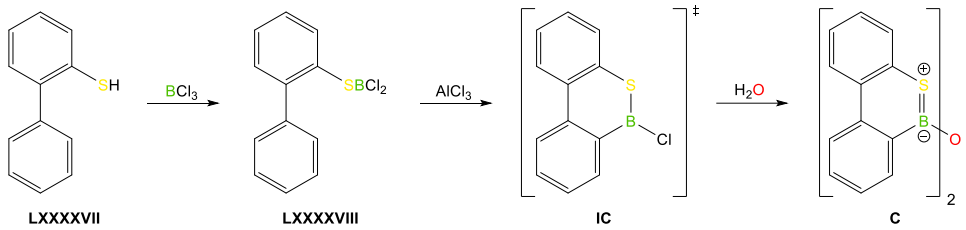


Abb. 2.47: Molekülstrukturen der Verbindungen **26** und **27** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **26**: B1–C1 1.601(18), C1–C2 1.666(17), B1–C3 1.563(19), B1–O1 1.345(17), O1–C4 1.457(14), B1–O1–C4 118.4(10), O1–C4–C5 106.4(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **27**: B1–C1 1.601(19), C1–C2 1.683(17), B1–C3 1.554(18), B1–O1 1.345(16), O1–C4 1.470(15), B1–O1–C4 124.2(10), O1–C4–C5 105.3(9).

Das Biphenylrückgrat ist leicht gegeneinander verkippt und die Phenylsubstituenten am C4 sind aus der Ebene gedreht, um die sterische Abstoßung zu minimieren. Die B1–O1-Bindungslängen von **26** und **27** sind mit jeweils 1.345(16/17) Å gegenüber den entsprechenden Bindungslängen der Phenylderivate **LXXXXIV** (B1–O1: 1.358(2) Å) und **LXXXXV** (B1–O1: 1.366(3) Å) innerhalb der Standardabweichung gleich. Der O1–C4-Bindungsabstand ist mit 1.457(14) (**26**) bzw. 1.470(15) Å (**27**) gegenüber 1.444(19) (**LXXXXIV**) bzw. 1.450(2) Å (**LXXXXV**) ebenfalls innerhalb der Standardabweichung identisch.

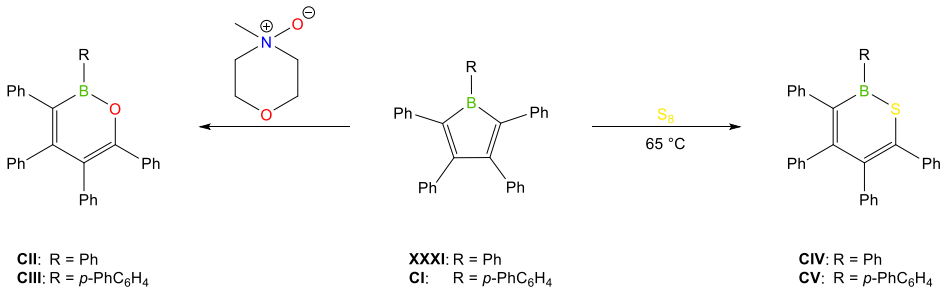
2.3.7 Reaktivität gegenüber Chalkogenen

Neben der Insertion von (dipolaren) Mehrfachbindungssystemen, ist auch der Einbau von Chalkogenen anstelle einer Kohlenstoffeinheit zur Synthese von Heterocyclen Ziel vieler Syntheseversuche.[161] Erste sauerstoff- und schwefelhaltige Derivate gelangen *Dewar* bereits 1960 und in den darauffolgenden Jahren (Schema 2.43).[162] Dabei setzte er beispielsweise 1-Thiol-2,2'-biphenyl **LXXXXVII** mit Bortrichlorid zur über das Schwefelatom borylierten Spezies **LXXXXVIII** um, gefolgt von einem $AlCl_3$-induzierten Ringschluss zu 1,2-Thiaborin **IC**, welches jedoch auf Grund seiner hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht separat isoliert werden konnte. Direkte Hydrolyse dieses Thiaborins führt anschließend zum verbrückten Thiaborinderivat **C**.[163]



Schema 2.43: Darstellung des 1,2-Thiaborin-Dimers **C**.

In den darauffolgenden Jahrzehnten erfolgten die Darstellung weiterer 1,2-Oxaborine durch Kondensation,[164] die Darstellung von borhaltigen Furan- und Thiophenderivaten[165], die Darstellung zu **IC** analoger Thiophenanthrenderivate, sowie der entsprechenden Oxoverbindungen[166] und auch die Isolierung eines 1,2-Thiaborins ohne benzanelliertes Rückgrat.[167] All diese Synthesen haben jedoch gemein, dass als Vorstufe der 1,2-Oxa- bzw. 1,2-Thiaborine kein Borol bzw. 9-Borafluoren zum Einsatz kam bzw. allgemein die Darstellung nicht durch Insertion der Chalkogene in einen Borheterocyclus erfolgte. Dies gelang erstmals *Martin* im Jahr 2016 durch die Umsetzung des 1,2,3,4,5-Pentaphenylborols **XXXI** und des 1-(Biphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborols **CI** mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) bzw. elementarem Schwefel (S_8) (Schema 2.44).[95, 168] Es konnten jeweils die entsprechenden 1,2-Oxa- bzw. 1,2-Thiaborine durch Insertion der Chalkogene in die endocyclische B–C-Bindung des jeweiligen Borols erhalten werden.

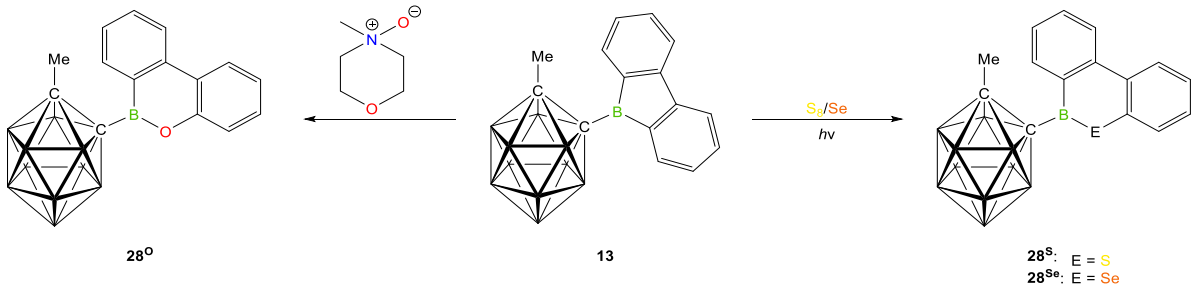


Schema 2.44: Darstellung der 1,2-Oxaborine **CII** und **CIII**, sowie der 1,2-Thiaborine **CIV** und **CV**.

Für die Insertion von Chalkogenen in 9-Borafluorene ist dagegen erst ein einziger Vertreter bekannt, das 10-Mesityl-9,10-oxaboraphenanthren von *Wagner*, welches durch Umsetzung des 9-Mesityl-9-borafluorens mit getrocknetem Sauerstoff dargestellt wurde.[169]

Zur Darstellung eines weiteren 9,10-Oxaboraphenanthrenderivats wurde 9-Borafluoren **13** mit NMMO als Sauerstoffquelle umgesetzt. Zuerst findet vermutlich eine Adduktbildung über den anionischen Sauerstoff statt, gefolgt von einer Insertion des Sauerstoffs in die endocyclische B–C-Bindung und Freisetzung von Morpholin.[168] Die Reaktion läuft jedoch so schnell ab, dass eine Adduktbildung NMR-spektroskopisch nicht zu beobachten ist, sondern ausschließlich das Insertionsprodukt **28°** (Schema 2.45). Die Umsetzung von **13** mit Trimethylamin-*N*-oxid (TMAO)

als Sauerstoffquelle war dagegen nicht erfolgreich. Analog zu *Martin* wurde **13** auch mit elementarem Schwefel umgesetzt, jedoch konnte bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C hauptsächlich eine Zersetzung von **13** beobachtet werden. Die Umsetzung wurde daher unter sonst gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur unter Bestrahlung (λ = 250 nm) wiederholt und nach wenigen Stunden konnte die vollständige Umsetzung zu dem Thiaborin **28^{S}** beobachtet werden. Die Insertion von elementarem Selen dagegen war bei den bisherigen Borol- und Borafluorenderivaten nicht erfolgreich.[90] Das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** zeigte allerdings bei Umsetzung mit einem Überschuss an rotem Selen bei Raumtemperatur durch Bestrahlung (λ = 250 nm) eine vollständige Umsetzung nach drei Tagen unter Ausbildung der ersten Seleninsertion **28^{Se}** in ein Borolderivat. Dies zeigt einmal mehr die erhöhte Reaktivität des 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** gegenüber anderen bekannten Vertretern seiner Klasse. Die Chalkogeninsertionsprodukte konnten in Ausbeuten von 42% (**28°**), 75% (**28^{S}**) und 44% (**28^{Se}**) isoliert werden. Eine Insertion des nächsthöheren Homologen Tellur war dagegen nicht erfolgreich. Umsetzungen mit elementarem Tellur oder Phosphintelluriden (TeP(*n*Bu)$_3$) als „aktiviertes Tellur“ zeigten weder unter UV-Bestrahlung, erhöhter Temperatur noch unter Mikrowellenbedingungen eine Reaktion.[170]



Schema 2.45: Insertion der Chalkogene (O, S, Se) in das 9-Borafluoren **13** unter Ausbildung der Sechsringe **28°**, **28^{S}** und **28^{Se}**.

In den ^{11}B-NMR-Spektren können Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von 36.7 (**28°**), 52.4 (**28^{S}**) und 60.5 ppm (**28^{Se}**) detektiert werden (Abb. 2.48). Dabei zeigt sich durch die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen von **28°** über **28^{S}** zu **28^{Se}**, der schwächer werdende +M-Effekt der Chalkogene. Dieser wiederum begründet sich in dem schlechteren Orbitalüberlapp zwischen Bor und den höheren Homologen der Chalkogene. Schwefel und vor allem Selen haben im Vergleich zu Sauerstoff (und Bor) größere und diffusere Orbitale, die den +M-Effekt ihrer freien Elektronenpaare verringern. Dies führt zu weniger Elektronendichte am Borkern und somit zu einer Entschirmung von diesem.

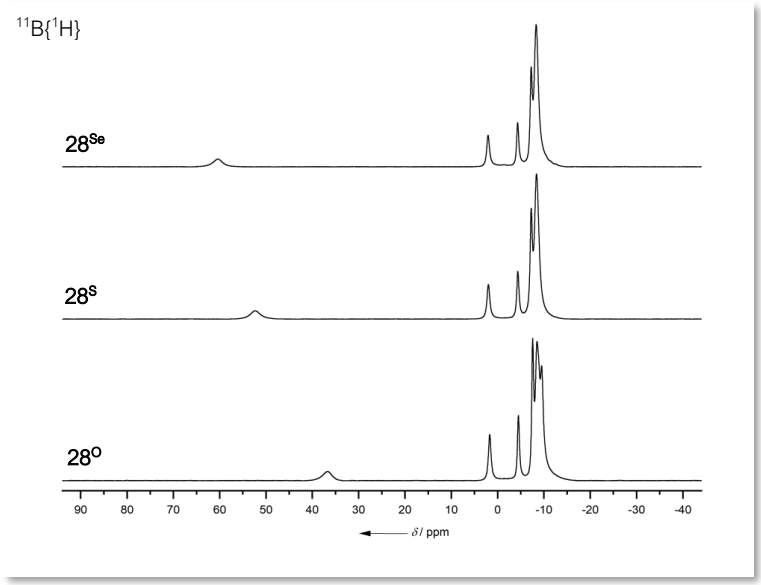


Abbildung 2.48: $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektren der Insertionsprodukte **28°**, **28^S** und **28^{Se}** gemessen in C_6D_6.

Das 1,2-Oxaborin **CII** und das 1,2-Thiaborin **CIV** spiegeln diesen Trend mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen in ihren ^{11}B-NMR-Spektren mit Signalen bei 38.4 (**CII**) und 50.8 ppm (**CIV**) wider. Durch die Insertion der Chalkogene ergibt sich wie bei vorigen Insertionsprodukten eine Aufhebung der Symmetrie innerhalb des benzanellierten Rückgrates. Die einzelnen Resonanzen der Verbindungen **28°**, **28^S** und **28^{Se}** sind jedoch weitestgehend vergleichbar. Signifikant sind lediglich die Unterschiede der *C*1$_{Aryl}$–B- und *C*12$_{Aryl}$–E-Kohlenstoffatome (E = O, S, Se). Für das *C*1$_{Aryl}$–B-Kohlenstoffatom werden in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren Resonanzen bei 125.6 (**28°**), 130.6 (**28^S**) und 129.9 ppm (**28^{Se}**), und für das jeweilige *C*12$_{Aryl}$–E-Kohlenstoffatom bei 150.1 (**28°**), 129.6 (**28^S**) und 131.2 ppm (**28^{Se}**) detektiert. Es fällt auf, dass sich die Sauerstoffinsertion **28°** deutlich von den beiden anderen Derivaten unterscheidet. Das *C*12$_{Aryl}$–O-Kohlenstoffatom ist durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs signifikant zu höheren Resonanzfrequenzen, das *C*1$_{Aryl}$–B-Kohlenstoffatom von **28°** dagegen ist durch den +M-Effekt des Sauerstoffs, welcher auf das zu C1 benachbarte Boratom wirkt, zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Verbindung **28^S** und **28^{Se}** zeigen untereinander nur leichte, vernachlässigbare Abweichungen zueinander.

Von Verbindungen **28°**, **28^S** und **28^{Se}** konnten geeignete Einkristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.49).

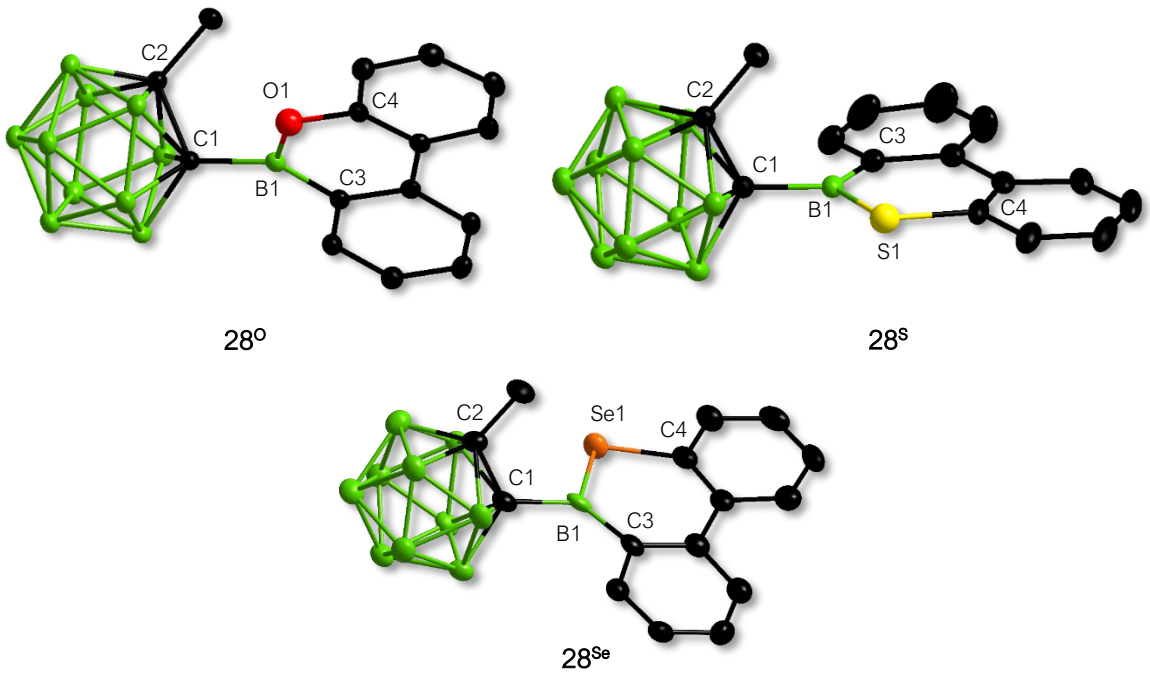


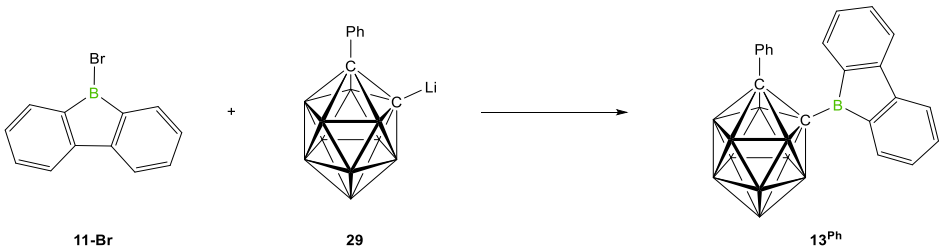
Abb. 2.49: Molekülstrukturen der Verbindungen **28°**, **28^{S}** und **28^{Se}** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **28°**: B1–C1 1.612(16), C1–C2 1.672(15), B1–C3 1.537(17), B1–O1 1.362(15), C3–B1–O1 119.1(10), B1–O1–C4 123.2(9). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **28^{S}**: B1–C1 1.623(2), C1–C2 1.692(2), B1–C3 1.541(2), B1–S1 1.780(18), C3–B1–S1 112.4(11), B1–S1–C4 105.5(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **28^{Se}**: B1–C1 1.630(8), C1–C2 1.687(7), B1–C3 1.528(9), B1–Se1 1.906(6), C3–B1–Se1 120.1(4), B1–Se1–C4 101.4(3).

Die erhaltenen Insertionsprodukte **28°**, **28^{S}** und **28^{Se}** sind strukturell mit den Phenanthrenen vergleichbar,[171] erfahren jedoch durch die Heteroatome starke Verzerrungen. Das 1,2-Oxaborin **28°** zeigt mit 119.1(10)° und 123.2(9)° für den C3–B1–O1- bzw. B1–O1–C4-Bindungswinkel einen nahezu verzerrungsfreien Sechsring. Dies kann auch bei dem 1,2-Oxaborin **CIII** von *Martin* mit Bindungswinkeln von 116.8(14)° und 124.5(12)° beobachtet werden.[168] Das 1,2-Thiaborin **28^{S}** dagegen zeigt durch die Substitution des Sauerstoffs zu einem Schwefel bereits eine starke Verzerrung des Sechsrings mit einem B1–S1–C4-Bindungswinkel von 105.5(8)° durch den gestiegenen Raumbedarf des Schwefels. Diese Verzerrung zeigt sich ebenso bei dem 1,2-Thiaborin **CV** mit einem Bindungswinkel von 106.6(7)°.[95] Wie zu erwarten, setzt sich der Trend für das Selenderivat **28^{Se}** fort und der B1–Se1–C4-Bindungswinkel wird weiter gestaucht und beträgt 101.4(3)°. Der zuvor anhand der NMR-Daten beschriebene +M-Effekt kann auch anhand der B1–E1-Bindungslängen (E = O, S, Se) beobachtet werden. Die B1–S1-Bindung (**28^{S}**) befindet sich mit 1.780(18) Å im selben Bereich wie beispielsweise das $Mes_2B(SCH_3)$ mit 1.787(6) Å, welches durch Delokalisation eines freien Elektronenpaares des Schwefels in das p_z-Orbital des Boratoms eine Bor–Schwefel-Doppelbindung zeigt.[172] Im gleichen Bereich befindet sich auch die B1–S1-Bindung von **CV** (1.793(17) Å). Dies hängt auch mit dem –I-Effekt des Carboranylsubstituenten am Boratom zusammen. Das dadurch

elektronenärmere Boratom zieht Elektronendichte des Schwefels zu sich bzw. in die B1–S1-Bindungsebene und führt so zu einer kurzen B1–S1-Bindung. Der gleiche Effekt kann auch bei dem Vergleich der B1–O1-Bindungslänge von **28°** mit **CIII** beobachtet werden (1.362(15) Å (**28°**) vs. 1.380(2) Å (**CIII**)). Beide B1–O1-Bindungslängen befinden sich im Bereich einer B–O-Doppelbindung.[105] Die B1–Se1-Bindungslänge ist mit 1.906(6) Å signifikant kürzer als die B1–Se1-Bindung des reversiblen Addukts **13-Se$_2$Ph$_2$** (2.238(3) Å). Hier zeigt sich die eher schwache Koordination des Se_2Ph_2 an das B1-Atom von **13** im Vergleich zur kovalenten Bindung in **28^{Se}**.

2.3.8 Synthese und Reaktivität eines weiteren Vertreters der 9-Borafluorene

Neben dem 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran wurde mit dem 1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran wie zuvor bereits bei den Borylenen (Kap. 2.1) ein weiterer Carboranylsubstituent für die 9-Borafluorene getestet. Vorteil des Phenylsubstituenten am Carboranyl ist eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln, sowie eine leichtere Darstellung des 1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborans. So wird anstelle des Propingases das flüssige Phenylacetylen in das Decaboran insertiert. Die Darstellung dieses 9-Borafluorens **13^{Ph}** erfolgte analog zu dem 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** durch Umsetzung des 9-Brom-9-borafluorens **11-Br** mit 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (Schema 2.46). Das Borafluoren **13^{Ph}** konnte als orangefarbiges, zähflüssiges Öl mit guter Ausbeute von 88% isoliert werden. Durch Umkristallisation gelang keine Überführung in einen Feststoff.

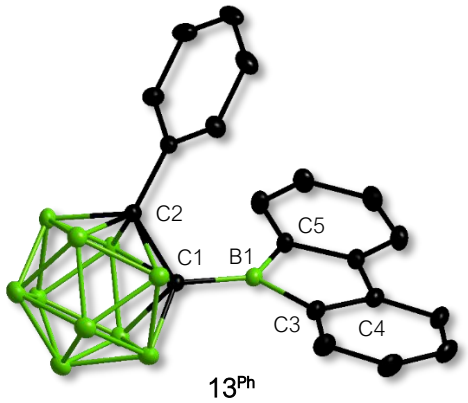


Schema 2.46: Darstellung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13^{Ph}**.

Der Austausch der Methylgruppe zu einer Phenylgruppe bewirkt kaum Unterschiede in den NMR-spektroskopischen Daten von **13^{Ph}** gegenüber dem 9-Carboranyl-9-borafluoren **13**. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz für das Boratom des Fünfrings bei 65.6 ppm (**13**: δ_{11B} = 65.9 ppm). Lediglich die Kohlenstoffatome des Carboranylgrundgerüsts zeigen deutliche Unterschiede. Insbesondere das $C_{Cluster}$–CH_3/C_6H_5-Atom des Carboranyls, an dem die Phenyl- bzw. Methylgruppe gebunden ist, erfährt im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen von 76.4 (**13**) zu 83.7 ppm (**13^{Ph}**). Dies ist mit dem +I-Effekt der Methylgruppe gegenüber dem –I-Effekt der Phenylgruppe zu erklären. Dieser Effekt wirkt sich

auch auf das $C_{Cluster}$–B des Carboranylsubstituenten aus. Hier ist die Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen jedoch schwächer ausgeprägt (71.5 ppm (**13**) zu 74.6 ppm (**13^{Ph}**)).

Aus dem Öl von **13^{Ph}** konnten geeignete Einkristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse auf ihre Struktur im Festkörper untersucht werden (Abb. 2.50).



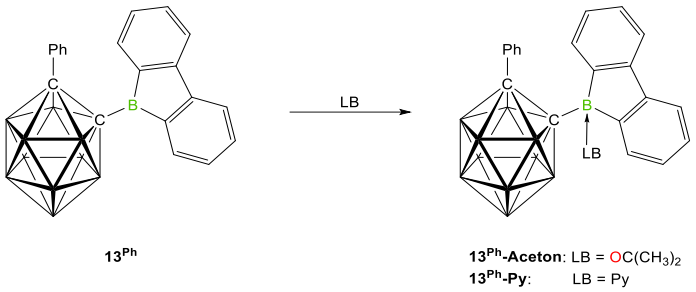
13^{Ph}

Abb. 2.50: Molekülstruktur der Verbindung **13^{Ph}** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13^{Ph}**: B1–C1 1.599(12). C1–C2 1.696(11), B1–C3 1.568(13) , C3–C4 1.399(12), C3–B1–C5 105.4(7), C1–B1–C3 129.6(8).

Die Planarität des 9-Borafluorens **13^{Ph}** sowie die alternierenden Bindungsabstände des BC_4-Rings sprechen sowohl für eine sp^2-Hybridisierung des B1-Atoms als auch den antiaromatischen Charakter. Neben der allgemeinen Geometrie stimmen auch die Bindungslängen von **13^{Ph}** sehr gut mit denen des 9-Borafluorens **13** überein. So ist beispielsweise der B1–C1-Bindungsabstand im Rahmen der Standardabweichung identisch (**13^{Ph}**: 1.599(12) Å; **13**: 1.595(3) Å). Gleiches gilt für den C3–B1–C5-Bindungswinkel mit 105.4(7)°(**13^{Ph}**) gegenüber 105.2(18)° (**13**). Der C3–C4-Bindungsabstand zeigt mit 1.399(12) Å (**13^{Ph}**) gegenüber 1.417(3) Å (**13**) die größte Abweichung.

Das 9-Borafluoren **13^{Ph}** wurde wie 9-Borafluoren **13** ebenfalls auf seine Reaktivität hin untersucht und zeigte dabei weitestgehend analoge Ergebnisse. Da Verbindung **13^{Ph}** nur als zähflüssiges Öl isoliert werden konnte, welches sich nur schlecht handhaben lässt, wurde im Folgenden das 9-Borafluoren **13^{Ph}** jeweils *in situ* dargestellt und nach Abtrennung des entstandenen Lithiumbromids durch Filtration direkt weiter umgesetzt.

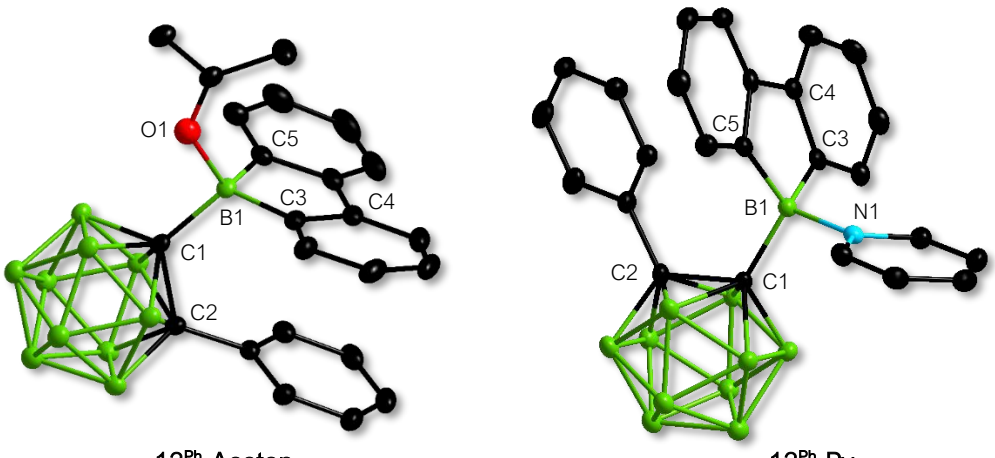
Auf diesem Weg wurde das dargestellte 9-Borafluoren **13^{Ph}** mit den *Lewis*-Basen Aceton und Pyridin zu den Addukten **13^{Ph}-Aceton** und **13^{Ph}-Py** umgesetzt (Schema 2.47). Im Falle des Acetons konnte eine sofortige Verfärbung von orange zu schwach gelb beobachtet werden. Durch Zugabe von Pyridin erfolgte eine Verfärbung hin zu einer rötlichen Lösung.



Schema 2.47: Darstellung der 9-Carboranyl-9-borafluorenaddukte **13^{Ph}-Aceton** und **13^{Ph}-Py.**

In beiden Fällen konnte das Produkt trotz verschiedenster Aufreinigungsversuche und Umkristallisation nicht sauber isoliert werden. Die Bildung der Addukte konnte jedoch ^{11}B-NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Die entsprechende ^{11}B-NMR-Resonanz des Eduktes **13^{Ph}** erfährt durch den vierten Koordinationspartner eine Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen von 65.6 ppm (**13^{Ph}**) hin zu 11.6 (**13^{Ph}-Aceton**) bzw. −0.1 ppm (**13^{Ph}-Py**). Diese Resonanzen stimmen gut mit den entsprechenden Addukten des 9-Borafluorens **13** überein. Das Acetonaddukt **13-Aceton** zeigt im ^{11}B-NMR-Spektrum eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 8.8 ppm, das Pyridinaddukt **13-Py** eine Resonanz bei 0.3 ppm. Es zeigt sich somit auch bei **13^{Ph}** der Einfluss der Donorstärke der *Lewis*-Base, insbesondere auf die ^{11}B-NMR-Resonanz des zentralen Boratoms.

Zwar war eine saubere Isolierung durch Umkristallisation nicht erfolgreich, dennoch wurden auf diesem Wege Einkristalle von **13^{Ph}-Aceton** und **13^{Ph}-Py** erhalten, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.51).

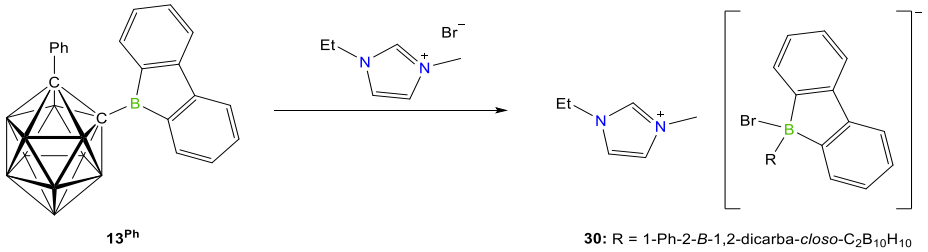


13^{Ph}-Aceton **13^{Ph}-Py**

Abb. 2.51: Molekülstrukturen der Verbindungen **13^{Ph}-Aceton** und **13^{Ph}-Py** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13^{Ph}-Aceton**: B1–C1 1.670(14), C1–C2 1.702(13), B1–C3 1.610(5), B1–O1 1.582(12), C3–C4 1.393(15), C3–B1–C5 100.8(8), C1–B1–C3 114.5(8). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **13^{Ph}-Py**: B1–C1 1.677(3), C1–C2 1.708(3), B1–C3 1.631(3), B1–N1 1.635(3), C3–C4 1.404(3), C3–B1–C5 99.8(16), C1–B1–C3 118.2(17).

Durch die Addition der *Lewis*-Base wird ein tetraedrisch koordiniertes zentrales Boratom erhalten. Der Phenylsubstituent orientiert sich – wie bei den Verbindungen **13-THF** bis **13-Azo** die Methylgruppe – entgegengesetzt zu der *Lewis*-Base. Im Falle der Phenylgruppe ist zusätzlich ein π–π-Stacking zum benzanellierten Rückgrat denkbar, jedoch ist dieser Effekt bei **13^{Ph}-Aceton** und **13^{Ph}-Py** mit einem Abstand der Ringsysteme von über 4 Å allenfalls schwach ausgeprägt. Auffällig für Carboranylsubstituenten ist die leichte Aufweitung der C1–C2-Bindung durch den Einfluss des Phenylsubstituenten. Mit 1.702(13) bzw. 1.708(3) Å (**13^{Ph}-Aceton**/**13^{Ph}-Py**) gegenüber 1.674 Å bis 1.697 Å für die Addukte **13-THF** bis **13-Azo**. Dies kann durch den +I-Effekt der Methylgruppe bzw. dem –I-Effekt der Phenylgruppe erklärt werden. Die B1–C3-Bindungslänge ist mit 1.610(5) Å (**13^{Ph}-Aceton**) und 1.631(3) Å (**13^{Ph}-Py**) innerhalb der Standardabweichung gleich. Dies kann jedoch analog bei den Aceton- und Pyridin-Addukten **13-Aceton** und **13-Py** mit Bindungsabständen von 1.617(19) Å gegenüber 1.634(3) Å beobachtet werden. Allgemein zeigen sich die gleichen Trends und Unterschiede durch die verschiedenen *Lewis*-Basen wie bei den Addukten **13-THF** bis **13-Azo**.

Die Reaktion mit bestimmten Anionen führt zu einem geometrisch sehr ähnlichen Produkt. Durch die vierte kovalente Bindung des zentralen Boratoms (gegenüber der dativen Bindung zuvor), erhält das Boratom jedoch formal eine negative Ladung und das Borolat benötigt zur Stabilisierung ein passendes Gegenkation. Wie in Kapitel 2.3.3 wurde das 9-Borafluoren **13^{Ph}** mit EMImBr umgesetzt und das 9-Boratafluoren **30** erhalten. Die Reaktion erfolgt instantan und **30** fällt als farbloser Feststoff aus (Schema 2.48).

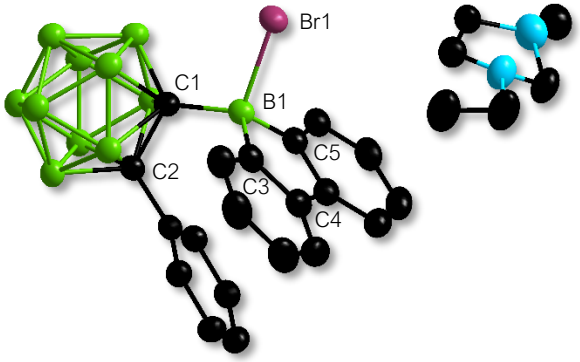


13^{Ph} **30:** R = 1-Ph-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$

Schema 2.48: Darstellung des Salzes **30.**

Der ausgefallene Feststoff beinhaltete jedoch starke Verunreinigungen, welche durch weitere Aufreinigung oder Umkristallisation nicht entfernt werden konnten. Deshalb war eine Charakterisierung des Produktes durch die üblichen Analysemethoden nicht möglich. Durch die

Umkristallisationsversuche konnten lediglich Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren und eine Bildung des Borolats **29** bestätigten (Abb. 2.50).

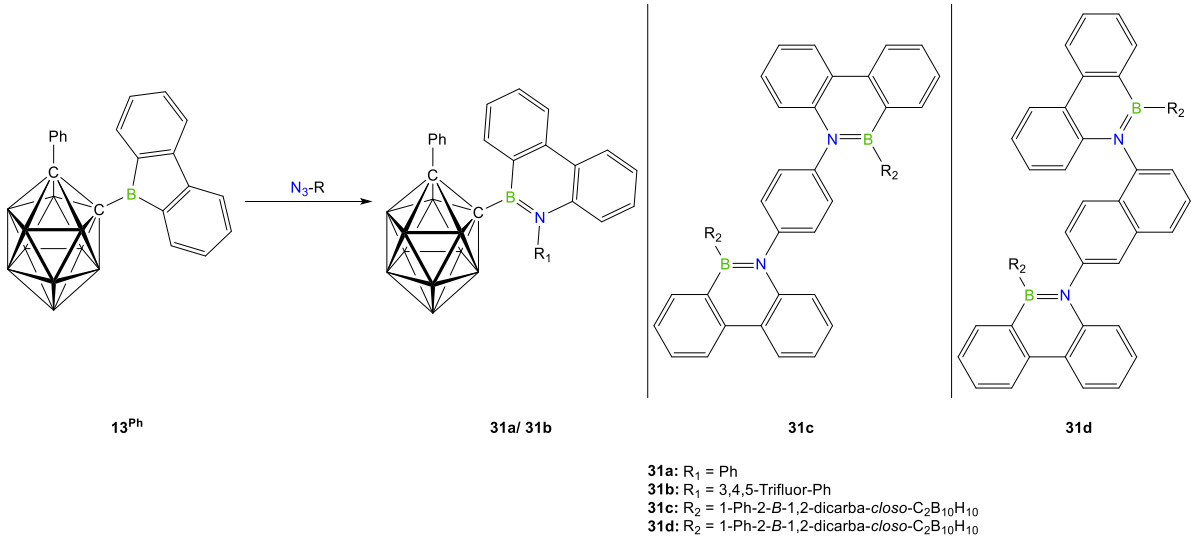


30

Abb. 2.52: Molekülstruktur der Verbindung **30** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **30:** B1–C1 1.664(5), C1–C2 1.719(4), B1–C3 1.620(4), B1–Br1 2.121(3), C3–C4 1.412(5), C3–B1–C5 100.2(3), C1–B1–C3 119.1(2).

Das zentrale Boratom des Borolats **30** ist wie das der Addukte **14a** und **14b** tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel sind nahezu identisch zu dem Bromborolat **14b**. Auffallend ist einzig der wie bei den *Lewis*-Addukten bereits beschriebene Trend durch die unterschiedlichen Substituenten am C2 des Carboranylsubstituenten. So ist die C1–C2-Bindung von **30** mit 1.719(4) Å etwas länger als die analoge Bindung bei **14b** mit 1.695(3) Å.

Neben der Stabilisierung des zentralen Boratoms durch elektronische Absättigung mittels einer *Lewis*-Base oder eines Anions wurde das Borafluoren **13^{Ph}** auch in Bezug auf Insertionsreaktionen untersucht. Ein dafür bereits vielfach verwendetes Reagenz bei Borolsystemen sind die Azide.[90a, 111a] Im Falle des 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** konnte in Kapitel 2.3.5.1 bereits gezeigt werden, dass dieses mit Aziden unter N_2-Freisetzung zu den jeweiligen 1,2-Azaborininen reagiert, unabhängig von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Azide. Das 9-Borafluoren **13^{Ph}** wurde analog mit Phenylazid, (3,4,5-Trifluorphenyl)azid, 1,4-Diazidophenyl und 1,6-Diazidonaphthalin umgesetzt (Schema 2.49). In allen Fällen konnte eine Umsetzung des Edukts durch Verfärbung der Reaktionslösung von orange zu gelb beobachtet werden. Im ^{11}B-NMR-Spektrum wird die Bildung der vier neuen 1,2-Azaborine durch Resonanzen bei 32.5 (**31a**), 32.4 (**31b**), 32.7 (**31c**) und 33.0 ppm (**31d**) beobachtet. Die Umsetzungen mit 1,4-Diazidophenyl und 1,6-Diazidonaphthalin wurden in ihrer Stöchiometrie und in den Reaktionsbedingungen variiert. Es wurden jedoch immer die gleichen ^{11}B-NMR-Signale wie bei der 2:1-Umsetzung (Borafluoren **13^{Ph}**:Diazid) beobachtet, weshalb von der Bildung der verbrückten 1,2-Azaborinine **31c** und **31d** ausgegangen wurde.



31a: R_1 = Ph
31b: R_1 = 3,4,5-Trifluor-Ph
31c: R_2 = 1-Ph-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$
31d: R_2 = 1-Ph-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-$C_2B_{10}H_{10}$

Schema 2.49: Darstellung der 1,2-Azaborinine **31a-d**.

Auch bei den Insertionsprodukten **31a-d** war eine saubere Isolierung durch verschiedenste Aufreinigungsversuche und Umkristallisationen nicht erfolgreich, weshalb eine NMR-Charakterisierung über das ^{11}B-NMR-Spektrum hinaus nicht möglich war. Die Bildung der 1,2-Azaborine **31a** und **31b** konnte jedoch massenspektrometrisch bestätigt werden (**31a**: ber.: *m/z* = 473.3318; gef.: *m/z* = 473.3309; **31b**: ber.: *m/z* = 527.3035; gef.: *m/z* = 527.3026).

Außerdem konnten von den Verbindungen **31a-d** Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.53). Dadurch ließ sich die Bildung der vier 1,2-Azaborinine **31a-d** bestätigen.

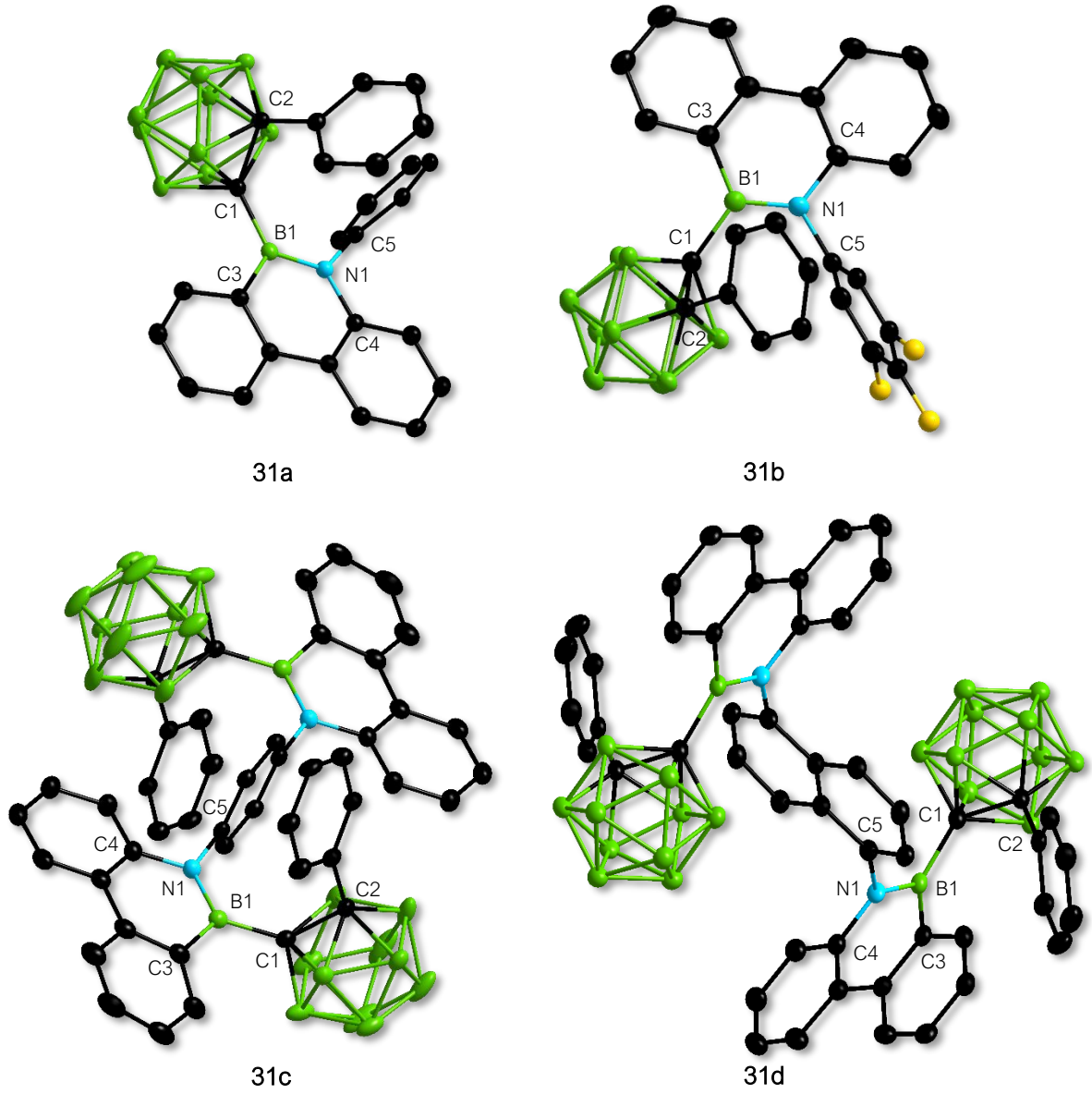


Abb. 2.53: Molekülstrukturen der 1,2-Azaborine **31a-d** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **31a-d** sind in Tabelle 2.12 aufgelistet.

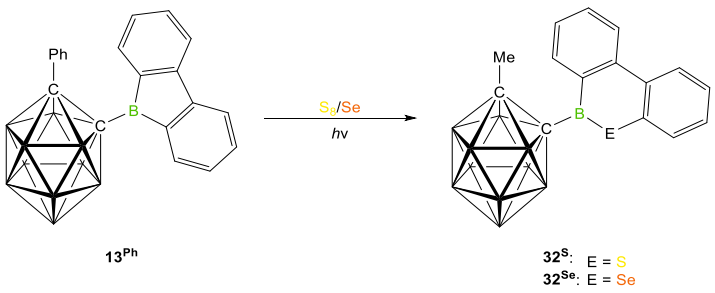
Die in Tabelle 2.12 aufgelisteten Bindungsabstände und -winkel von **31a-d** unterscheiden sich nicht nennenswert. Die BN-Einheit ist planar aufgebaut, wodurch ein Phenanthren-ähnliches Ringsystem erhalten wird. Auch das entsprechende Phenylderivat **19a** mit einem Methylsubstituierten Carboranyl zeigt kaum Unterschiede. Lediglich die C1–C2-Bindungen sind für **31a-d** wieder etwas länger als für **19a**. Dies deckt sich mit dem bereits bei den Addukten und Borolaten beobachteten Trend, dass der –I-Effekt der Phenylgruppe am C2-Atom eine Aufweitung der C1–C2-Bindung im Vergleich zu einer Methylgruppe am C2 mit +I-Effekt bewirkt. Die Phenylsubstituenten von **31a** und **31b** stehen nahezu senkrecht zu dem Phenanthren-ähnlichen Ringsystem, wodurch keine Interaktion der π-Systeme, wie auch bei den 1,2-Azaborinen **19a-h**,

möglich ist. Aber auch bei **31c** und **31d** ist das mittige Phenyl- bzw. Naphthalinsystem um 90° verdreht und verhindert so eine Delokalisation der π-Elektronen über das komplette Ringsystem.

Tab. 2.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **31a-d**, sowie **19a**.

	31a	31b	31c	31d	19a
B1–C1	1.656(16)	1.655(2)	1.649(15)	1.652(18)	1.648(3)
C1–C2	1.723(15)	1.726(2)	1.733(15)	1.725(17)	1.710(3)
B1–C3	1.569(16)	1.566(2)	1.567(15)	1.568(17)	1.562(3)
B1–N1	1.423(15)	1.424(2)	1.423(15)	1.425(17)	1.428(2)
N1–C4	1.424(14)	1.431(2)	1.428(13)	1.423(16)	1.422(2)
N1–C5	1.449(13)	1.443(2)	1.448(13)	1.450(15)	1.450(2)
C3–B1–N1	115.9(10)	115.7(14)	116.1(9)	115.7(11)	115.8(17)
B1–N1–C4	123.7(9)	123.7(13)	123.8(9)	123.9(10)	123.7(16)

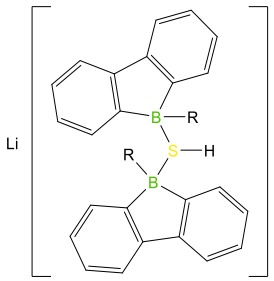
Zuletzt wurde auch die Reaktivität von $\mathbf{13^{Ph}}$ gegenüber Chalkogenen untersucht. 9-Borafluoren **13** zeigte hier bereits sowohl die Insertion von elementarem Schwefel, sowie insbesondere auch die erstmalige Insertion von Selen. Analog dazu wurde $\mathbf{13^{Ph}}$ mit S_8 bzw. rotem Selen versetzt und die Reaktionslösung für drei (S_8) bzw. 16 Stunden (Se) unter UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) gerührt (Schema 2.50). Im ^{11}B-NMR-Spektrum konnte die Bildung der Insertionsprodukte $\mathbf{32^S}$ und $\mathbf{32^{Se}}$ beobachtet werden. Eine Insertion von elementarem Tellur konnte wie bei 9-Borafluoren **13** nicht beobachtet werden.



Schema 2.50: Darstellung der Insertionsprodukte $\mathbf{32^S}$ und $\mathbf{32^{Se}}$.

Die beobachteten ^{11}B-NMR-Resonanzen bei 52.4 ($\mathbf{32^S}$) bzw. 60.2 ppm ($\mathbf{32^{Se}}$) stimmen gut mit den analogen Chalkogeninsertionsprodukten $\mathbf{28^S}$ und $\mathbf{28^{Se}}$ mit Resonanzen bei 52.4 ($\mathbf{28^S}$) bzw. 60.5 ppm ($\mathbf{28^{Se}}$) überein. Es war erneut nicht möglich, die Produkte $\mathbf{32^S}$ und $\mathbf{32^{Se}}$ sauber zu isolieren, weshalb weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich waren. Die Verbindungen $\mathbf{32^S}$ und $\mathbf{32^{Se}}$ konnten allerdings massenspektrometrisch bestätigt werden ($\mathbf{32^S}$: ber.: *m/z* = 414.2717; gef.: *m/z* = 414.2615; $\mathbf{32^{Se}}$: ber.: *m/z* = 462.2061; gef.: *m/z* = 462.2055).

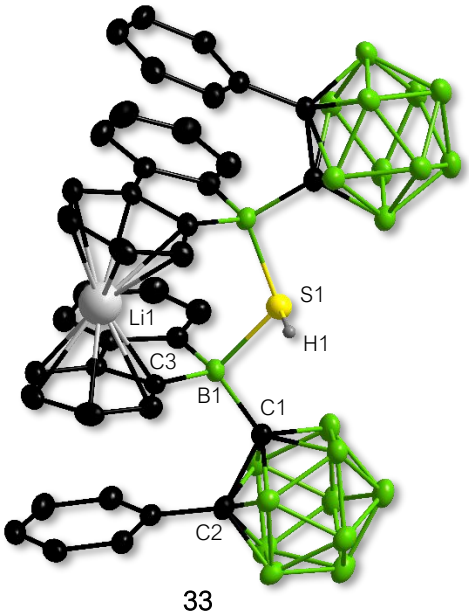
Bei dem Versuch der Aufreinigung von **32^{S}** durch Umkristallisation, konnten außerdem Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei handelte es sich jedoch nicht um die Schwefelinsertion **32^{S}** sondern um das schwefelverbrückte Diborolat **33** (Abb. 2.54/Abb. 2.55). Ein solches Strukturmotiv konnte für die 9-Borafluorene bisher nicht beobachtet werden. Die Umsetzung von 9-Phenyl-9-borafluoren **XXXX** mit Wasser oder *para*-Bromphenylthiol führt, wie in Kapitel 1.3.4 beschrieben, zu einer E–H-Bindungsaktivierung (E = O, S), die das 9-Borafluoren-Grundgerüst spaltet.[76] Es sei erwähnt, dass das Lithiumkation in **33** vermutlich von Lithiumbromid stammt, welches nach der *in situ*-Darstellung von **13^{Ph}** in Toluol gelöst war und daher durch Filtration nicht vollständig entfernt werden konnte.



33

Abbildung 2.54: Nebenprodukt **33** der Schwefelinsertion (R = 1-Phenyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran).

Es gelang zudem nicht, diese Verbindung erneut aus dem Reaktionsgemisch auszufällen oder zu reproduzieren. Eine Umsetzung von **13^{Ph}** mit beispielsweise H_2S (in Gegenwart einer Lithiumquelle) als alternativer Syntheseweg wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



33

Abb. 2.55: Molekülstruktur der Verbindung **33** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **33:** B1–C1 1.675(3), C1–C2 1.716(3), B1–C3 1.608(3), B1–S1 1.999(2), S1–H1 1.21, C3–Li1 2.30(4), B1–S1–B2 118.5(13).

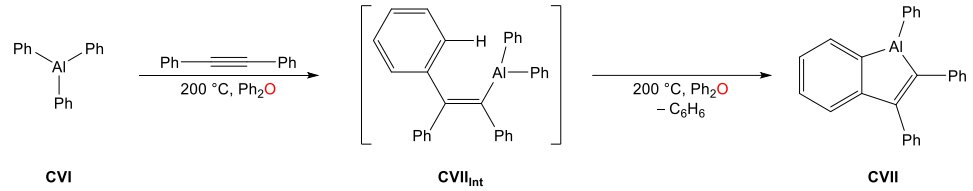
Die erhaltenen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse belegen die beschriebene Struktur von **33**. Das Lithiumkation zeigt eine η^6-Koordination zwischen den Sechsringen beider 9-Borafluoreneinheiten mit einem C3–Li1-Abstand von 2.30(4) Å. Die vorhandene Fehlordnung wurde aus Übersichtsgründen nicht abgebildet, jedoch ist das Lithiumkation im Verhältnis 50:50 zwischen den übereinanderstehenden Sechsringen koordiniert. Die Phenylgruppen der Carboranylsubstituenten sind ebenfalls parallel zu den Sechsringen der Borafluorene angeordnet. Das mögliche π–π-Stacking ist jedoch mit Abständen von über 4 Å erneut nur schwach ausgeprägt. Das Schwefelatom S1 ist mit zwei Borafluorensubstituenten, dem Wasserstoff und einem freien Elektronenpaar tetraedrisch koordiniert.

Abschließend lässt sich sagen, dass das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13^{Ph}** eine vergleichbare Reaktivität wie **13** vorweist. Allerdings zeigten sich bei den Reaktionsprodukten von **13^{Ph}** stets Probleme bei der Aufreinigung und Isolierung. Dies lag zum Teil an einer besseren Löslichkeit durch die zusätzliche Phenylgruppe, gleichzeitig konnte aber auch vermehrt eine Zersetzung der Reaktionsprodukte im Vakuum oder auf Raumtemperatur über mehrere Stunden/Tage beobachtet werden. Daher sollte im Falle weiterer Reaktivitätsstudien der Fokus auch weiterhin auf den methylsubstituierten Carboranylcluster und das 9-Borafluoren **13** gelegt werden.

2.4 Synthese und Reaktivität eines Carboranyl-substituierten Aluminafluorens

2.4.1 Darstellung des Aluminafluorens

Borole und 9-Borafluorene sind nicht die einzigen bekannten Gruppe-13-Heterocyclen. Auch mit Aluminium, Gallium oder Indium, den nächsthöheren Homologen dieser Gruppe, sind bereits analoge Systeme bekannt.[173] Jedoch ist ein hypothetisches *1H*-Aluminol eher den Nichtaromaten zuzuordnen. Dies liegt an dem radialen Knoten des Aluminiumatoms und dem daraus resultierenden schlechteren Orbitalüberlapp mit den benachbarten Kohlenstoffatomen. Dies spiegelt sich auch in niedrigen NICS-Werten wider (*1H*-Aluminol (δ = +6.4) vs. *1H*-Borol (δ = +17.2)).[5a, 54] Das erste anellierte Aluminol **CVII** wurde im Jahre 1962 von *Eisch* dargestellt (Schema 2.51).[174] Dieses konnte ausgehend von Triphenylaluminium (**CVI**) durch Umsetzung mit Diphenylacetylen bei 200 °C erhalten werden.



Schema 2.51: Darstellung des anellierten Aluminols **CVII** über das Intermediat **CVII$_{int}$**.

Die Synthese eines ersten monocyclischen Aluminols gelang *Hoberg* dann 1977.[175] Dabei folgte er der bereits für Borole bekannten Syntheseroute über das 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien. Dieses wurde mit Phenylaluminiumdichlorid in Toluol und unter Zugabe von Diethylether in einer doppelten Salzeliminierung zum 1,2,3,4,5-Pentaphenylaluminol-Diethylether-Addukt **CVIII** umgesetzt (Abb. 2.50). Weitere lösemittelfreie Aluminole, wie das dimerisierte 1-Brom-2,3,4,5-tetraethylaluminol **CIX**, das 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraethylaluminol **CX** oder das 1-(1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethylaluminol **CXI**, konnten von *Tokitoh* und *Braunschweig* auf ähnlichem Wege synthetisiert werden.[176]

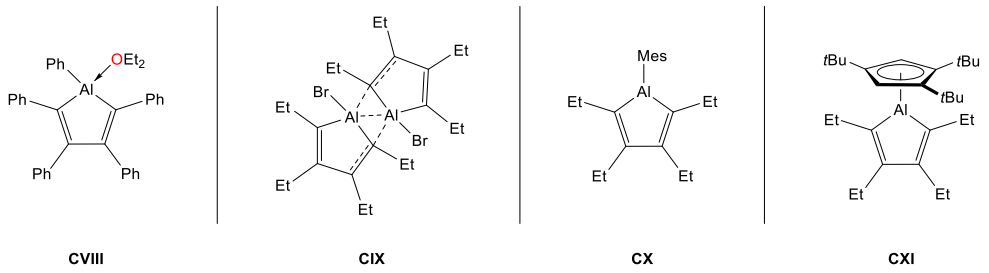
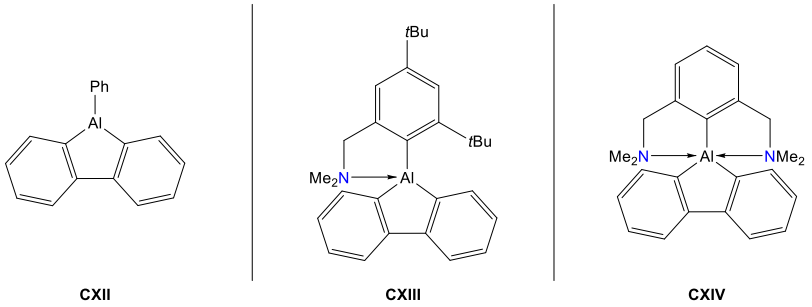


Abbildung 2.50: Das Pentaphenylaluminol-Addukt **CVIII**, das Tetraethylaluminol-Dimer **CIX** sowie die Tetraethylaluminol-Monomere **CX** und **CXI**.

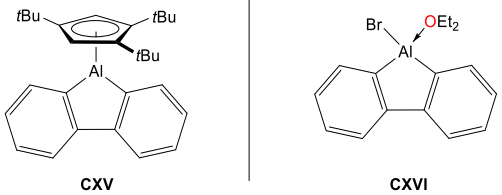
Das Spektrum der 9-Aluminafluorene ist noch wesentlich kleiner. Zuerst untersucht von *Eisch* 1962 in Form des 9-Phenyl-9-aluminafluorens **CXII**,[174, 177] wurde diese Verbindungsklasse erst 2014 von *Tanaka* und *Chujo* wieder aufgegriffen und erstmals erfolgreich röntgenkristallographisch untersucht.[178] Diese verwendeten die sterisch anspruchsvollen, chelatisierenden Liganden 2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl (**CXIII**) und 2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]phenyl (**CXIV**) zur Stabilisierung des Aluminiumzentrums (Abb. 2.51).



CXII **CXIII** **CXIV**

Abbildung 2.51: Das 9-Phenyl-9-aluminafluoren **CXII**, sowie die vierfach und fünffach koordinierten Aluminafluorene **CXIII** und **CXIV**.

Darauf aufbauend gelang es erst in den letzten Jahren der Arbeitsgruppe von *Braunschweig*, eine ganze Reihe an weiteren 9-Aluminafluorenen und Aluminafluorenaddukten darzustellen. So konnten beispielsweise das 9-(1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-9-aluminafluoren **CXV** und das 9-Brom-9-aluminafluoren-Diethyletheraddukt **CXVI** isoliert und charakterisiert werden (Abb. 2.52).[179]

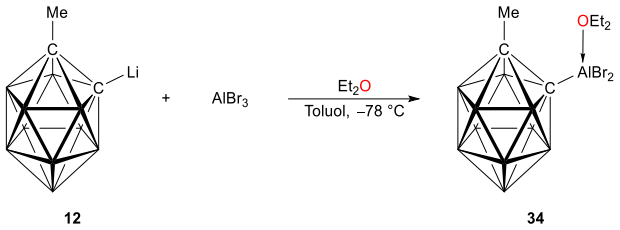


CXV **CXVI**

Abbildung 2.52: Das 9-(1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-9-aluminafluoren **CXV** und das 9-Brom-9-aluminafluoren-Addukt **CXVI**.

Vergleichbare Carboranyl-substituierte Aluminole oder 9-Aluminafluorene sind bisher gänzlich unbekannt. In Kapitel 2.2 und 2.3 wurde bereits herausgestellt , dass ein benzanelliertes Rückgrat zu einer höheren Stabilität des Systems führt. Da für Aluminiumverbindungen ein ähnlicher Trend zu erwarten ist, wurde der Fokus diesmal direkt auf das benzanellierte Rückgrat gelegt. Dazu wurde im ersten Schritt Aluminiumtribromid in Toluol bei −78 °C mit einem Äquivalent des lithiierten Methylcarboranyls **12** versetzt (Schema 2.52). Da das monosubstituierte Alan nicht direkt isolierbar war, wurde nach dem Aufwärmen der Reaktionslösung das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Benzol gewaschen und filtriert, um entstandenes Lithiumbromid zu entfernen, und die Benzolphase mit Diethylether versetzt. Das

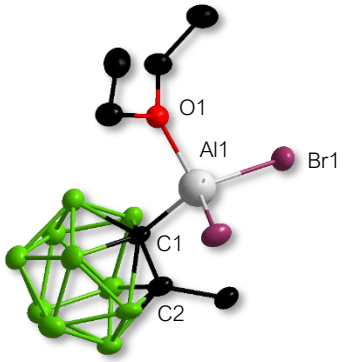
Carboranylaluminiumdibromid-Diethyletheraddukt **34** konnte durch Zugabe von Pentan ausgefällt und mit 78%-iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 2.52: Darstellung des Carboranylalan-Adduktes **34**.

Im ^{27}Al-NMR-Spektrum zeigt **34** eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 110.4 ppm. Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann vor allem das gebundene Diethylethermolekül beobachtet werden, mit einem Quartett bei 3.57 ppm für die am Sauerstoff gebundenen CH_2-Gruppen und einem Triplett bei 0.57 ppm für die CH_3-Gruppen. Auffällig ist der Einfluss des Aluminumatoms auf die Kohlenstoffatome des Carboranylsubstituenten im Vergleich zum Carboranyldibromboran-Addukt **3c**. Das $C_{Cluster}$–Al-Kohlenstoffatom zeigt im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 76.3 ppm und ist deutlich zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben gegenüber dem $C_{Cluster}$–B-Kohlenstoffatom von **3c** (81.2 ppm). Noch stärker ist dieser Trend für das $C_{Cluster}$–CH_3-Kohlenstoffatom, welches im Falle von **34** bei einer chemischen Verschiebung von 76.2 ppm und für Verbindung **3c** bei 83.4 ppm detektiert wird. Bor besitzt eine höhere Elektronegativität und zieht so mehr Elektrondichte vom Carboranylsubstituenten zu sich, dies führt zu einer Entschirmung der Kohlenstoffatome und einer Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen. Es muss bei diesem Vergleich allerdings berücksichtigt werden, dass bei Verbindung **34** Diethylether die koordinierende *Lewis*-Base ist, bei **3c** dagegen der wesentlich stärkere σ-Donor und π-Akzeptor cAAC^{Me}.

Von dem Alanaddukt **34** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf −30 °C Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.56).

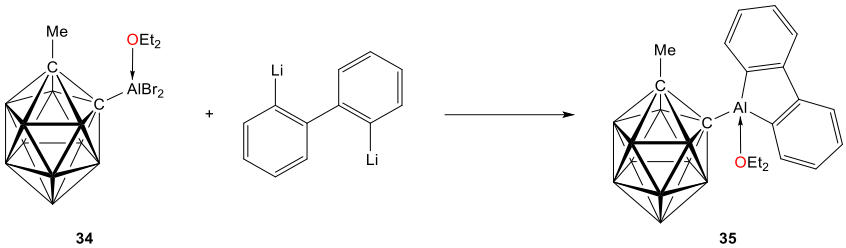


34

Abb. 2.56: Molekülstruktur der Verbindung **34** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **34**: Al1–C1 2.004(7), C1–C2 1.675(8), Al1–Br1 2.273(18), Al1–O1 1.851(5), C1–Al1–O1 105.7(2).

Das zentrale Aluminiumatom ist tetraedrisch koordiniert. Alle Bindungen des Aluminiums liegen wie erwartet im Bereich einer Einfachbindung.[105] Der C1–C2-Bindungsabstand ist im Vergleich zu dem Boran-cAAC^{Me}-Addukt **3c** etwas verkürzt (1.675 Å (**34**) gegenüber 1.734 Å (**3c**)). Als Grund dafür kann die höhere Elektronegativität des Bors und der bessere Orbitalüberlapp zwischen Bor und Kohlenstoff genannt werden. Bei Verbindung **34** wird etwas weniger Elektronendichte vom Carboranylsubstituenten abgezogen, weshalb mehr Elektronendichte auf der C1–C2-Bindungsachse zurückbleibt und diese Bindung etwas kürzer ist als in Verbindung **3c**.

Zur Darstellung des entsprechenden 9-Aluminafluorens wurde das Alanaddukt **34** mit 2,2'-Dilithiobiphenyl umgesetzt (Schema 2.53). Analog zu der von der Arbeitsgruppe *Braunschweig* veröffentlichten Route konnte durch doppelte Salzeliminierung das 9-Carboranyl-9-aluminafluoren **35** dargestellt und mit 65%-iger Ausbeute isoliert werden.[179] Eine Umsetzung von Aluminiumtribromid mit 1-Methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran in Toluol für 16 Stunden, gefolgt von einer Zugabe des 2,2'-Dilithiobiphenyls und finaler Zugabe von etwas Diethylether führte ebenso auf direktem Weg zur Darstellung von **35**.



34 **35**

Schema 2.53: Darstellung des 9-Carboranyl-9-aluminafluoren-Adduktes **35**.

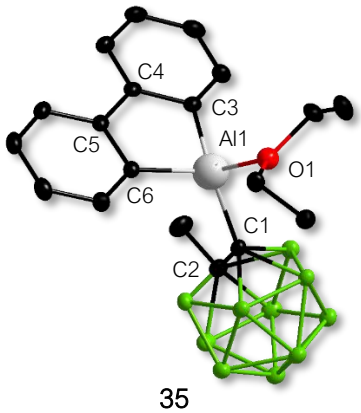
Eine Resonanz im ^{27}Al-NMR-Spektrum konnte nicht detektiert werden. Grund dafür ist das hohe Quadrupolmoment des Aluminiumkerns, wodurch meist nur Aluminiumkerne mit einer hohen Umgebungssymmetrie detektierbar sind. Auch für viele bereits bekannte Aluminafluorene bzw.

deren Addukte konnte keine Resonanz (im ^{27}Al-NMR-Spektrum) detektiert werden.[180] Ein 9-Brom-9-aluminafluoren-Mes_2Im-Addukt zeigt eine breite Resonanz bei 106 ppm und liegt in einem ähnlichen Bereich wie das Addukt **34** (110.4 ppm). Die ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Daten von **35** zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den analogen 9-Brom bzw. 9-Iod-Aluminafluoren-Diethylether-Addukten **CXVI** und **CXVI^{Iod}**. Die einzelnen Resonanzen sind in Tabelle 2.13 aufgelistet und zeigen nahezu keine Unterschiede.[180] Dieser Trend konnte auch bereits zwischen dem 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** und dem 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** beobachtet werden. Sowohl das Carboranyl als auch das Brom (bzw. Iod) weisen einen elektronenziehenden Effekt (−I-Effekt) auf, weshalb der Einfluss auf das benzanellierte Rückgrat sehr ähnlich ist. Leichte Unterschiede werden dagegen bei dem Vergleich der Aluminafluoren-Addukte mit dem 9-Borafluoren-THF-Addukt **13-THF** deutlich. Die Resonanz der *C*1+12$_{Aryl}$−Al/B-Kohlenstoffatome ist für **13-THF** zu höheren Resonanzfrequenzen verschoben (142.5 ppm (**35**) zu 147.1 ppm (**13-THF**). Erneut spielt dabei die höhere Elektronegativität gepaart mit dem besseren Orbitalüberlapp des Bors, eine entscheidende Rolle, die zur Entschirmung der Kohlenstoffatome führt. Dieser Effekt zeigt sich ebenso bei den benachbarten *C*2+11$_{Aryl}$-Kohlenstoffatomen, nicht jedoch für die *C*6+7$_{Aryl}$-Kohlenstoffatome. Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind die Trends zwischen **35** und **13-THF** dagegen weniger eindeutig.

Tab. 2.13: ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Verschiebungen [ppm] der Aluminafluoren-Addukte **35**, **CXVI**, **CXVI^{Iod}** und des Borafluoren-THF-Addukts **13-THF**.

	35	CXVI	CXVI^{Iod}	13-THF
C2+11$_{Aryl}$-*H*	7.84	7.91	7.89	7.62
C3+10$_{Aryl}$-*H*	7.29	7.33	7.33	7.12
C4+9$_{Aryl}$-*H*	7.20	7.24	7.24	7.21
C5+8$_{Aryl}$-*H*	7.59	7.73	7.72	7.50
O(C*H*$_2$CH$_3$)$_2$	3.36	3.36	3.38	/
O(CH$_2$C*H*$_3$)$_2$	0.44	0.61	0.60	/
*C*1+12$_{Aryl}$−Al	142.5	142.4	143.2	147.1
*C*2+11$_{Aryl}$	121.7	121.5	121.6	134.1
*C*3+10$_{Aryl}$	130.0	130.0	130.0	126.8
*C*4+9$_{Aryl}$	127.5	127.4	127.5	129.2
*C*5+8$_{Aryl}$	136.7	136.2	136.1	119.9
*C*6+7$_{Aryl}$	151.7	151.0	151.4	149.9
O(*C*H$_2$CH$_3$)$_2$	70.3	69.5	70.0	/
O(CH$_2$*C*H$_3$)$_2$	13.00	13.5	13.5	/

Von Aluminafluoren **35** konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan auf eine gesättigte Toluollösung Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.57).



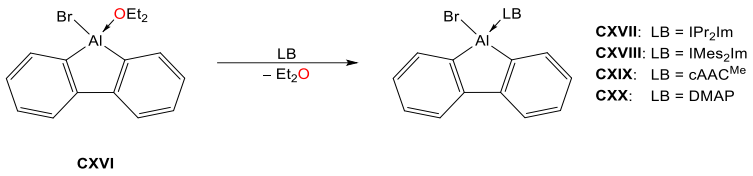
35

Abb. 2.57: Molekülstruktur der Verbindung **35** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **35**: Al1–C1 2.015(12), C1–C2 1.683(16), Al1–O1 1.896(9), Al1–C3 1.975(12), C3–C4 1.424(17), C4–C5 1.503(17), C1–Al1–C6 91.5(5), C1–Al1–O1 116.5(5).

Das zentrale Aluminiumatom Al1 ist tetraedrisch koordiniert, das Grundgerüst des Aluminafluoren ist analog zu den 9-Borafluorenen planar. Der Al1–C1- sowie der C1–C2-Bindungsabstand liegen im gleichen Bereich wie die des Alan-Addukts **34** (2.015(15) Å/1.683(16) Å (**35**) vs. 2.004(7) Å/1.675(8) Å (**34**)). Der AlC_4-Ring weist ebenfalls analog zu den Borolen alternierende Bindungsabstände auf. Der C3–C4-Bindungsabstand mit 1.424(17) Å und der C4–C5-Bindungsabstand mit 1.503(17) Å sind dabei nahezu identisch zu denen im Aluminafluoren-Addukt **CXVI** (1.420(6) Å/1.497(3) Å). Der C1–Al1–C6-Bindungswinkel zeigt die leichte Verzerrung der Aluminafluorene gegenüber den 9-Borafluorenen bedingt durch den größeren Raumbedarf des Aluminiums und dessen längeren Al–C-Bindungen. Bindungswinkeln von 91.5(5)° (**35**) bzw. 90.2(8)° (**CXVI**) steht ein Bindungswinkel von 100.6(17)° von 9-Borafluoren-THF-Addukt **13-THF** gegenüber.

2.4.2 Reaktivität gegenüber Aziden

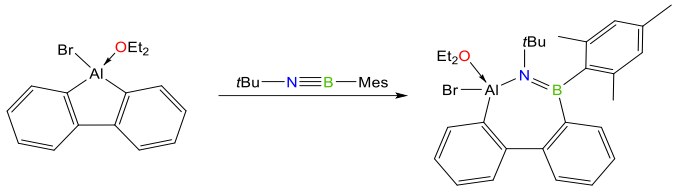
Die Reaktivität der 9-Aluminafluorene ist bisher kaum erforscht. Erst in den letzten Jahren wurden die Untersuchungen dazu von *Braunschweig* vorangetrieben. Jedoch beschränkt sich das Spektrum auf die Reaktivität gegenüber *Lewis*-Säuren und Iminoboranen.[179] Die Umsetzung des 9-Brom-9-aluminafluoren-Diethyletheraddukts **CXVI** mit den stärkeren Donoren IPr_2Im, $IMes_2Im$, $cAAC^{Me}$ oder DMAP führte zum Austausch des Diethylethers und zur Ausbildung der *Lewis*-Basen-Addukte **CXVII** bis **CXX** (Schema 2.54).



CXVI

Schema 2.54: Substitution des Diethylethers durch stärkere *Lewis*-Basen.

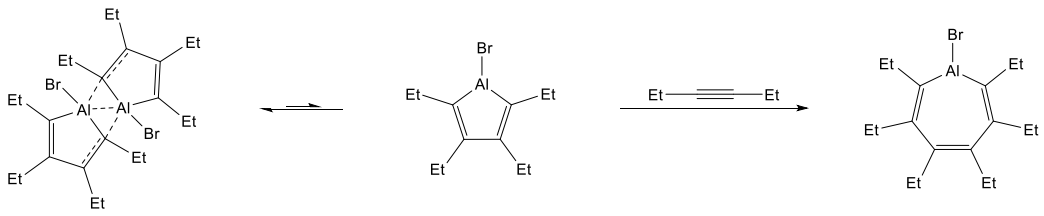
Die Umsetzung von **CXV** mit *tert*-Butylimino(mesityl)boran bei tiefen Temperaturen zeigt eine Insertion des Iminoborans in den AlC_4-Ring zum Siebenring **CXXI** (Schema 2.55). Die tiefe Starttemperatur ist nötig, um eine Dimerisierung des Iminoborans zu verhindern. Diese Reaktivität konnte für das 9-Carboranyl-9-borafluoren **13** analog beobachtet werden (siehe Kapitel 2.3.5.5).



CXVI **CXXI**

Schema 2.55: Insertion eines Iminoborans in das Aluminol-Addukt **CXVI**.

Die Insertionschemie der monocyclischen Aluminole ist ebenfalls kaum erforscht. Zu den wenigen Beispielen zählen die Arbeiten von *Tokitoh*. Dieser setzte das 1-Brom-2,3,4,5-tetraethylaluminol-Dimer **CIX** mit einem Überschuss Diethylacetylen um und isolierte auf diesem Weg, durch zweifache Insertion des Alkins in die endocyclische Al–C-Bindung, das 1-Brom-1-aluminacyclonona-2,4,5,6-tetraen **CXXII** (Schema 2.56).[181]

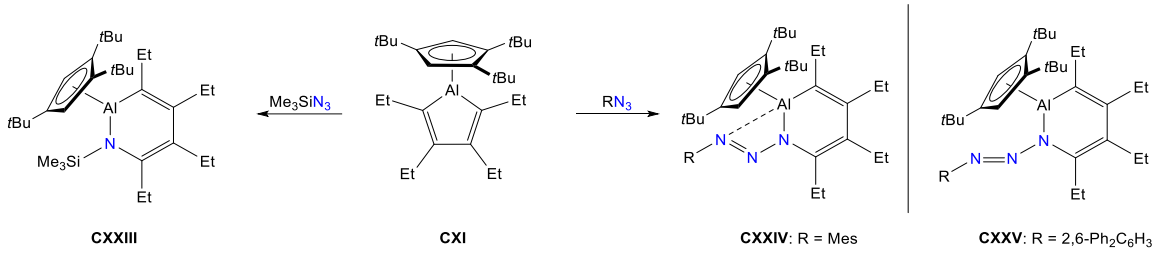


CIX **CIX$_M$** **CXXII**

Schema 2.56: Insertion von Diethylacetylen in das monomere 1-Brom-2,3,4,5-tetramethylaluminol **CIX$_M$**.

Weitere Insertionsprodukte der Aluminole konnten von *Braunschweig* dargestellt werden. Analog zu bereits bekannten Umsetzungen mit Borolen[90a] wurde gezeigt, dass ebenfalls eine Insertion von *Iso*propylcarbodiimid, *α*,N-Diphenylnitron, *tert*-Butylimino(mesityl)boran und verschiedener Azide möglich ist.[176b, 182] Bereits bei der Umsetzung von Aziden mit Borolen konnte beobachtet werden, dass die Liganden am Boratom und insbesondere die Substituenten des Azides einen signifikanten Einfluss auf das erhaltene Strukturmotiv haben.[90a, 111a, 111c, 153] Dieser Trend setzt sich auch bei den Aluminolen fort. Die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit 1-(1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethylaluminol **CXI** führt zu einer Insertion des *α*-Stickstoffs

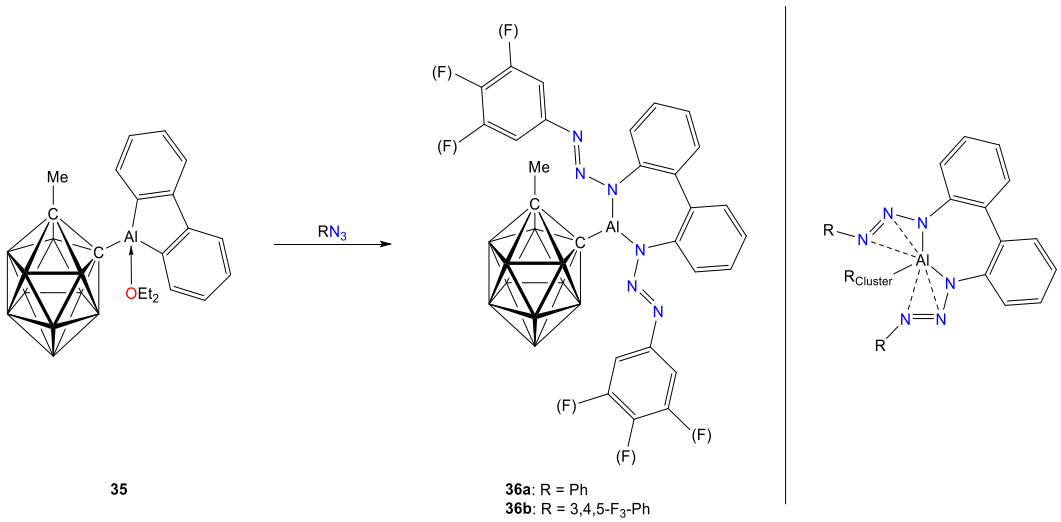
unter N_2–Freisetzung und zur Bildung des Sechsrings **CXXIII**, dem Aluminiumanalogon der 1,2-Azaborinine (Schema 2.57). Die Reaktion von **CXI** mit den sterisch anspruchsvolleren Mesitylazid bzw. (2,6-Diphenylphenyl)azid zeigt ebenfalls die Insertion der Azide zu den Sechsringen **CXXIV** und **CXXV**, jedoch unter Insertion des *γ*-Stickstoffes und Erhalt der N_3-Kette. Der *α*-Stickstoff von **CXXIV** zeigt dabei eine Koordination an das zentrale Aluminiumatom, während dies für **CXXV** aufgrund des größeren sterischen Anspruchs nicht mehr möglich ist.



Schema 2.57: Reaktivität des Aluminols **CXI** gegenüber Aziden mit unterschiedlichem sterischem Anspruch.

Für die 9-Aluminafluorene ist die Reaktivität gegenüber Aziden kaum beschrieben. Im Rahmen ihrer Dissertation setzte *Regina Drescher* das Aluminafluorenaddukt **CXVI** mit Trimethylsilylazid und (2,6-Dibrom-4-methylphenyl)azid um.[180] Die Reaktion mit Trimethylsilylazid zeigte keinerlei Umsatz des Substrats, wohingegen mit 2,6-Dibrom-4-methyl-phenylazid eine vollständige Umsetzung zu einem neuen Produkt beobachtet werden konnte. Die postulierte Insertion des *γ*-Stickstoffs unter Erhalt des N_3-Fragments konnte bisher aber nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Um erste Erkenntnisse über die Insertionschemie des neuen 9-Carboranyl-9-aluminafluorens **35** zu erhalten, wurde dieses mit Phenylazid und (3,4,5-Trifluorphenyl)azid umgesetzt. In beiden Fällen konnte bereits kurz nach der Zugabe des Azides eine immer intensiver werdende Rotfärbung beobachtet werden. Die Umsetzung mit jeweils einem Äquivalent führte aber auch nach mehreren Wochen und Erhitzen der Reaktionslösung zu keinem vollständigen Umsatz des Edukts. Bei Einsatz der Azide im Überschuss (Äq. > 5) konnte die Verfärbung signifikant schneller beobachtet werden und die ^{1}H-NMR-Analytik der Reaktionslösung zeigte wie zuvor die Bildung des gleichen Produktes sowie die Freisetzung des zuvor gebundenen Diethylethers. Die Umsetzung mit Phenylazid zeigte einen vollständigen Umsatz nach einer Woche, die Umsetzung mit (3,4,5-Trifluorphenyl)azid benötigte dagegen drei Wochen bei Raumtemperatur. Jedoch kann in beiden Fällen die Umsetzung durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C deutlich beschleunigt werden, sodass ein vollständiger Umsatz nach wenigen Tage beobachtet wurde. Bei den dargestellten Verbindungen handelt es sich um die zweifachen Insertionsprodukte **36a** und **36b**, welche als rote Feststoffe in Ausbeuten von 26% (**36a**) und 14% (**36b**) isoliert werden konnten (Schema 2.58).



35 **36a**: R = Ph **36b**: R = 3,4,5-F_3-Ph

Schema 2.58: Zweifache Insertion von Phenyl- bzw. (3,4,5-Trifluorphenyl)azid in das Aluminafluoren **35**. Das Aluminiumatom ist von allen sechs Stickstoffatomen umringt, wie schematisch rechts dargestellt.

Eine Resonanz im ^{27}Al-NMR konnte analog zu **35** nicht erkennbar detektiert werden. Die Produkte **36a** und **36b** zeigen, wie während der Reaktion im ^{1}H-NMR-Spektrum bereits zu beobachten, den Verlust des koordinierten Diethylethers. Das ist zu erwarten, da das Aluminiumatom mit dem Carboranylsubstituenten und sechs Stickstoffatomen insgesamt bereits sieben Koordinationspartner besitzt. Des Weiteren sind im ^{1}H-NMR-Spektrum nun zusätzlich zu den Wasserstoffatomen des benzanellierten Rückgrates im aromatischen Bereich auch die Resonanzen der (fluorierten) Phenylgruppen zu beobachten. Eine der wenigen Auffälligkeiten hier ist die Verschiebungen der Resonanz für die C2+6$_{Phenyl}$–*H*/C2‘+6‘$_{Phenyl}$–*H*-Wasserstoffatome. Für **36a** sind diese als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 7.49 ppm zu beobachten. Für **36b** dagegen zeigt sich der Einfluss der benachbarten elektronenziehenden Fluoratome, welche für die Resonanz der Wasserstoffatome in einer Verschiebung zu niedrigeren Resonanzfrequenzen hin zu 6.87 ppm resultieren. Dieser Trend ist genauso im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum für die jeweiligen Kohlenstoffsignale (*C*2+6$_{Phenyl}$/*C*2‘+6’$_{Phenyl}$) zu beobachten. Hier verschiebt sich die Resonanz von 119.5 ppm (**36a**) zu 103.2 ppm (**36b**). Insgesamt unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von **36a** und **36b** nahezu ausschließlich innerhalb der (fluorierten) Phenylsubstituenten. Die Kohlenstoffatome *C*3+4+5/3‘+4‘+5’$_{Phenyl}$ von **36b**, welche direkt ein Fluoratom gebunden haben, erfahren durch den starken −I-Effekt eine Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen im Vergleich zu **36a**. Besonders stark ist diese Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen für die C4+4’$_{Aryl}$-Kohlenstoffatome mit einer Verschiebung von 126.9 ppm (**36a**) zu 153.3/151.3 ppm (**36b**). Wie daran zu sehen ist, ist Verbindung **36b** nicht absolut symmetrisch, sondern es erfährt vermutlich eine sterische Abstoßung, die zu einer leicht verdrehten Konformation in Lösung führt, welche wiederum die separaten Signalsätze für die fluorierten Phenylgruppen erklärt. Die Phenylgruppen von **36a** dagegen sind zumindest den ^{1}H-

und ^{13}C-NMR-Resonanzen nach komplett identisch. Das ^{19}F{^{1}H}-NMR-Spektrum von **36b** zeigt zwei Multipletts bei −131.2 ppm und −161.0 ppm. Hier ist eine Aufspaltung der zwei teilfluorierten Phenylgruppen nicht direkt erkennbar.

Von den Insertionsprodukten **36a** und **36b** konnten durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Benzollösung Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2.58).

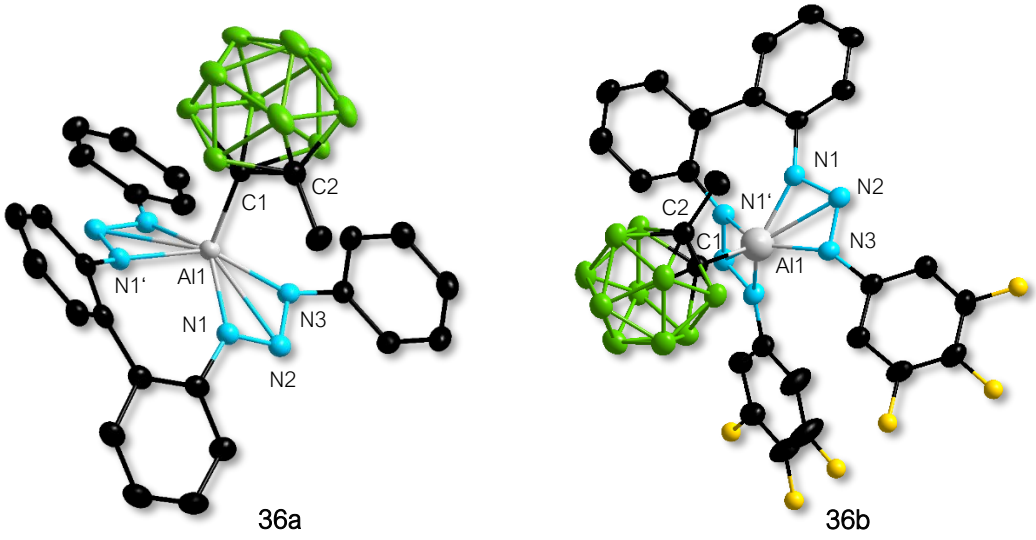


Abb. 2.58: Molekülstrukturen der Verbindungen **36a** und **36b** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome, sowie Solvensmoleküle nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **36a** und **36b** sind Tabelle 2.14 zu entnehmen.

Aus Abbildung 2.58 ist ersichtlich, dass das zentrale Aluminiumatom von allen sechs Stickstoffatomen umringt ist. Das Organoazid zeigt eine η^3-Koordination und das Strukturmotiv ähnelt damit dem von Verbindung **CXXIV**. Tatsächlich unterscheiden sich die Bindungsabstände zwischen den Stickstoffatomen (N1/N2/N3) und dem zentralen Aluminiumatom Al1 zwischen den drei Verbindungen (**36a**/**36b**/**CXXIV**) kaum. Der Al1−N1-Bindungsabstand ist mit 1.922(14) (**36a**), 1.935(3) (**36b**) und 1.921(1) Å (**CXXIV**) bei allen drei Verbindungen am kürzesten (Tab. 2.14). Der Al1−N3-Bindungsabstand ist aber nur unwesentlich länger (vgl. 1.984(14) Å (**36a**)). Der Al1−N2-Bindungsabstand dagegen ist signifikant länger mit 2.439(14) (**36a**), 2.439(2) (**36b**) und 2.456(13) Å (**CXXIV**). Der N1−N2−N3-Bindungswinkel liegt bei allen drei Verbindungen bei ca. 105°. Der N1−Al1−N1‘-Bindungswinkel ist mit 90.3° (**36a**/**36b**) nahezu identisch zu den C−Al−C-Bindungswinkeln der zuvor diskutierten Aluminafluorenaddukte mit 91.5(5)° (**35**) bzw. 90.2(8)° (**CXVI**).

Tab. 2.14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **36a, 36b** und **CXXIV**.

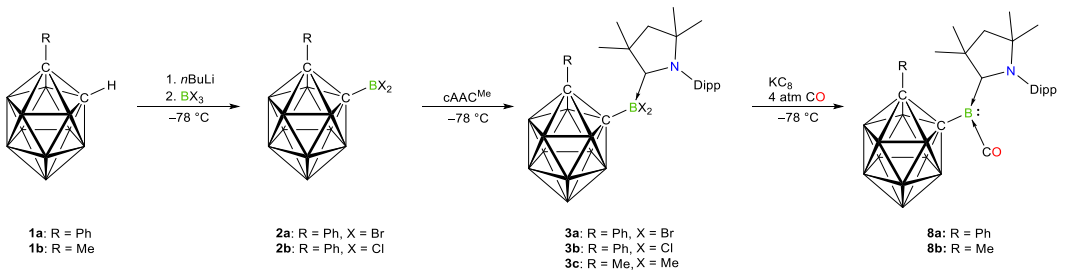
	36a	36b	CXXIV
Al1–C1	2.004(16)	1.991(3)	1.995(1)
C1–C2	1.638(19)	1.669(4)	/
Al1–N1	1.922(14)	1.935(3)	1.921(1)
Al1–N2	2.439(14)	2.439(2)	2.456(13)
Al1–N3	1.984(14)	1.961(2)	2.080(1)
N1–N2	1.320(19)	1.305(3)	1.320(2)
N2–N3	1.313(19)	1.327(3)	1.308(2)
N1–N2–N3	105.8(7)	104.6(2)	106.7(11)
N1–Al1–N1‘	90.3(6)	90.3(19)	/
N1–Al1–C1	117.2(6)	107.0(11)	91.3(5)

Das 9-Carboranyl-9-aluminafluoren-Addukt **35** zeigt trotz der Stabilisierung durch eine *Lewis*-Base und die dadurch verringerte Reaktivität immer noch das Potential mit elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen, wie Aziden, zu neuen Strukturmotiven zu reagieren. Mit Blick auf die vielfältige Insertionschemie von 9-Borafluorenen und der vor allem gesteigerten Reaktivität des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13** sind auch für das 9-Aluminafluoren-Addukt **35** weitere neue Strukturmotive und Insertionsprodukte zu erwarten. Insbesondere wenn es gelingen sollte, **35** auch als *Lewis*-Basen-freies 9-Carboranyl-9-aluminafluoren zu generieren.

3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier Verbindungsklassen – Borylene, Borole, 9-Borafluorene und 9-Aluminafluorene – untersucht und neue Vertreter dieser Klassen, substituiert mit einem *ortho*-Dicarba-*closo*-dodecaboran, dargestellt und auf ihre Reaktivität hin untersucht. Dabei sollte mit den speziellen chemischen Eigenschaften des Carboranylsubstituenten, wie dem elektronenziehenden und gleichzeitig σ-aromatischen Charakter, eine erhöhte Reaktivität der Zielverbindung erreicht werden.

Im ersten Teil gelang die Darstellung von Carboranyl-substituierten transienten Borylenen und deren Stabilisierung und Isolierung durch Kohlenstoffmonoxid. Dafür wurden 1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**1a**) und 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**1b**) mit *n*-Butyllithium lithiiert und mit BX_3 (X = Br, Cl) in einer Salzeliminierungsreaktion zu den entsprechenden Monocarboranyl-substituierten Boranen **2a** und **2b** umgesetzt (Schema 3.1). Entscheidend bei dieser Reaktion war eine langsame Zugabe des lithiierten Carboranyls bei tiefer Temperatur, um eine Mehrfachsubstitution zu vermeiden. Die Borane wurden anschließend mit $cAAC^{Me}$ zu den Boranaddukten **3-c** umgesetzt. Die Reduktion der Addukte mit mind. zwei Äquivalenten KC_8 führte zu einem Gemisch aus verschiedenen C−H-Aktivierungsprodukten, wobei für Addukt **3c**, die C−H-Aktivierung über eine CH_3-Gruppe der *Iso*propylgruppen am $cAAC^{Me}$ überwiegt. Für die Addukte **3a** und **3b** ist dagegen die C−H-Aktivierung über das *ortho*-Kohlenstoff der Phenylgruppe am Carboranylsubstituenten das Hauptprodukt, da der entstehende Fünfring gegenüber dem Siebenring – über die *Iso*propylgruppe – aufgrund höherer Stabilität vorzuziehen ist. Eine Isolierung oder Beobachtung der radikalischen Zwischenstufe bei Einsatz von nur einem Äquivalent Reduktionsmittel war nicht möglich. Durch zwei-Elektronen-Reduktion der Addukte **3a-c** unter CO-Atmosphäre konnten die transienten Borylene abgefangen und als CO-Borylene **8a** und **8b** isoliert werden.

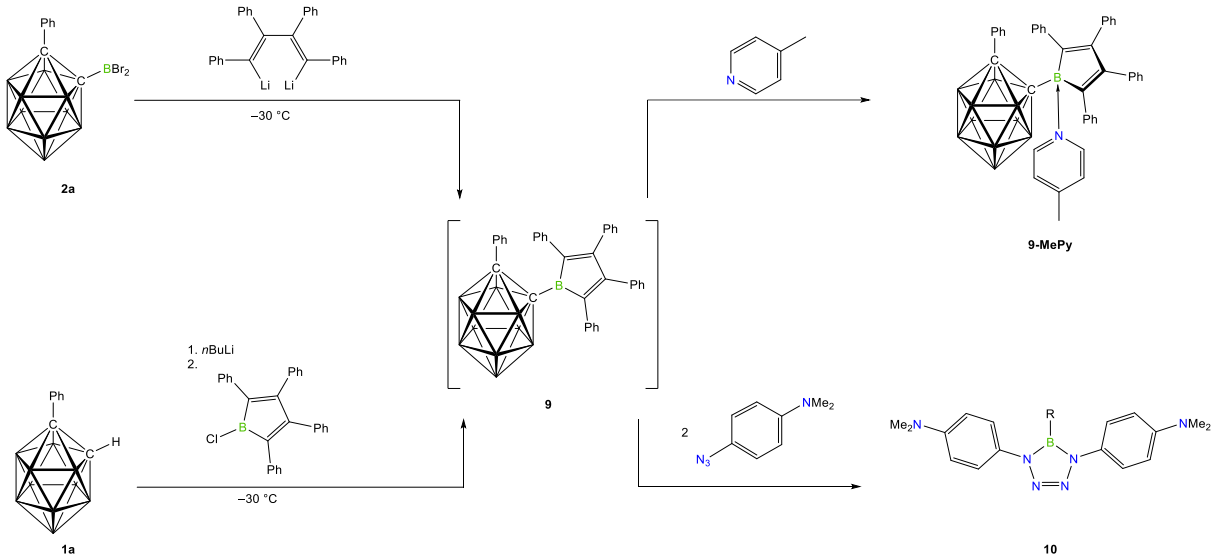


Schema 3.1: Synthese der CO-Borylene **8a** und **8b** ausgehend vom entsprechenden Dodecaboran **1a** bzw. **1b**.

Erste Reaktivitätsstudien der Borylene **8a** und **8b** waren nicht erfolgreich, da bei UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) der Borylene zur Abstraktion des COs, in Gegenwart von verschiedenen

Reagenzien, primär die zuvor beschriebenen intramolekularen C–H-Aktivierungen zu beobachten sind.

Im zweiten Abschnitt wurde durch Umsetzung des Borans **2a** mit 1,4-Dilithio(tetraphenyl)butadien das Carboranyl-substituierte Borol **9** dargestellt (Schema 3.2). Eine Umsetzung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol mit 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**1a**) führte zu dem gleichen Produkt. Da sich Borol **9** schon ab Temperaturen von über −30 °C zersetzt, konnte es nur *in situ* dargestellt werden. Die Stabilisierung von **9** mit 4-Methylpyridin zu Boroladdukt **9-MePy** ermöglichte eine Isolierung und Charaktersierung von **9-MePy** unter Standardbedingungen.



Schema 3.2: *In situ*-Darstellung des monocyclischen Borols **9a**, sowie dessen Reaktivität gegenüber 4-Methylpyridin und *para*-Dimethylaminophenylazid.

Die Reaktionen von **9** mit verschiedenen Alkinen, Nitrilen, elementaren Schwefel oder Aziden zeigten bei Temperaturen unterhalb von −30 °C keine Umsetzung. Langsames Aufwärmen der Reaktionslösungen führte ausschließlich zu einer Zersetzung von **9**. Die Ausnahme bildete die Umsetzung mit (4-Dimethylaminophenyl)azid. Hier konnte durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Azid das Tetrazaborol **10** dargestellt werden. Die Darstellung von **10** erfolgt nach einem postulierten Mechanismus von *Michael Meier* über eine Iminoboran-Zwischenstufe mit der das zweite Äquivalent Azid in einer [3+2]-Cycloaddition zu dem Tetrazaborol reagiert.[114] Jedoch war es nicht möglich diese Zwischenstufe zu beobachten, da bereits bei tiefer Temperatur die Reaktion innerhalb weniger Minuten vollständig war.

Mit dem Ziel ein stabileres antiaromatisches Borolsystem zu erhalten, wurde der Fokus im dritten Teil auf ein benzanelliertes Rückgrat und somit auf die 9-Borafluorene gelegt. Ausgehend vom 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** gelang mit 1-Methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran mittels einer Salzeliminierung die erfolgreiche Synthese von 9-Carboranyl-9-borafluoren **13**.

Verbindung **13** wurde daraufhin auf dessen Eigenschaften, insbesondere im Vergleich gegenüber dem 9-Brom- (**11-Br**) und dem 9-Phenyl-9-borafluoren (**11-Ph**), untersucht. Mittels *Gutmann-Beckett*-Methode wurde für **13** eine AN (engl. acceptor number) von 83.5 (**11-Br**: 83.8; **11-Ph**: 78.2) bestimmt, wonach **13** eine ähnliche *Lewis*-Acidität, wie das Bromderviat **11-Br** aufweist. Jedoch werden dabei sterische Effekte nicht berücksichtigt, obwohl der Carboranylsubstituent sterisch anspruchsvoller als das Brom einzuschätzen ist. DFT-Rechnungen zur Fluoridionenaffinität (bei der die Sterik auf Grund der geringen Größe des Fluoridions eine vernachlässigbare Rolle spielt) bestätigen diese Vermutung und zeigen für **13** den signifikant negativsten Wert (**13**: −46.0 kcal/mol; **11-Br**: −31.8 kcal/mol; **11-Ph**: −22.2 kcal/mol). Cyclovoltammetrische Messungen zeigen passend dazu die höchste Elektrophilie für **13** (**13**: E_{pc} = −1.63 V; **11-Br**: E_{pc} = −2.21 V; **11-Ph**: E_{pc} = −1.87 V) (Abb. 3.1).

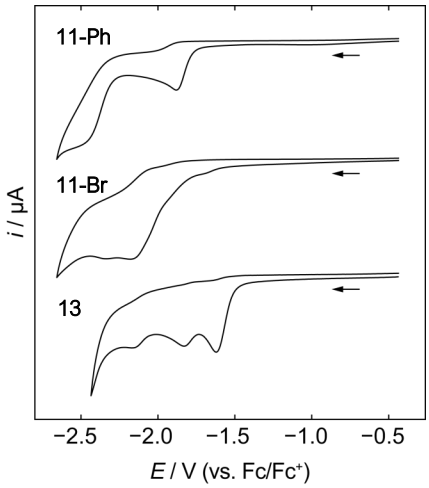
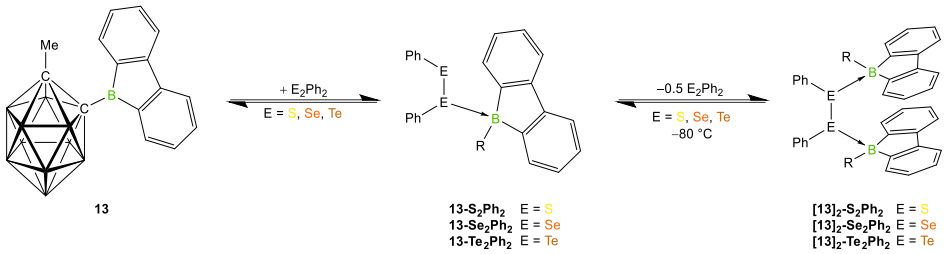


Abb. 3.1: Cyclovoltammogramme von 9-Phenyl-9-borafluoren (**11-Ph**, oben), 9-Brom-9-borafluoren (**11-Br**, Mitte) und **13** (unten) in CH_2Cl_2/0.1 M [nBu$_4$N][PF_6] gemessen bei 250 mV s^{-1}. Formale Potentiale: **11-Ph**: E_{pc1} = −1.87 V, E_{pc2} = −2.44 V; **11-Br**: E_{pc1} = −2.21 V (breit, Beginn bei −1.84 V), E_{pc2} = −2.33 V, **13**: E_{pc1} = −1.63 V, E_{pc2} = −1.83 V, E_{pc3} = −2.17 V (vs. Fc/Fc$^+$).

In Übereinstimmung mit dem stark elektrophilen und *Lewis*-aciden Charakter besitzt **13** auch das niedrigst liegende LUMO (**13** (−2.06 eV) > **11-Br** (−1.57 eV) > **11-Ph** (−1.39 eV)).

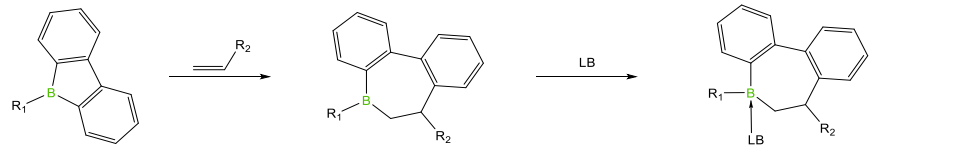
Zusammengefasst lässt sich somit eine erhöhte Reaktivität von **13** erwarten, die auch experimentell untersucht wurde. Neben der Darstellung der irreversiblen *Lewis*-Säure-Base-Addukte **13-THF** bis **13-Azo** konnten auch reversible Gleichgewichte mit Diphenylketon (**13-Benzo**) und den Diphenyldichalkogeniden E_2Ph_2 (E = S, Se, Te) (**13-S_2Ph_2** bis **[13]$_2$-Te_2Ph_2**) beobachtet werden. Besonders ist bei den Diphenyldichalkogeniden die Ausbildung der Bis-Addukte (**[13]$_2$-S_2Ph_2**/**[13]$_2$-Se_2Ph_2**/**[13]$_2$-Te_2Ph_2**) bei Temperaturen unterhalb von −70 °C trotz einer 1:1- oder 1:2-Stöchiometrie (**13**:E_2Ph_2) (Schema 3.3) – nachgewiesen durch ^{11}B- und ^{77}Se{^{11}B}-/^{125}Te-VT-NMR-Spektroskopie.



Schema 3.3: Reversibles Gleichgewicht der Umsetzung von **13** mit den Diphenyldichalkogeniden (S_2Ph_2, Se_2Ph_2, Te_2Ph_2).

Bemerkenswert ist dabei die bei Raumtemperatur vorliegende Gleichgewichtslage bei 1:1-Stöchiometrie. So wird für S_2Ph_2 eine ^{11}B-NMR-Resonanz bei 59.7 ppm detektiert, dagegen für Se_2Ph_2 bei 45.9 ppm und für Te_2Ph_2 bei 24.3 ppm. Dies impliziert, dass Te_2Ph_2 als stärkste *Lewis*-Base in dieser Reihe fungiert, was in der Literatur auf diese Weise bisher noch nicht beschrieben wurde.

Ein neues Reaktionsprodukt konnte bei der Umsetzung von **13** mit Alkenen beobachtet werden. Bisher wurden in der Literatur ausschließlich verschiedene Cycloadditionen der monocyclischen Borole mit Alkenen beobachtet.[59] 9-Borafluoren **13** dagegen reagiert mit verschiedenen Alkenen durch Insertion in die endocyclische B–C-Bindung zu den 6,7-Dihydroborepinen **16b-e** bzw. deren Addukte **16a-*t*BuCN**/**16d-*t*BuCN** und damit analog zu bereits beschriebenen Umsetzungen mit Alkinen (Schema 3.4).[87b] Dieser Reaktionstyp konnte daraufhin auch für das 9-Brom-9-borafluoren **11-Br** gezeigt werden und die Insertionsprodukte ebenfalls als Addukte **17a-tBuCN**/**17b-tBuCN** und **17c-DMAP** isoliert werden.



Schema 3.4: Umsetzung der 9-Borafluorene **11-Br** bzw. **13** zu den 6,7-Dihydroborepinen **16b-d** bzw. den 6,7-Dihydroborepin-Addukten **16a-tBuCN** bis **17c-DMAP**.

Jedoch wurden für die Umsetzung mit **11-Br** signifikant längere Reaktionszeiten, ein höherer Überschuss Alken und eine Reaktionstemperatur von 80 °C benötigt (gegenüber Raumtemperatur für die Umsetzungen mit **13**). DFT-Rechnungen zum Mechanismus zeigen das der Übergangszustand im Falle von **13** eine deutlich niedrigere Energiebarriere aufweist (z.B. für R = *n*-Butyl: 18.3 kcal/mol (**13**) vs. 24.6 kcal/mol (**11-Br**), Abb. 3.2).

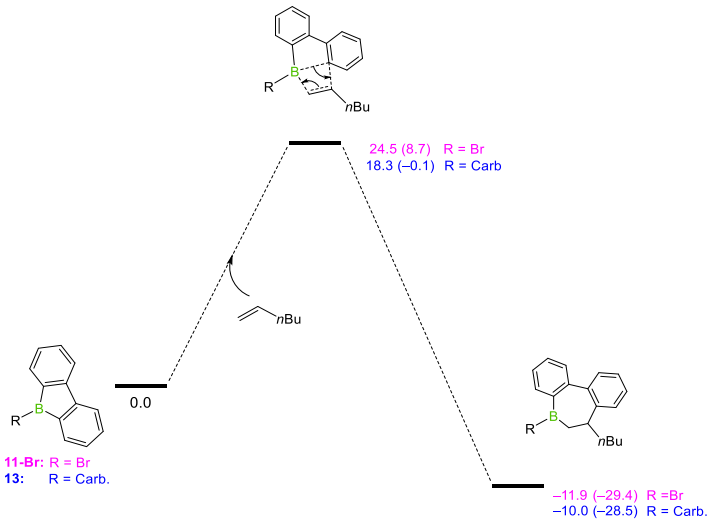
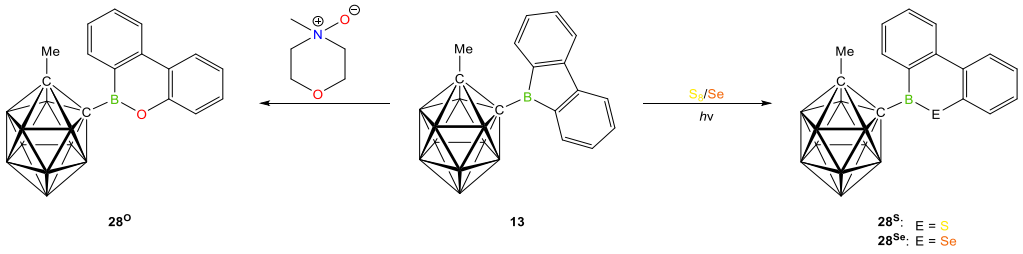


Abb. 3.2: Berechnetes Energieprofil für die 1,2-Insertion von Olefinen in die endocyclische B–C-Bindung des 9-Carboranyl-9-borafluorens **13** vs. des 9-Brom-9-borafluorens **11-Br**. Relative freie Energien und elektronische Energien (in Klammern) sind in kcal/mol angegeben.

Zudem konnten die DFT-Rechnungen durch ebenfalls höhere Energiebarrieren im Übergangszustand erklären, wieso ausschließlich eine 1,2-Insertion, nicht jedoch eine 2,1-Insertion des Alkens, experimentell zu beobachten ist (z.B. für R = *n*-Butyl: 18.3 (1,2) vs. 23.3 (2,1) kcal/mol).

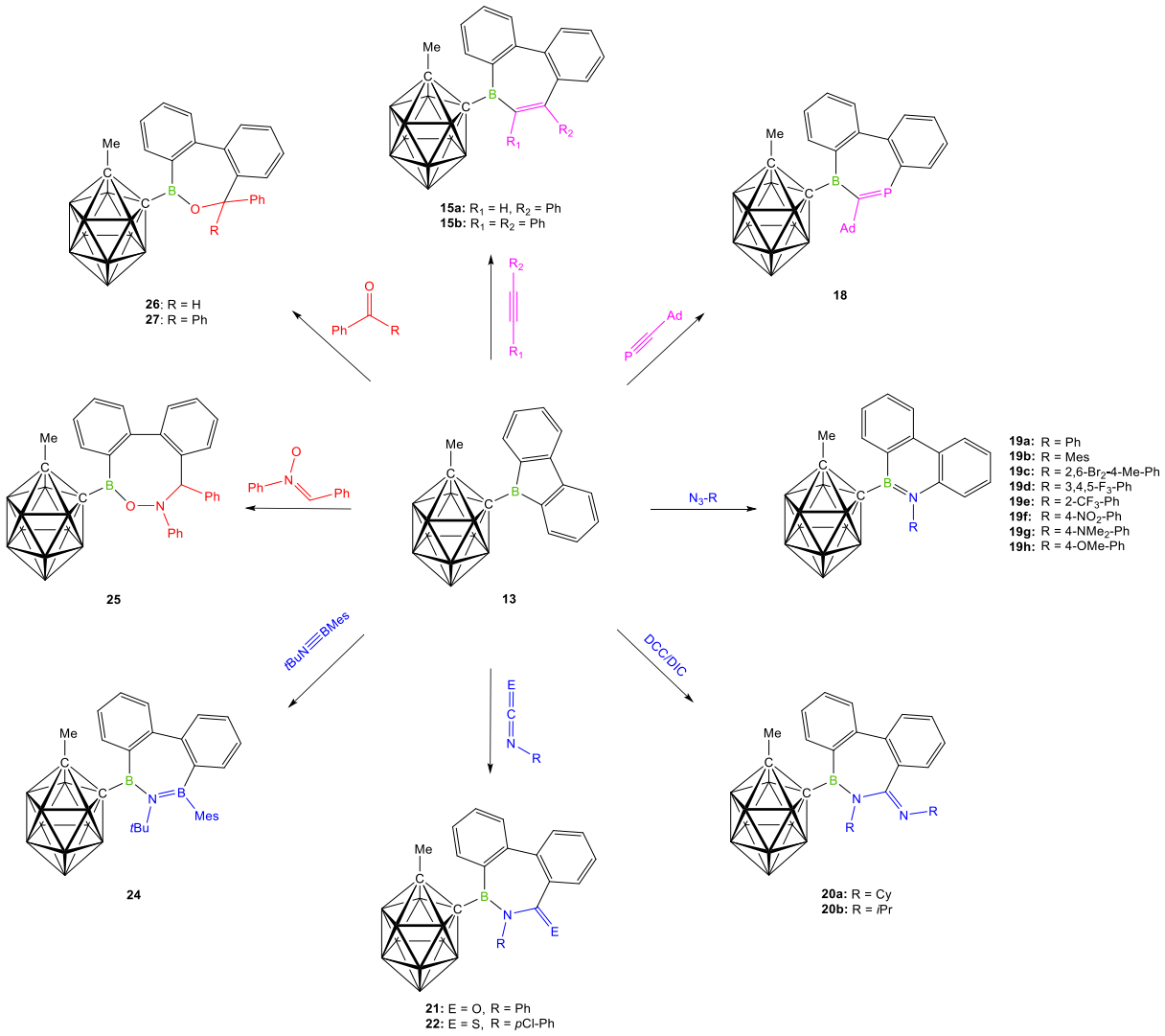
Die gesteigerte Reaktivität von **13** konnte auch bei der Insertion der Chalkogene beobachtet werden. So war bisher lediglich die Insertion von Sauerstoff oder Schwefel in Borolsysteme bekannt.[95, 168] Neben diesen bereits bekannten Insertionen zeigte 9-Borafluoren **13** unter UV-Bestrahlung auch eine Insertion von rotem Selen in den antiaromatischen Fünfring (Schema 3.5).



Schema 3.5: Insertion der Chalkogene O, S, Se in das 9-Borafluoren **13** unter Ausbildung der Sechsringe **28°**, **28^{S}** und **28^{Se}**.

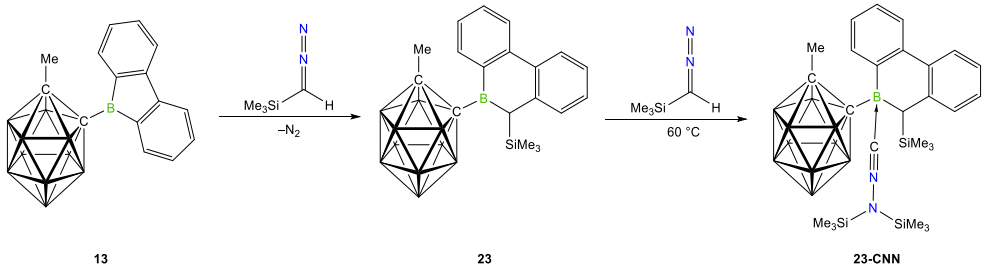
Die erhaltenen Insertionsprodukte **28°**, **28^{S}** und **28^{Se}** geben in den ^{11}B-NMR-Spektren Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von 36.7 (**28°**), 52.4 (**28^{S}**) und 60.5 ppm (**28^{Se}**) und zeigen mit diesem Trend den schwindenden +M-Effekt der höheren Homologen.

Ebenso wurde die Reaktivität des 9-Borafluorens **13** gegenüber einer Reihe von weiteren Reagenzien mit (polaren) Mehrfachbindungen untersucht. So konnten verschiedene Alkine, Azide, Carbodiimide, (Thio-)*Iso*cyanate, *tert*-Butylimino(mesityl)boran, aber auch *α*,N-Diphenylnitron und Carbonylverbindungen insertiert werden (Schema 3.6).



Schema 3.6: Reaktivität des 9-Borafluorens **13** gegenüber verschiedenen Mehrfachbindungssystemen.

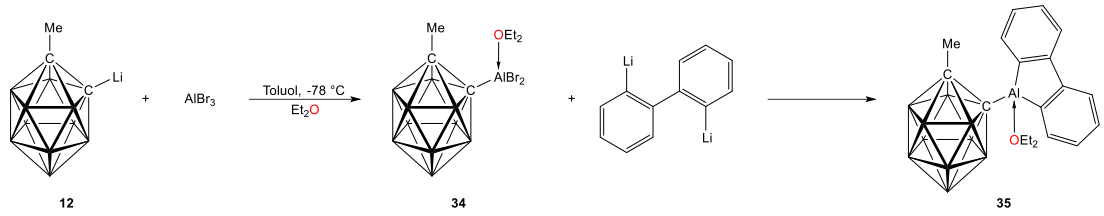
Die Umsetzung von **13** mit (Trimethylsilyl)diazomethan resultiert unter N_2-Freisetzung in der Insertion der TMS-substituierten Methylengruppe (**23**). Der Versuch durch eine Erhöhung der Temperatur eine zweite Methyleneinheit zu insertieren, führte jedoch zu einer Umlagerung innerhalb des (Trimethylsilyl)diazomethans zu Bis(trimethylsilyl)amino*iso*cyanid, welches mit **23** das Addukt **23-CNN** bildet (Schema 3.7).



Schema 3.7: Schrittweise Umsetzung von **21** mit (Trimethylsilyl)diazomethan zu dem einfachen Insertionsprodukt **23** und dem Aminoisocyanid-Addukt **23-CNN**.

Neben dem 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran wurde auch das 1-Phenyl-Derivat als Substituent am 9-Borafluoren verwendet. Das zu **13** analoge 9-Borafluoren **13^{Ph}** (mit 1-Phenyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran als Substituenten) konnte ebenfalls dargestellt und vergleichbare Reaktivitäten mit *Lewis*-Basen, Aziden und Chalkogenen beobachtet werden. Jedoch zeigten sich bei den Insertionsprodukten vermehrt Zersetzungen und Probleme bei der Isolierung, sodass das Borafluoren **13** auch für zukünftige Reaktivitätsstudien die vielversprechendere Wahl ist.

Abschließend wurde der Fokus auf den nächsthöheren Homologen der Gruppe 13 und dessen Heterozyklen, dem 9-Aluminafluoren, gelegt. Das Carboranyl-substituierte 9-Aluminafluoren **35** konnte als Diethyletheraddukt ausgehend von $AlBr_3$, 1-Methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran und 2,2'-Dilithiobiphenyl dargestellt werden (Schema. 3.8).



Schema 3.8: Synthese des 9-Aluminafluorens **35**.

Erste Reaktivitätsstudien mit Aziden führten unter Insertion zweier Azideinheiten zu einem neuartigen Strukturmotiv mit einem von sechs Stickstoffatomen umgebenen zentralen Aluminiumatom (Abb. 3.3). Dieses Produkt konnte sowohl für das Phenylazid als auch für das elektronenärmere (3,4,5-Trifluorphenyl)azid beobachtet werden. Jedoch für letzteres nur mit signifikant höherer Reaktionszeit.

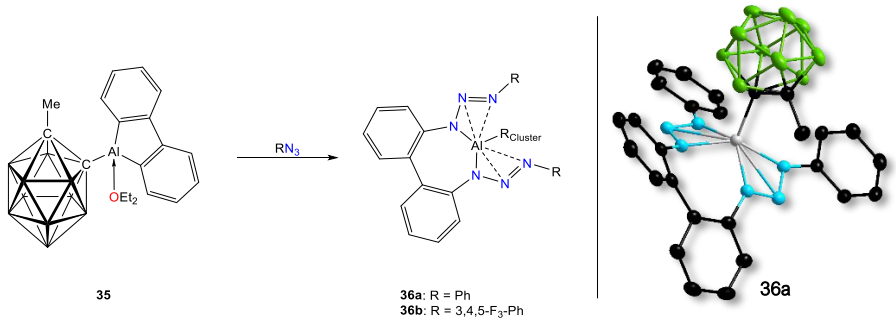


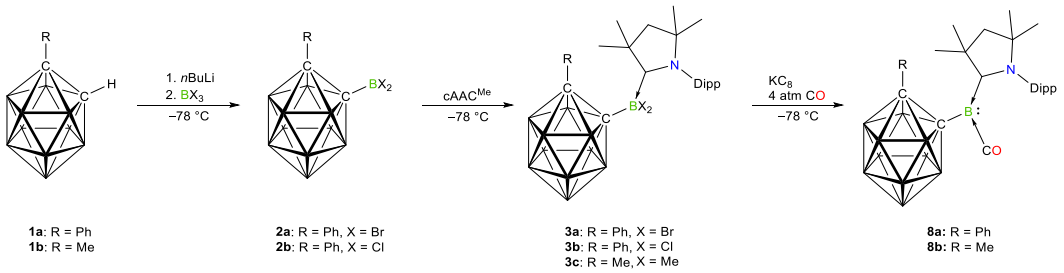
Abb. 3.3: Reaktivität von **35** gegenüber Aziden (rechts). Festkörperstruktur des zweifachen Insertionsproduktes **36a** (rechts).

In der Festkörperstruktur von **36a** ist die Koordination der beiden N_3-Ketten an das zentrale Aluminiumatom und der η^3-artige Koordinationsmodus gut zu erkennen.

4 SUMMARY

In the present work, four classes of compounds – borylenes, boroles, 9-borafluorenes and 9-aluminafluorenes – were investigated and new representatives of these classes with an *ortho*-dicarba-*closo*-dodecaborane substituent were presented and investigated for their reactivity. The aim was to use the unique properties of the carboranyl substituent, such as its electron-withdrawing and simultaneously σ-aromatic character, to achieve enhanced reactivity of the target compounds.

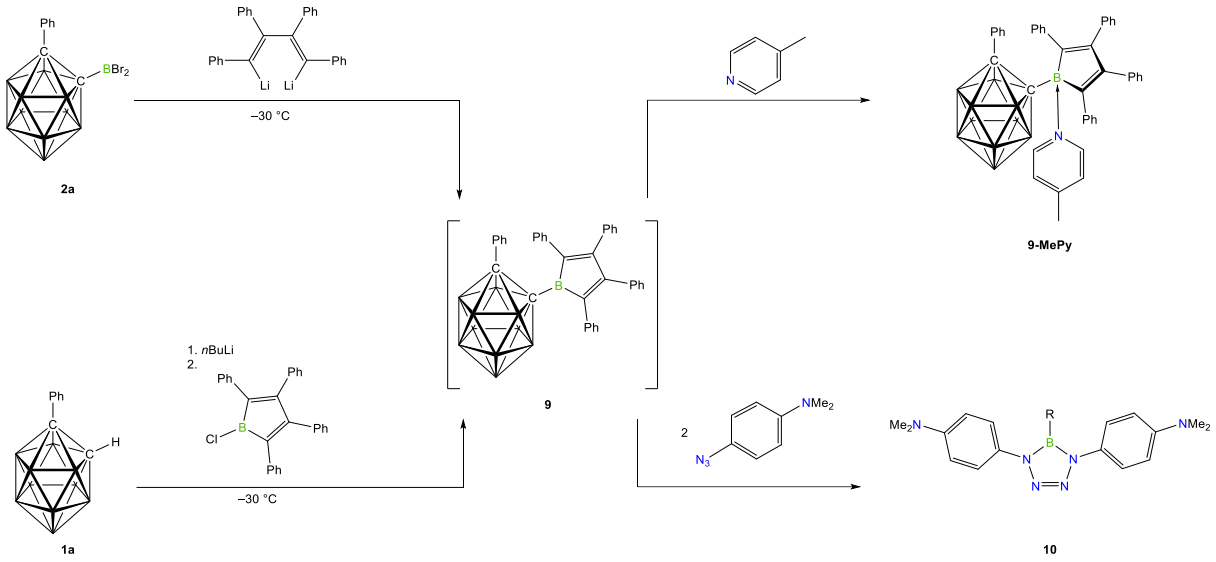
In the first part, the preparation of carboranyl-substituted transient borylenes and their stabilization and isolation by carbon monoxide was successful. For this purpose, 1-phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane **1a** and 1-methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane **1b** were lithiated with *n*-butyllithium and reacted with BX_3 (X = Br, Cl) in a salt elimination reaction to yield the corresponding monocarboranyl-substituted boranes **2a** and **2b** (Scheme 4.1). Crucial to this reaction was slow addition of the lithiated carboranyl at low temperature to avoid multiple substitution. The boranes were then reacted with $cAAC^{Me}$ to yield the borane adducts **3a-c**. Reduction of the adducts with at least two equivalents KC_8 resulted in a mixture of different C–H activation products. For adduct **3c**, C–H activation at an *iso*propyl-CH_3 groups on $cAAC^{Me}$ predominates. In contrast, for adducts **3a** and **3b**, C-H activation at the *ortho*-carbon atom of the phenyl group at the carboranyl substituent is the major product, since the resulting five-membered ring is preferred to the seven-membered ring, – resulting from C–H activation at the *iso*propyl group – due to higher stability. Isolation or observation of the radical intermediate using only one equivalent of reducing agent was not possible. By two-electron reduction of adducts **3a-c** under a CO atmosphere, the transient borylenes could be trapped and isolated as CO-borylenes **8a** and **8b**.



Scheme 4.1: Synthesis of the CO-borylenes **8a** and **8b** starting with the corresponding dodecaboranes **1a** or **1b**.

Initial reactivity studies of borylene **8a** and **8b** were unsuccessful, as UV irradiation (λ = 250 nm) of the borylene to abstract the CO, in the presence of various reagents, primarily resulted in the previously described intramolecular C–H activations.

In the second section, reaction of borane **2a** with 1,4-dilithio(tetraphenyl)butadiene afforded the carboranyl-substituted borole **9** (Scheme 4.2). A reaction of 1-chloro-2,3,4,5-tetraphenylborol with 1-phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-closo-dodecaborane gave the same product. Since borole **9** decomposes at temperatures above −30 °C, it could only be prepared *in situ*. Stabilization of **9** with 4-methylpyridine to yield borole adduct **9-MePy** allowed the isolation and characterization of **9-MePy** under standard conditions.



Scheme 4.2: *In situ*-preparation of the monocyclic borole **9** and its reactivity towards 4-methylpyridine and *para*-dimethylaminophenylazide.

The reactions of **9** with various alkynes, nitriles, elemental sulfur or azides showed no conversion at temperatures below −30 °C. Slow warming of the reaction solutions led exclusively to decomposition of **9**, the exception being the reaction with (4-dimethylaminophenyl)azide. Here, reaction with two equivalents of azide afforded the tetrazaborole **10**. The preparation of **10** follows a postulated mechanism by *Michael Meier* via an iminoborane intermediate, which the second equivalent of azide reacts within a [3+2] cycloaddition to yield the tetrazaborole.[114] However, it was not possible to observe this iminoborane intermediate because the reaction proceeded to completion within a few minutes even at low temperature.

With the aim of obtaining a more stable antiaromatic borole system, the focus in the third part was on a benzanellated backbone and thus on 9-borafluorenes. Starting with 9-bromo-9-borafluorene **11-Br**, 1-methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane was used in a salt elimination reaction to afford 9-carboranyl-9-borafluorene **13**, which could now be isolated at room temperature. **13** was then examined for its properties, particularly in comparison with 9-bromo (**11-Br**) and 9-phenyl-9-borafluorene (**11-Ph**). Using the *Gutmann-Beckett* method, an AN (acceptor number) of 83.5 (**11-Br**: 83.8; **11-Ph**: 78.2) was determined for **13**, according to which **13** can be classified as similarly *Lewis*-acidic as the bromo-derivative **11-Br**. However, steric

effects are not taken into account, although the carboranyl substituent can be considered more sterically demanding than bromine. DFT calculations for fluoride ion affinity (in which sterics plays a negligible role due to the small size of the fluoride ion) confirm this assumption and show a significantly more negative value for **13** (**13**: −46.0 kcal/mol; **11-Br**: −31.8 kcal/mol; **11-Ph**: −22.2 kcal/mol). Cyclic voltammetric measurements show, appropriately, the highest electrophilicity for **13** (**13**: E_{pc} = −1.63 V; **11-Br**: E_{pc} = −2.21 V; **11-Ph**: E_{pc} = −1.87 V) (Fig. 4.1).

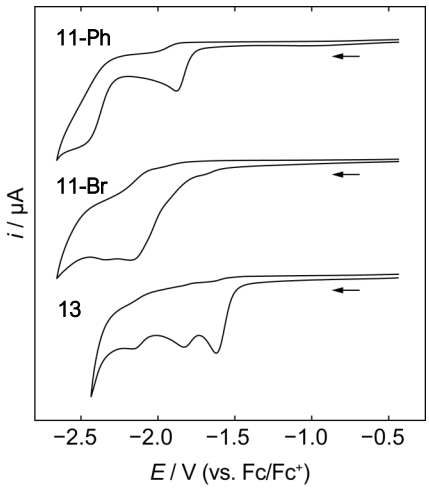
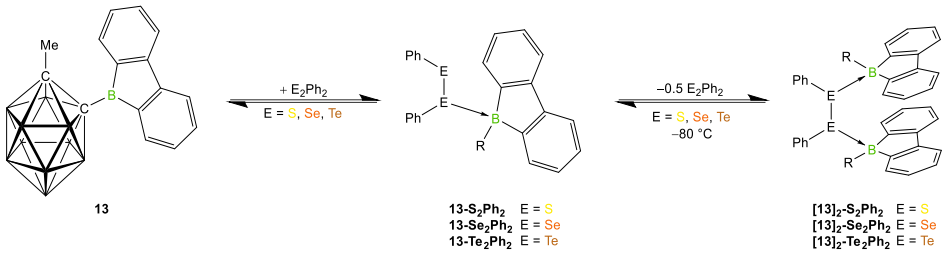


Figure 4.1: Cyclic voltammograms of 9-phenyl-9-borafluorene (**11-Ph**, top), 9-bromo-9-borafluorene (**11-Br**, center) and **13** (bottom) in CH_2Cl_2/0.1 M [nBu$_4$N][PF_6] measured at 250 mV s^{-1}. Formal potentials: **11-Ph**: E_{pc1} = −1.87 V, E_{pc2} = −2.44 V; **11-Br**: E_{pc1} = −2.21 V (broad, onset at −1.84 V), E_{pc2} = −2.33 V, **13**: E_{pc1} = −1.63 V, E_{pc2} = −1.83 V, E_{pc3} = −2.17 V (relative to the Fc/Fc^+ couple).

In agreement with the strongly electrophilic and *Lewis*-acidic character, **13** has the lowest lying LUMO (**13** (−2.06 eV) > **11-Br** (−1.57 eV) > **11-Ph** (−1.39 eV)).

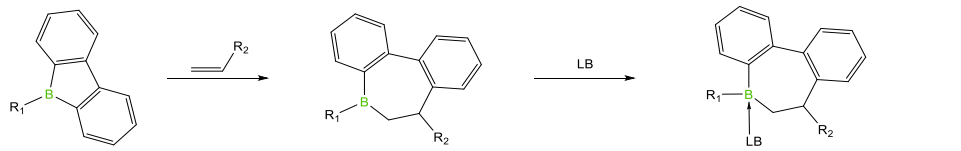
As a result, an enhanced reactivity of **13** can be expected and this was also investigated experimentally. In addition to showing irreversible adduct formation to yield **13-THF** to **13-Azo**, reversible equilibria with benzophenone (**13-Benzo**) and the diphenyldichalcogenides E_2Ph_2 (E = S, Se, Te) (**13-S_2Ph_2** to **[13]$_2$-Te_2Ph_2**) were also observed. Particularly, in the case of the diphenyldichalcogenides, the formation of the bis-adducts (**[13]$_2$-S_2Ph_2**/**[13]$_2$-Se_2Ph_2**/**[13]$_2$-Te_2Ph_2**) at temperatures below −70 °C independant of a 1:1 or 1:2 stoichiometry (**13**:E_2Ph_2) (Scheme 4.3) was verified by ^{11}B and ^{77}Se{^{11}B}/^{125}Te variable temperature NMR spectroscopy.



Scheme 4.3: Reversible equilibria of **13** by addition of diphenyl dichalcogenides S_2Ph_2, Se_2Ph_2 and Te_2Ph_2.

The room temperature equilibrium at a 1:1 stoichiometry is remarkable. Thus, an ^{11}B NMR resonance is detected at 59.7 ppm for S_2Ph_2, whereas it is detected at 45.9 ppm for Se_2Ph_2 and 24.3 ppm for Te_2Ph_2. This implies that Te_2Ph_2 acts as the strongest *Lewis* base in this series, which has not been previously reported in the literature in this manner.

A new reaction product was observed in the reaction of **13** with alkenes. So far, only various cycloadditions of monocyclic boroles with alkenes have been reported in the literature.[59] 9-borafluorene **13**, however, reacts with various alkenes by insertion into the endocyclic B–C bond to yield the 6,7-dihydroborepines **16b**-**16e** and their adducts **16a**-*t*BuCN/**16d**-*t*BuCN, respectively, analogously to previously described reactions with alkynes (Scheme 4.4).[87b] This type of reactivity was subsequently also shown for the 9-bromo-9-borafluorene **11-Br**, and the insertion products were also isolated as adducts **17a-tBuCN**/**17b-tBuCN** and **17c-DMAP**.



Scheme 4.4: Reactions of 9-borafluorenes **11-Br** and **3** yielding the 6,7-dihydroborepines **16b-d** and the 6,7-dihydroborepine adducts **16a-tBuCN** to **17c-DMAP**.

However, significantly longer reaction times, a larger excess of alkene and a reaction temperature of 80 °C were required for the reaction with **11-Br** (compared to room temperature for the reactions with **13**). DFT calculations for the mechanism show that the transition state in the case of **13** has a significantly lower energy barrier (e.g., for R = *n*-butyl: 18.3 kcal/mol (**13**) vs. 24.6 kcal/mol (**11-Br**)) (Fig. 4.2).

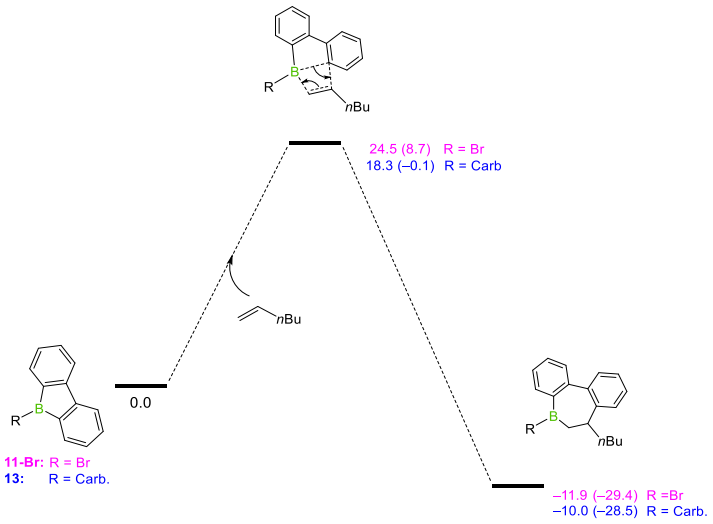
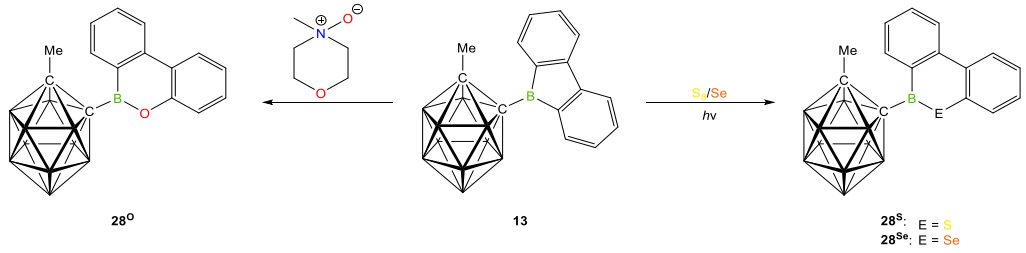


Figure 4.2: Energy profiles calculated for olefin 1,2-insertion into a B–C-bond of the 9-carboranyl-9-borafluorene **13** vs. the 9-bromo-9-borafluorene **11-Br**. Relative free energies and electronic energies (in parentheses) are given kcal/mol.

Moreover, the DFT calculations also explained by higher transition state energy barriers why the 1,2-insertion, but not the 2,1-insertion of the alkene, was exclusively observed experimentally (e.g. for R = *n*-butyl: 18.3 kcal/mol (1,2) vs. 23.3 kcal/mol (2,1)).

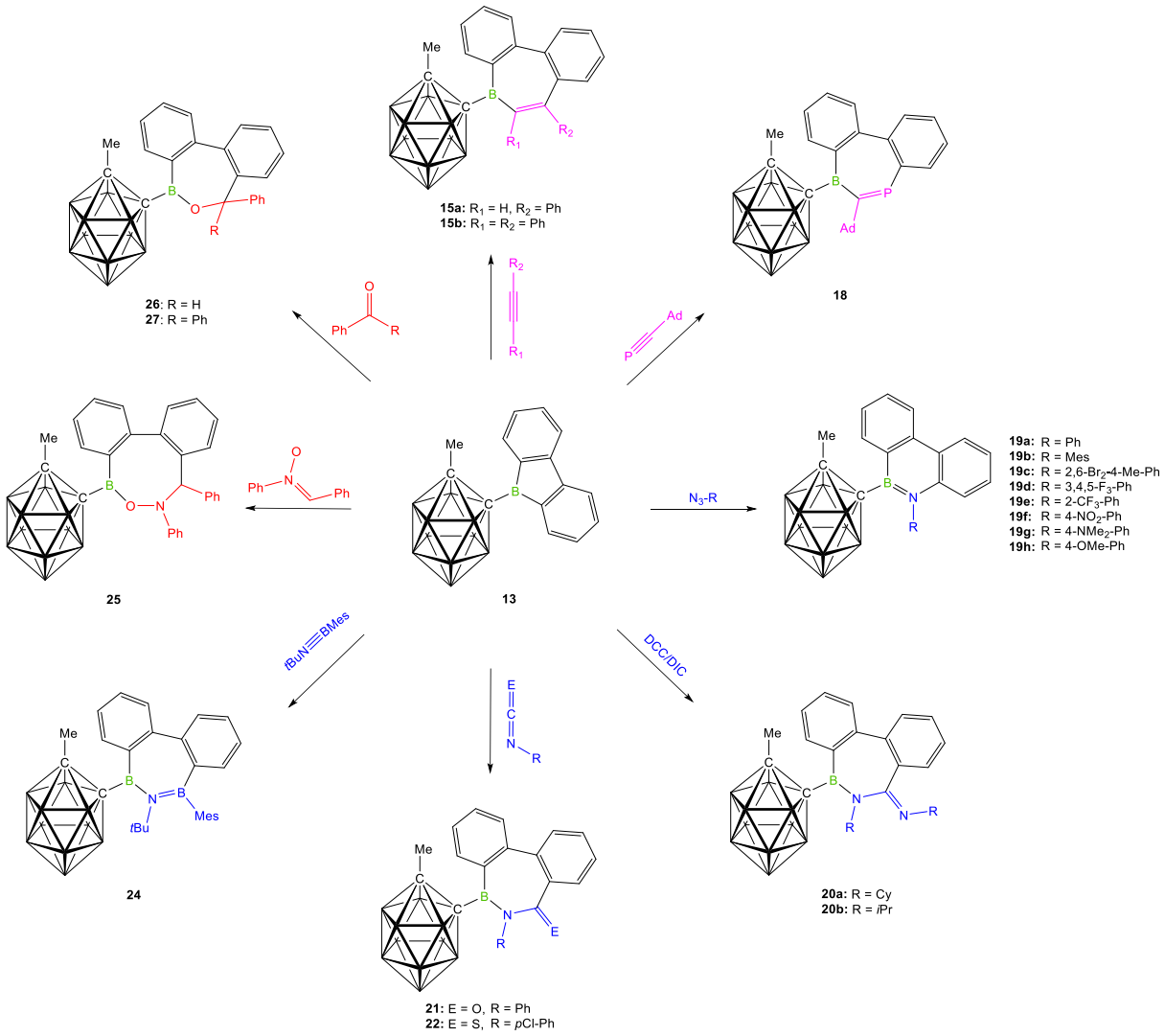
The increased reactivity of **13** was also observed in the insertion of chalcogens. Indeed, only the insertion of oxygen or sulfur into borole systems was previously known.[95, 168] In addition to these already known insertions, 9-borafluorene **13** also underwent a insertion of red selenium into the antiaromatic five-membered ring under UV irradiation (Scheme 4.5).



Scheme 4.5: Insertion of the chalcogens O, S and Se into the endocyclic B–C-bond of the 9-borafluorene **13**, forming the six-membered ring systems **28°**, **28^{S}** and **28^{Se}**.

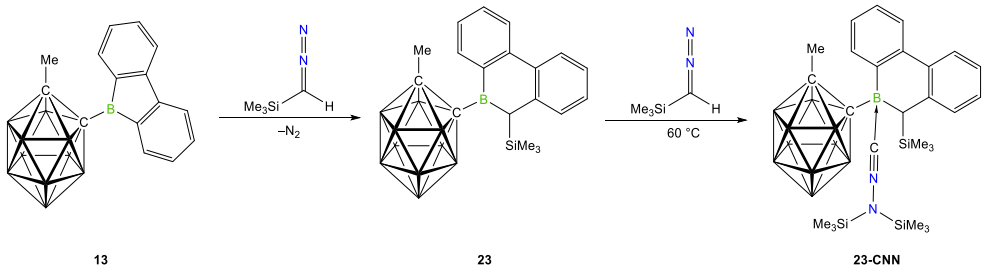
The resulting insertion products **28°**, **28^{S}** and **28^{Se}** were observed in the ^{11}B NMR spectra at 36.7 (**28°**), 52.4 (**28^{S}**) and 60.5 ppm (**28^{Se}**), showing with this trend the decreasing +M effect of the higher homologues.

Similarly, the reactivity of 9-borafluorene **13** toward a number of other reagents containing (polar) multiple bonds was investigated. Thus, various alkynes, azides, carbodiimides, (thio)*iso*cyanates, tert-butylimino(mesityl)borane, but also *α*,N-diphenylnitrone and carbonyl compounds could be inserted (Scheme 4.6).



Scheme 4.6: Reactivity of the 9-borafluorene **13** towards multiple-bond systems.

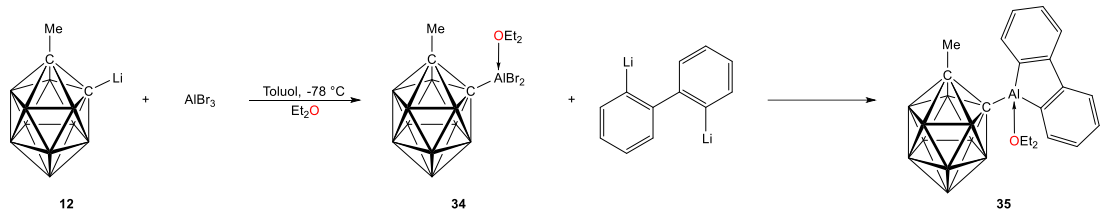
The reaction of **13** with (trimethylsilyl)diazomethane results in the insertion of the (trimethylsilyl)-substituted methylene group (**23**) under N_2 release. However, an attempt to insert a second methylene unit by increasing the reaction temperature resulted in a rearrangement within the (trimethylsilyl)diazomethane to bis(trimethylsilyl)amino*iso*cyanide, which forms adduct **23-CNN** with **23** (Scheme 4.7).



Scheme 4.7: Reaction of **13** with (trimethylsilyl)diazomethane yielding the insertion product **23** and the amino*iso*cyanide adduct **23-CNN**.

In addition to the 1-methyl-1,2-dicarba-closo-dodecaborane, the 1-phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane was also used as a substituent on 9-borafluorene. The 9-borafluorene **13^{Ph}**, an analogoue of **13** (with 1-phenyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaborane as substituent), was also prepared and comparable reactivities with *Lewis* bases, azides and chalcogens were observed. However, insertion products of **13^{Ph}** were more prone to decomposition and isolation problems, making borafluorene **13** the more promising choice for future reactivity studies.

Finally, the focus was placed on the next higher homologue of group 13 and its heterocycles, the 9-aluminafluorene. The carboranyl-substituted 9-aluminafluorene **35** was prepared as a diethyl ether adduct starting from $AlBr_3$, 1-methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane, and 2,2'-dilithiobiphenyl (Scheme. 4.8).



Scheme 4.8: Synthesis of the 9-aluminafluorene **35**.

Initial reactivity studies with azides, showing insertion of two azide units, led to a novel structural motif with a central aluminium atom coordinated by six nitrogen atoms (Fig. 4.3). This product was observed for both the phenylazide and the electron-deficient (3,4,5-trifluorophenyl)azide, albeit after significantly longer reaction time for the latter.

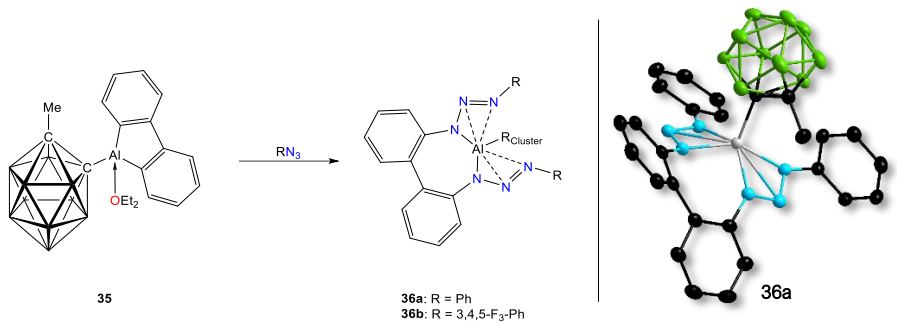


Figure 4.3: Reaktivity of **35** towards azides (right). Solid-state structur of the insertion product **36a** (right).

In the solid-state structure of **36a**, the coordination of the two N_3 chains to the central aluminium atom and the η^3-like coordination mode are visable.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

ARBEITSMETHODEN

Alle synthetischen Arbeiten wurden aufgrund der Sauerstoff- sowie Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) mittels üblicher Schlenktechniken oder einer modifizierten, *Stock*'schen Vakuumapparatur mit Gasventilen und PTFE-Spindeln der Firma *Rettberg* durchgeführt. Die Erzeugung des Hochvakuums gelang mit einer Drehschieberpumpe *RZ8* der Firma *Vacuubrand*. Dieses wurde im Feinvakuumbereich mit einem Pirani-Messkopf des Typs *VSP 3000* gemessen und über ein Anzeigegerät *DCP 3000* – jeweils der Firma *Vacuubrand* – visualisiert. Luftempfindliche Substanzen wurden in Gloveboxen der Hersteller *Inert*, *M-Braun* oder *Vigor* abgewogen und gelagert. Die verwendeten Lösemittel wurden mittels der entsprechenden Trocknungsmittel (Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über $NaK_{2.8}$-Legierung, THF und Et_2O über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon und Dichlormethan und Chloroform über P_4O_{10}) oder mittels dynamischer Trocknung in einem Trocknungssystem *SPS-800* des Herstellers *M-Braun* absolutiert und unter trockener Argonatmosphäre über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert. Das verwendete Aceton wurde dynamisch über aktiviertem Molekularsieb mittels Flash-Chromatographie getrocknet. Deuterierte Lösemittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

ANALYTIK

Die NMR-aktiven Kerne ^{1}H-, ^{11}B-, ^{13}C-, ^{19}F-, ^{29}Si-. ^{31}P- oder ^{77}Se wurden an einem *AVANCE 400* FT-NMR-Spektrometer, einem 400 MHz *NEO* oder einem *DPX* Spektrometer (^{1}H: 400.1 MHz, ^{11}B: 128.4 MHz, ^{13}C: 100.6 MHz, ^{19}F: 376.5 MHz, ^{29}Si: 79.5 MHz, ^{31}P: 162.0 MHz, ^{77}Se: 76.3 MHz), bzw. einem *AVANCE 500* FT-NMR-Spektrometer (^{1}H: 500.1 MHz, ^{11}B: 160.5 MHz, ^{13}C: 125.8 MHz, ^{19}F: 470.6 MHz, ^{29}Si: 99.4 MHz, ^{31}P: 202.5 MHz, ^{77}Se: 95.4 MHz) oder einem *AVANCE 600* FT-NMR-Spektrometer (^{1}H: 600.2 MHz, ^{11}B: 192.6 MHz, ^{13}C: 150.1 MHz, ^{77}Se: 114.5 MHz, ^{125}Te: 189.4 MHz) der Firma *Bruker* gemessen. Die chemische Verschiebung δ [ppm] der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurde bezüglich Tetramethylsilan via Restprotonen im Lösemittel (^{1}H) oder dem Solvens selbst (^{13}C{^{1}H}[183]) kalibriert. Die ^{11}B-, ^{19}F-, ^{29}Si-. ^{31}P- und ^{77}Se-NMR-Spektren wurden über die externen Standards [BF_3·OEt_2], Cl_3CF, 85% H_3PO_4, $(CH_3)_4Si$ oder $(CH_3)_2Se$ kalibriert. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte des Weiteren durch 2D-NMR-Experimente (^{1}H,^{13}C-HSQC, ^{1}H,^{13}C-HMBC, ^{1}H,^{11}B-HMBC, ^{1}H,^{1}H-COSY, ^{11}B,^{11}B-COSY).

Die **Röntgendiffraktometrie** an Einkristallen wurde an einem *XtaLAB-Synergy* Diffraktometer mit einem *HyPix6000HE-Hybrid-Pixel-Array*-Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des

Herstellers *Rigaku* durchgeführt. Die genutzte CuK_α- bzw. MoK_α-Röntgenstrahlung (λ_{Cu} = 154.06 pm bzw. λ_{Mo} = 71.073 pm) wurde durch eine Doppelquelle mit jeweils einer *PhotonJet-Microfocus* Röntgenröhre mit Cu- bzw. Mo-Target erzeugt. Des Weiteren wurde ein *XtaLAB-Synergy* Diffraktometer mit einem *HyPix-Arc 150-Area*-Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator des Herstellers *Rigaku* verwendet. Die genutzte CuK_α-Röntgenstrahlung (λ_{Cu} = 154.06 pm) wurde durch eine *rotating-anode*-Röntgenröhre mit Cu-Target erzeugt.

Ebenfalls wurde ein *D8-Quest* Diffraktometer mit einem *Photon2-CMOS* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK_α-Strahlung (λ_{Mo} = 71.073 pm, IμS Microfocus Quelle mit Mo-Target) verwendet. Die Struktur im Festkörper wurde durch Verwendung von "dual-space"-Methoden gelöst (*ShelXT*),[184]durch die *"fullmatrix-least squares on F^2"*-Methode verfeinert (*ShelXL-Softwareumgebung*) und mit Fourier-Techniken entwickelt.[185] Alle Atome, außer Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen und idealisierten Positionen im Molekül zugewiesen, sofern nicht anders erwähnt. Die veröffentlichten kristallographischen Datensätze wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der Software *Diamond 4.6.4* erstellt. Wichtige Daten und Parameter, sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel *7.1* entnommen werden. Die Messungen am Röntgendiffraktometer, sowie die Verfeinerung und Auswertung der erhaltenen Datensätze wurde eigenständig oder zu Beginn der Promotion von *Dr. Merle Arrowsmith* durchgeführt.

Die **Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden mit einem *vario MICRO cube* der Firma *elementar Analysensysteme GmbH* bzw. einem *Euro EA Elemental Analyzer* der Firma *EuroVectir,* teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid, durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in einer der oben genannten Gloveboxen. Die Messergebnisse sind in Gewichtsprozent angegeben.

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

Die **cyclovoltammetrischen Messungen** wurden an einem *Reference 600* Potentiostaten der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Dabei wurde ein Standard-Dreielektroden-Aufbau genutzt, welcher aus einer Platin-Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Silberdraht, welcher durch deine *Vycor*-Membran getrennt wird, besteht. Tetra-*N*-butylammoniumhexafluorophosphat ($[nBu_4N][PF_6]$) wurde als Leitsalz eingesetzt. Als interner

Standard zur Referenzierung wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ($[Cp_2Fe]^{+/0}$) verwendet.

IR-Spektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200* oder *Bruker Alpha* Spektrometer aufgenommen. Die Substanzen wurden als Feststoff auf einem ATR-Probenkopf in einer Glovebox gemessen. Die Spektren wurden in einem Bereich von 400-4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 1024 Scans aufgenommen.

UV/VIS-Spektren wurden an einem *UV5* Spektrometer des Herstellers *Mettler Toledo* mit Quarzglasküvetten (*d* = 10 mm) aufgenommen. Hierbei erfolgte die Präparation der Proben in einer Glovebox *PureLab HE-4GB* der Firma *Innovative Technology*.

Einwaagen erfolgten mit einer **Analysenwaage** *ALS-220-4* der Firma Kern.

AUSGANGSVERBINDUNGEN

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschrift bzw. in Anlehnung an diese hergestellt:

1-Phenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran,[102, 186] 1-Methyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran,[102, 186] 1,1'-Dibrombiphenyl,[187] 1,1'-Dilithiumbiphenyl,[65] 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadien,[188] $cAAC^{Me}$.[189]

Die nachfolgenden Verbindungen wurden aus den Beständen der Arbeitskreise verwendet oder von dessen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt:

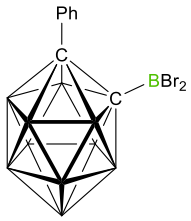
Lithium, Lithium-Sand, Schwefel, rotes Selen, Tellur, CO, KC_8, Pyridin, DMAP, BBr_3, BCl_3, $AlBr_3$, NaHMDS, KOtBu, NaH, Propin, Pyridin, 4-Methylpyridin, *t*BuCN, Tetraphenylchlorborol, $OPEt_3$, $SPMe_3$, $SePMe_3$, Phenylazid, *para*-Methoxyphenylazid, *para*-Nitrophenylazid, *para*-Dimethylaminphenylazid, *ortho*-Trifluormethylphenylazid, 3,4,5-Trifluorphenylazid, 2,6-Dibrom-4-methylphenylazid, *para*-Cyanophenylazid, Mesitylazid, *tert*-Butylimino-mesitylboran.

Die anderen verwendeten Chemikalien wurden käuflich erworben (*Sigma-Aldrich, Merck, Acros Organic, TCI, abcr, VWR, etc.)* und sofern nicht anders angegeben direkt zur Synthese eingesetzt.

5.1 Synthese des Carboranyl-substituierten CO-Borylens und dessen Vorstufen

Anmerkung: In den meisten Fällen sind die ^{11}B-NMR-Resonanzen des Carboranylsubstituenten sehr breit. Dadurch sind die Intensitäten der Kreuzsignale in den ^{11}B,^{11}B-COSY-NMR-Spektren dieser Verbindungen zu gering, als dass sie aus dem Hintergrundrauschen heraus erkennbar sind. In diesen Fällen ist eine genaue Zuordnung der Signale in ^{11}B- bzw. ^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektren zu den jeweiligen Bor- bzw. Wasserstoffatomen nicht möglich.

5.1.1 Darstellung von 1-Phenyl-2-dibromboranyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran 2a



2a

1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (1.50 g, 6.63 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und bei −78 °C langsam über vier Stunden mit BBr_3 (1.66 g, 0.63 mL, 6.63 mmol) in 5 mL Toluol versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und die überstehende Lösung abgenommen und das Lösemittel, sowie Spuren von BBr_3 im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Toluol gelöst und ein beiger Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.70 g (4.37 mmol, 66%) eines beigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsames Eindampfen der Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.33 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.70 Hz, C2+6$_{Phenyl}$−*H*), 6.89 (m, 1H, C4$_{Phenyl}$−*H*), 6.80 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$−*H*), 3.22 (s, 2H, B−*H*), 3.18 (s, 1H, B−*H*), 2.99 (s, 2H, B−*H*), 2.95 (s, 2H, B−*H*), 2.69 (s, 2H, B−*H*), 2.65 (s, 1H, B−*H*) ppm.

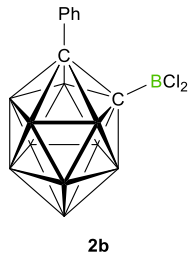
^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 56.7 (s, 1B, *B*Br_2), 3.1 (s, 1B), −2.6 (s, 1B), −7.3 (s, 4B), −9.1 (s, 2B), −10.1 (s, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 131.2 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 130.6 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 128.6 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 85.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$−B), 60.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$−C_6H_5) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3063 cm^{-1} (C_{Aryl}−*H*, w), 2655 cm^{-1} − 2568 cm^{-1} (*B*−*H*, m).

5.1.2 Darstellung von 1-Phenyl-2-dichlorboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran 2b



2b

1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (1.50 g, 6.63 mmol) wurden in 15 mL Toluol gelöst und bei −78 °C langsam über vier Stunden mit BCl_3 (6.6 mL, 6.63 mmol, 1.0 M in *n*-Hexan) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, die überstehende Lösung abgenommen und das Lösemittel, sowie Spuren von BBr_3 im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Toluol gelöst und ein beiger Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (3.52 mmol, 53%) eines beigen Feststoffes.

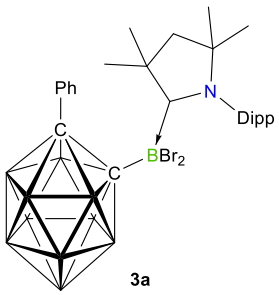
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.28 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C2/6$_{Phenyl}$−*H*), 7.06 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C2/6$_{Phenyl}$−*H*), 6.82 (m, 1H, C3/4/5$_{Phenyl}$−*H*), 6.74 (m, 1H, C3/4/5$_{Phenyl}$−*H*), 6.67 (m, 1H, C3/4/5$_{Phenyl}$−*H*), 3.05 (s, 2H, B−*H*), 3.02 (s, 1H, B−*H*), 2.97 (s, 2H, B−*H*), 2.67 (s, 1H, B−*H*), 2.62 (s, 2H, B−*H*), 2.58 (s, 2H, B−*H*) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 53.8 (s, 1B, *B*Cl_2), 2.9 (s, 1B), −2.5 (s, 1B), −7.3 (s, 4B), −9.4 (s, 2B), −10.6 (s, 2B) ppm.

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 130.6 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 130.2 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 128.5 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 76.8 (s, 1C, $C_{Cluster}$−B), 65.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$−C_6H_5) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **2b**: *m/z* = 300.1647; gef.: *m/z* = 300.1638.

5.1.3 Darstellung von 1-Phenyl-2-dibromboranyl-1,2-dicarba- *closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3a



3a

1-Phenyl-2-BBr_2-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**2a**) (1.00 g, 2.56 mmol) wurde in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde bei −78 °C cAAC^{Me} (0.73 g, 2.56 mmol) in 5 mL Toluol langsam zugetropft. Die entstehende Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, auf die Hälfte eingeengt und durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan weiterer farbloser Feststoff ausgefällt. Die Überstand wurde abgenommen und der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:1.44 g (2.13 mmol, 83%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsames Eindampfen der Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, d_8-THF): δ = 7.64 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 7.32 (m, 1H, C4$_{Dipp}$–*H*), 7.23 (m, 1H, C3/5$_{Dipp}$–*H*), 7.20 (m, 1H, C4$_{Phenyl}$–*H*), 7.13 (m, 1H, C3/5$_{Dipp}$–*H*), 7.10 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 2.65 (sept, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 6.5 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.45 – 2.19 (m, 12H, C3$_{cAAC}$*H*$_2$/10 B–*H*), 2.09 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.97 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.46 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.1 Hz, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.41 (s, 3H, C4$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.32 (m, 6H, C(C*H*$_3$)$_2$/C4$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.22 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 5.6 Hz, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.11 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.1 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

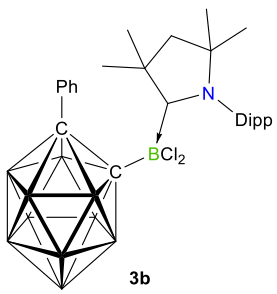
^{11}B-NMR (160 MHz, d_8-THF): δ = 0.3 (d, 1B), −1.8 (d, 1B), −4.7 (s, 1B, *B*Br$_2$–cAAC^{MeMe}), −6.8 (s, 2B), −8.9 (s, 6B), −9.9 (s, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (128 MHz, d_8-THF): δ = 209.3 (s, 1C, *C*1$_{cAAC}$), 147.3 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 144.0 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 136.0 (s, 1C, *C*1$_{Dipp}$), 133.9 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 133.7 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 130.0 (s, 2C, *C*4$_{Dipp}$/*C*4$_{Phenyl}$), 127.4 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 126.0 (s, 1C, C3/5$_{Dipp}$), 125.4 (s, 1C, *C*3/5$_{Dipp}$), 93.0 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–C$_6$H$_5$), 89.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 82.3 (s, 1C, *C*4$_{cAAC}$–N), 55.0 (s, 2C, *C*3$_{cAAC}$H$_2$/*C*2$_{cAAC}$), 34.7 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 31.7 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 30.6 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 30.5 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 29.5 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 27.6 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 26.6 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.9 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.6 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 25.0 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **3a**: *m/z* = 594.3910; gef.: *m/z* = 594.3889.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{46}B_{11}NBr_2$: C 49.79, H 6.87, N 2.07; gef.: C 49.75, H 6.90, N 2.14.

5.1.4 Darstellung von 1-Phenyl-2-dichlorboranyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3b



3b

1-Phenyl-2-BCl$_2$-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (**2b**) (1.00 g, 3.32 mmol) wurde in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde bei −78 °C cAAC^{Me} (0.95 g, 3.32 mmol) in 5 mL Toluol langsam zugetropft. Die entstandene Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, auf die Hälfte eingeengt, mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und weiterer farbloser Feststoff ausgefällt. Die Überstand wurde abgenommen und der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.18 g (2.02 mmol, 61%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsames Eindampfen der Lösung erhalten.

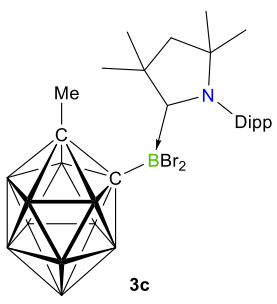
^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.81 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 7.13 (m, 1H, C4$_{Dipp}$–*H*), 6.98 (m, 1H, C$_{Aryl}$–*H*), 6.88 (m, 3H, C$_{Aryl}$–*H*), 6.77 (m, 1H, C$_{Aryl}$–*H*), 4.15 (s, 1H, B–*H*), 4.09 (s, 1H, B–*H*), 3.38(s, 1H, B–*H*), 3.30(s, 1H, B–*H*), 3.17(s, 1H, B–*H*), 3.08 (s, 1H, B–*H*), 2.92 (s, 1H, B–*H*), 2.85 (s, 1H, B–*H*), 2.68 (s, 1H, B–*H*), 2.46 (sept, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.97 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.60 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.53 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.0 Hz, C(C*H*$_3$)$_2$, 1.44 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12.8 Hz, C3$_{cAAC}$*H*H), 1.26 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12.8 Hz, C3$_{cAAC}$*H*H), 1.22 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 5.4 Hz, C(C*H*$_3$)$_2$), 1.03 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 5.6 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.93 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.0 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.71 (s, 3H, C4$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 0.66 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 (s, 1B), −1.0 (s, 1B), −4.4 (s, 1B, *B*Cl$_2$–cAAC^{MeMe}), −6.0 (s, 2B), −8.2 (s, 4B), −9.4 (s, 3B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 208.8 (s, 1C, *C*1$_{cAAC}$), 146.8 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 143.5 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 135.3 (s, 1C, *C*1$_{Dipp}$), 133.8 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 133.4 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 129.8 (s, 1C, *C*4$_{Dipp}$/*C*4$_{Phenyl}$), 129.7 (s, 1C, *C*4$_{Dipp}$/*C*4$_{Phenyl}$), 127.2 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 125.6 (s, 1C, C3/5$_{Dipp}$), 124.9 (s, 1C, *C*3/5$_{Dipp}$), 92.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–C$_6$H$_5$), 88.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 80.6 (s, 1C, *C*4$_{cAAC}$–N), 55.3 (s, 1C, *C*3$_{cAAC}$H$_2$/*C*2$_{cAAC}$), 55.1 (s, 1C, *C*3$_{cAAC}$H$_2$/*C*2$_{cAAC}$), 34.7 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 31.2 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 30.2 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 28.9 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 27.7 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 27.6 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 26.6 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.7 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 24.8 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 21.4 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **3b**: *m/z* = 550.4415; gef.: *m/z* = 550.4404.

5.1.5 Darstellung von 1-Methyl-2-dibromoboranyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran-cAAC^{Me}-Addukt 3c



3c

1-Methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (1.0 g, 6.09 mmol) wurden in 10 mL Toluol gelöst und bei −78 °C langsam über vier Stunden mit BBr_3 (1.53 g, 0.58 mL, 6.09 mmol) in 5 mL Toluol versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, die überstehende Lösung abgenommen und das Lösemittel, sowie Spuren von BBr_3 im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Toluol gelöst und anschließend bei −78 °C cAAC^{Me} (1.74 g, 6.09 mmol) in 5 mL Toluol langsam zugetropft. Die entstandene Suspension wurde über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, auf die Hälfte eingeengt und durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan weiterer farbloser Feststoff ausgefällt. Die

Überstand wurde abgenommen, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.17 g (5.17 mmol, 85%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsames Eindampfen der Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, d_8-THF): δ = 7.40 (t, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C4$_{Dipp}$–*H*), 7.28 (m, 2H, C3+5$_{Dipp}$–*H*), 3.33 (s, 1H, B–*H*), 3.11 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 1H, B–*H*), 2.84 (sept, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 6.3 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.67 (sept, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 2.37 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 13.0 Hz, C3$_{cAAC}$*H*H), 2.31 (s, 1H, B–*H*), 2.29 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 2.25 (m, 3H, C3$_{cAAC}$*H*H/B–*H*), 2.17 (s, 1H, B–*H*), 2.12 (s, 2H, B–*H*), 2.10 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 2.08 (s, 2H, B–*H*), 1.97 (s, 3H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.43 (m, 12H, C4$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$/CH(C*H*$_3$)$_2$), 1.33 (m, 6H, CH(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, d_8-THF): δ = 0.4 (s, 1B), −3.5 (s, 1B), −4.5 (s, 1B, *B*Br$_2$–cAAC^{MeMe}), −6.4 (s, 2B), −7.8 (s, 2B), −9.4 (s, 2B), −9.9 (s, 2B) ppm.

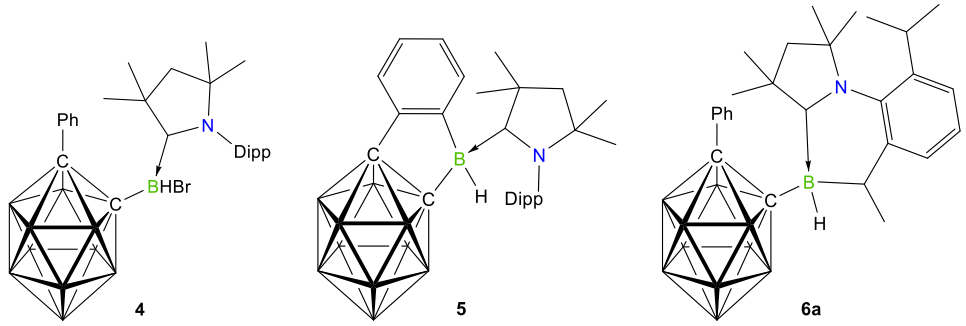
^{13}C{^{1}H}-NMR (128 MHz, d_8-THF): δ = 209.6 (s, 1C, *C*1$_{cAAC}$), 147.4 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 144.3 (s, 1C, *C*2/6$_{Dipp}$), 135.9 (s, 1C, *C*1$_{Dipp}$), 130.3 (s, 1C, *C*4$_{Dipp}$), 126.2 (s, 1C, *C*3/5$_{Dipp}$), 125.6 (s, 1C, *C*3/5$_{Dipp}$), 83.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 82.9 (s, 1C, *C*4$_{cAAC}$–N), 81.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 55.6 (s, C, *C*3$_{cAAC}$H$_2$), 55.6 (s, C, *C*2$_{cAAC}$), 34.5 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 32.2 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 30.9 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 29.9 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 29.4 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 28.3 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 27.9 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 26.6 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.9 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$), 25.7 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 24.9 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für [**3c**−Br]: *m/z* = 532.3753; gef.: *m/z* = 532.3748.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{44}B_{11}NBr_2$: C 45.04, H 7.23, N 2.28; gef.: C 46.04, H 7.72, N 2.29.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3025 cm^{-1} (*C$_{Aryl}$*–*H*, w), 2958 cm^{-1} (*C$_{Alkyl}$*–*H*, s), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1486 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1464 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.1.6 Reduktion von 3a in Abwesenheit einer *Lewis*-Base



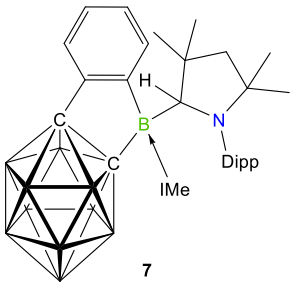
3a (300 mg, 0.44 mmol) und KC_8 (179 mg, 1.32 mmol) wurden vorgelegt, auf −110 °C gekühlt und 5 ml Toluol langsam zugegeben und direkt eingefroren. Anschließend wurde die eingefrorene Reaktionslösung über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die erhaltene leicht gelbliche Lösung im Vakuum eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **4**-**6a** wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

HRMS (LIFDI): ber. für [**5/6a**−H]: *m/z* = 514.4648; gef.: *m/z* = 514.4633.

5.1.7 Reduktion von 3a in Gegenwart von Dimethyl-*N*,*N*-imidazol-yliden



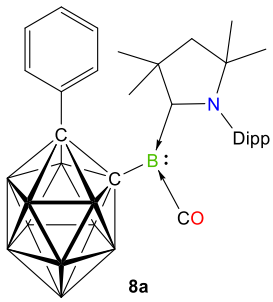
3a (300 mg, 0.44 mmol) und KC_8 (179 mg, 1.32 mmol) wurden vorgelegt, auf −110 °C gekühlt und 5 mL Toluol langsam zugegeben und direkt eingefroren. Dann wurde *N*,*N*-Dimethylimidazol-yliden (48 mg, 0.50 mmol) gelöst in 1 mL Toluol zugegeben und ebenfalls eingefroren. Anschließend wurde die eingefrorene Reaktionslösung über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die erhaltene blaue Lösung im Vakuum eingeengt. Ein blauer Feststoff wurde durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch weitere Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

HRMS (LIFDI): ber. für **7**: *m/z* = 611.5414; gef.: *m/z* = 611.5388.

5.1.8 Darstellung des Carboranyl-substituierten cAAC^{Me}/CO-stabilisierten Borylens 8a



8a

3a (300 mg, 0.44 mmol) und KC_8 (179 mg, 1.32 mmol) wurden vorgelegt, auf −110 °C gekühlt und 5 mL Toluol langsam zugegeben und direkt eingefroren. Daraufhin wurde die Argonatmosphäre entfernt und 4 atm CO-Atmosphäre angelegt. Anschließend wurde die eingefrorene Reaktionslösung über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die erhaltene, orangefarbige Lösung im Vakuum eingeengt. Ein orangefarbiger Feststoff wurde durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 74 g (0.14 mmol, 31%) eines orangefarbigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.49 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$−*H*), 7.19 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, C4$_{Dipp}$−*H*), 6.97 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, C3+5$_{Dipp}$−*H*), 6.92 (m, 3H, C3+4+5$_{Phenyl}$−*H*), 3.29 (s, 2H, B−*H*), 3.15 (s, 2H, B−*H*), 3.01 (s, 2H, B−*H*), 2.93 (s, 2H, B−*H*), 2.88 (s, 2H, B−*H*), 2.45 (sept, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, C*H*(CH$_3$)$_2$), 1.41 (s, 2H, C3$_{cAAC}$*H*$_2$), 1.24 (m, 6H, C2$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.99 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3$)$_2$), 0.73 (s, 6H, C4$_{cAAC}$(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = −0.3 (s, 1B), −1.7 (s, 1B), −6.4 (s, 2B), −8.1 (s, 2B), −7.2 (s, 1B, *B*−CO/cAAC), −8.3 (s, 4B), −10.1 (s, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (128 MHz, d^8-thf): δ = 208.9 (s, 1C, *C*1$_{cAAC}$), 149.1 (s, 2C, *C*2+6$_{Dipp}$), 134.2 (s, 1C, *C*1$_{Dipp}$), 134.0 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 131.8 (s, 1C, *C*4$_{Dipp}$), 131.8 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 129.5 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 128.1 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 126.3 (s, 1C, C3+5$_{Dipp}$), 88.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−C$_6$H$_5$), 70.0 (s, 1C, *C*4$_{cAAC}$−N), 55.0 (s, 1C, *C*3$_{cAAC}$H$_2$), 49.6 (s, 1C, *C*2$_{cAAC}$), 30.1 (s, 1C, C2$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 29.5 (s, 1C, C4$_{cAAC}$(*C*H$_3$)$_2$), 28.6 (s, 2C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 26.2 (s, 1C, *C*H(CH$_3$)$_2$), 24.8 (s, 1C, CH(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

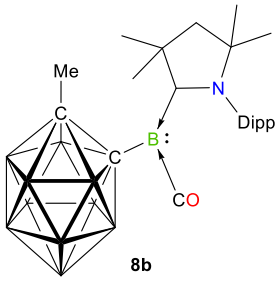
HRMS (LIFDI): ber. für **8a**: *m/z* = 543.4676; gef.: *m/z* = 543.4662.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{29}H_{46}B_{11}NO$: C 64.08, H 8.53, N 2.58; gef.: C 64.26, H 9.12, N 2.21.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2965 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, s), 2561 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1982 cm^{-1} (*C*≡*O*, s), 1466 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1447 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

Anmerkung: Aufgrund von Intensitätsgründen konnte im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum weder das Kohlenstoffsignal für die CO-Einheit noch für das $C_{Cluster}$–B-Atom gefunden werden. Durch das Quadrupolmoment des direktgebundenen Boratoms werden die Signale stark verbreitert.

5.1.9 Darstellung des Carboranyl-substituierten cAAC^{Me}/CO-stabilisierten Borylens 8b



8b

3c (300 mg, 0.49 mmol) und KC_8 (197 mg, 1.47 mmol) wurden vorgelegt, auf −110 °C gekühlt und 5 mL Toluol langsam zugegeben und direkt eingefroren. Daraufhin wurde die Argonatmosphäre entfernt und 4 atm CO-Atmosphäre angelegt. Anschließend wurde die eingefrorene Reaktionslösung über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die erhaltene orangefarbige Lösung im Vakuum eingeengt. Ein orangefarbiger Feststoff wurde durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 42 g (0.09 mmol, 18%) eines orangefarbigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

$^1H\{^{11}B\}$-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.20 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $C4_{Dipp}$–*H*), 6.98 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, C3+5_{Dipp}–*H*), 3.12 (s, 1H, B–*H*), 3.08 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 2H, B–*H*), 2.79 (s, 2H, B–*H*), 2.68 (s, 3H, B–*H*), 2.59 (sept., 3H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, C*H*$(CH_3)_2$/B–*H*), 1.78 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$), 1.54 (s, 2H, $C3_{cAAC}$*H*2), 1.44 (s, 6H, $C2_{cAAC}$(C*H*$_3)_2$), 1.23 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, CH(C*H*$_3)_2$), 1.04 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(C*H*$_3)_2$), 0.84 (s, 6H, $C4_{cAAC}$(C*H*$_3)_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = −1.3 (s, 1B), −4.2 (s, 1B), −7.2 (s, 2B), −7.2 (s, 2B), −8.1 (s, 2B), −8.2 (s, 1B, *B*–CO/cAAC), −8.7 (s, 4B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (128 MHz, C_6D_6): δ = 208.4 (s, C1, *C*1_{cAAC}), 149.3 (s, 2C, *C*$2/6_{Dipp}$), 134.0 (s, 1C, *C*1_{Dipp}), 132.1 (s, 1C, *C*4_{Dipp}), 126.4 (s, 2C, *C*$3/5_{Dipp}$), 86.0 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 79.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 69.8 (s, 1C, *C*4_{cAAC}–N), 56.9 (s, 1C, *C*$3_{cAAC}H_2$), 49.4 (s, 1C, *C*2_{cAAC}), 29.9 (s, 2C, $C2_{cAAC}$(C*H*$_3)_2$), 29.5 (s, 2C, $C4_{cAAC}$(C*H*$_3)_2$), 28.8 (s, 2C, *C*$(CH_3)_2$), 26.1 (s, 2C, C(C*H*$_3)_2$), 24.7 (s, 2C, C(C*H*$_3)_2$), 24.6 (s, 1C, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **8b**: *m/z* = 481.4519; gef.: *m/z* = 481.4512.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{24}H_{44}B_{11}NO$: C 59.86, H 9.21, N 2.91; gef.: C 60.71, H 9.48, N 2.79.

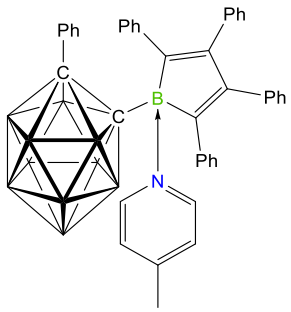
IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 2920 cm^{-1} (C_{Alkyl}–H, s), 2587 cm^{-1} (B–H, s), 1971 cm^{-1} (C≡O, s), 1464 cm^{-1} (C=C, w), 1441 cm^{-1} (C=C, s).

Anmerkung: Aufgrund von Intensitätsgründen konnte im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum das Kohlenstoffsignal für die CO-Einheit nicht gefunden werden. Durch das Quadrupolmoment des direktgebundenen Boratoms werden die Signale stark verbreitert.

5.2 Synthese und Reaktivität eines Carboranyl-substituierten Tetraphenylborols

Anmerkung: Im folgenden Kapitel gilt R = 1-Ph-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran.

5.2.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten Tetraphenylborol-Addukts 9-MePy



9-MePy

1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (200 mg, 0.50 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und bei −30 °C mit 1-Phenyl-2-Lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (112 mg, 0.50 mmol) in 3 mL Toluol versetzt. Es entstand eine olivgrüne Suspension die bei −30°C mit 4-Methylpyridin (47 mg, 0.50 mmol) in Toluol versetzt wurde. Anschließend wurde die gelbe Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Die erhaltene Lösung wurde eingeengt und ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 155 mg (0.23 mmol, 47%) eines gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Lösung in Tetrahydrofuran durch Abkühlen auf −30 °C erhalten.

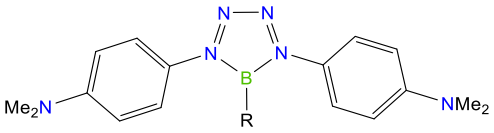
^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, d_8-THF): δ = 7.57 (m, 4H, C_{Aryl}–*H*), 7.41 (m, 1H, C_{Aryl}–*H*),7.34 (m, 1H, C_{Aryl}–*H*), 7.18 (m, 2H, C_{Aryl}–*H*), 7.10 (m, 2H, C_{Aryl}–*H*), 6.88 (m, 5H, C_{Aryl}–*H*), 6.81 (m, 4H, C_{Aryl}–*H*), 6.60 (m, 3H, C_{Aryl}–*H*), 6.49 (m, 2H, C_{Aryl}–*H*), 2.72 (s, 2H, B3+6–*H*/B8+11–*H*), 2.64 (s, 1H, B7–*H*), 2.50 (s, 2H, B8+9–*H*), 2.43 (s, 1H, B12–*H*), 2.24 (s, 2H, B4+5–*H*), 2.11 (s, 2H, B3+6–*H*/B8+11–*H*) ppm. **^{11}B-NMR** (160 MHz, d_8-THF): δ = 0.3 (s, 1B, B_{Ring}), −2.7 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −9.0 (d, 4B, *B*3+6/8+11), −10.8 (d, 2B, *B*9+10), −12.8 (d, 2B, *B*4+5) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, d_8-THF): δ = 157.0 (s, C_{Aryl}), 155.1 (s, C_{Aryl}), 143.2 (s, C_{Aryl}), 140.3 (s, C_{Aryl}), 138.6 (s, C_{Aryl}), 132.9 (s, C_{Aryl}), 130.7 (s, C_{Aryl}), 130.0 (s, C_{Aryl}), 129.8 (s, C_{Aryl}), 129.7 (s, C_{Aryl}), 129.1 (s, C_{Aryl}), 128.8 (s, C_{Aryl}), 128.4 (s, C_{Aryl}), 128.1 (s, C_{Aryl}), 128.0 (s, C_{Aryl}), 127.7 (s, C_{Aryl}), 126.4 (s, C_{Aryl}), 126.2 (s, C_{Aryl}), 125.9 (s, C_{Aryl}), 87.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 61.7 (s, 1C, $C_{Cluster}$–C_6H_5) ppm.

MS (ASAP-*neg*): ber. für [**9-MePy**–C_6H_7N(4-MePy) ≡ **9**]: *m/z* = 586.38; gef.: *m/z* = 586.38.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3051 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2853 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, m), 2576 cm^{-1} (*B*–*H*, m).

5.2.2 Darstellung von 10



10

1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (200 mg, 0.50 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und bei −30 °C mit 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (112 mg, 0.50 mmol) in 3 mL Toluol versetzt. Es entsteht eine orangefarbige Suspension die bei −30 °C mit (*para*-*N,N*-Dimethylaminphenyl)azid (162 mg, 1.00 mmol) in 1 mL Toluol versetzt wurde. Anschließend wird die rötliche Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan wurde ein roter Feststoff ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung in Toluol durch Eindampfen der Lösung erhalten.

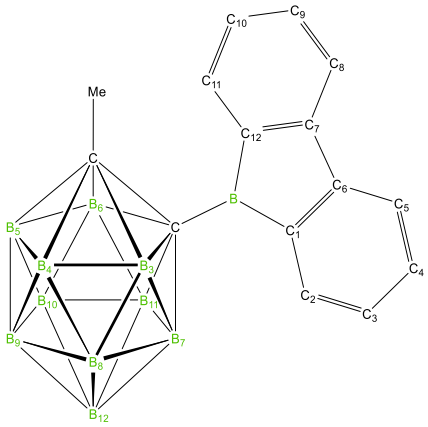
^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.51 (m, 1H, C_{Phenyl}−*H*), 7.43 (m, 2H, C_{Phenyl}−*H*), 7.34 (m, 4H, C_{Aryl}−*H*), 6.93 (m, 4H, C_{Aryl}−*H*), 6.78 (m, 2H, C_{Phenyl}−*H*), 2.65 (s, 2H, B1+4−*H*), 2.54 (s, 2H, B2+3−*H*), 2.43 (s, 1H, B7−*H*), 2.29 (s, 1H, B10−*H*), 2.26 (s, 2H, B6+8−*H*), 2.03 (s, 2H, B5+9−*H*), 0.14 (s, 12H, N(CH_3)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.0 (s, 1B, B_{Ring}), −2.27 (s, 1B, *B*7), −4.50 (s, 1B, *B*10), −9.05 (s, 2B, *B*6+8), −10.8 (s, 2B, *B*2+3), −11.1 (s, 2B, *B*1+4), −12.7 (s, 2B, *B*5+9) ppm.

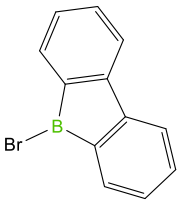
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 151.3 (s, 2C, C_{Aryl}), 130.8 (s, 2C, C_{Phenyl}), 129.2 (s, 2C, C_{Phenyl}), 128.9 (s, 2C, C_{Phenyl}), 128.7 (s, 4C, C_{Aryl}), 127.9 (s, 4C, C_{Aryl}), 112.0 (s, 2C, C_{Aryl}), 84.4 (s, 1C, $C_{Cluster}$−B), 60.8 (s, 1C, $C_{Cluster}$−C_6H_5), 40.6 (s, 4C, N(CH_3)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **10**: *m/z* = 526.4019; gef.: *m/z* = 526.4011.

5.3 Synthese und Reaktivität des 1-Methyl-2-*B*-dicarba-*ortho*-dodecaboranyl-substituierten 9-Borafluorens



5.3.1 Darstellung von 9-Brom-9-Borafluoren 11-Br



11-Br

1,1'-Dilithiumbiphenyl (3.24 g, 19.51 mmol) wurde in 120 mL Toluol suspendiert vorgelegt. Bei −78 °C wurde eine Lösung von BBr_3 (1.8 ml, 18.97 mmol) in 10 mL Toluol unter Rühren langsam zugetropft. Die entstandene gelbe Suspension wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur gebracht. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung entfernt. Das erhaltene gelbe Rohprodukt wurde in wenig Hexan bei −30 °C umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

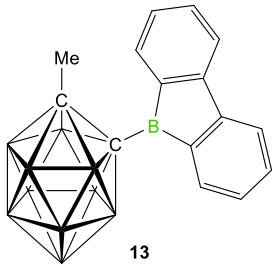
Ausbeute: 3.31 g (13.66 mmol, 72%) eines gelben, nadeligen Feststoffes.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.43 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, C_{Aryl}–*H*), 6.95 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C_{Aryl}–*H*), 6.91 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, C_{Aryl}–*H*), 6.76 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, C_{Aryl}–*H*) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 65.9 (s, 1B, B_{Borol}) ppm.

*Anmerkung: Da die Verbindung **11-Br** bereits literaturbekannt ist, wurde auf weitere Analytik verzichtet.*[65]

5.3.2 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens 13



13

9-Brom-9-borafluoren **11-Br** (2.50 g, 10.29 mmol) wurde in 10 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Methyl-2-Lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (1.69 g, 10.29 mmol) wurden in 10 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende Suspension wurde filtriert, um entstandenes Lithiumbromid abzutrennen und die erhaltene orangefarbige Lösung wurde anschließend im Vakuum eingeengt. Durch die anschließende Zugabe von 10 mL *n*-Hexan fällt **13** als orangefarbiger Feststoff aus. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.59 g (8.09 mmol, 79%) eines orangefarbiger Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsames Eindampfen dieser Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.65 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 6.86 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C4+9$_{Aryl}$−*H*), 6.78 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 6.69 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C3+10$_{Aryl}$−*H*), 3.25 (s, 1H, B12−*H*), 3.06 (s, 2H, B8+11−*H*), 2.92 (s, 3H, B4+5+7−*H*), 2.68 (s, 2H, B3+6−*H*), 2.53 (s, 2H, B9+10−*H*), 1.26 (s, 3H, $C_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 65.9 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.0 (d, 1B, *B*12), −5.3 (d, 1B, *B*7), −6.7 (d, 2B, *B*8+11), −8.3 (d, 2B, *B*9+10), −9.0 (d, 2B, *B*4+5), −9.9 (d, 2B, *B*3+6) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 154.9 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 136.8 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 136.0 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 128.8 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 128.6 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 120.1 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 76.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 71.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−B), 25.1 (s,1C, $C_{Cluster}$−*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **13**: *m/z* = 320.2739; gef.: *m/z* = 320.2728.

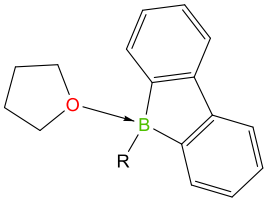
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{15}H_{21}B_{11}$: C 56.26, H 6.61; gef.: C 57.24, H 7.11.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3046 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2561 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1600 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1429 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.3 Synthese von irreversiblen *Lewis*-Basen-Addukten

Anmerkung: Im folgenden Kapitel gilt R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran.

5.3.3.1 Darstellung von 13-THF



13-THF

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit 0.1 mL THF gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 ml *n*-Hexan versetzt und dadurch ein farbloser Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 161 mg (0.41 mmol, 87%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.62 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.50 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.21 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C4+9$_{Aryl}$–*H*), 7.12 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 3.47 (m, 4H. O(C*H*$_2$)$_2$), 3.18 (s, 1H, B–*H*), 3.04 (s, 1H, B–*H*), 2.98 (s, 2H, B–*H*), 2.83 (s, 2H, B–*H*), 2.57 (s, 2H, B–*H*), 2.50 (s, 2H, B–*H*), 1.02 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.92 (s, 4H, (C*H*$_2$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 8.7 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −0.6 (d, 1B, *B*12), −4.9 (d, 1B, *B*7), −8.1 (d, 2B), −8.6 (d, 4B), −10.0 (d, 2B) ppm.

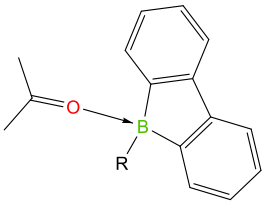
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 149.9 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 147.1 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 134.1 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 129.2 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 126.8 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 119.9 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 78.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 76.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 78.8 (s, 2C, O(*C*H$_2$)$_2$), 24.6 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 24.5 (s, 2C, (*C*H$_2$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{19}H_{29}B_{11}O$: C 58.16, H 7.45; gef.: C 62.61, H 7.70.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3048 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2557 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.3.2 Darstellung von 13-Aceton



13-Aceton

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit 0.1 ml Aceton gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 ml *n*-Hexan versetzt und dadurch ein farbloser Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 117 mg (0.31 mmol, 66%) eines farbloser Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.56 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.44 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.19 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C4+9$_{Aryl}$–*H*), 7.10 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 3.18 (s, 2H, B–*H*), 2.98 (s, 4H, B–*H*), 2.93 (s, 2H, B–*H*), 2.57 (s, 2H, B–*H*), 1.12(s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.95(s, 3H, OC(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 8.8 (s, 1B, B_{Ring}), −1.1 (d, 1B, *B*12), −4.3 (d, 1B, *B*7), −8.0 (d, 4B), −9.4 (d, 4B) ppm.

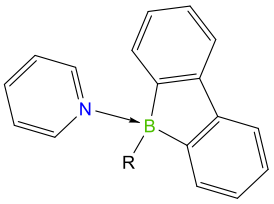
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 227.1 (s, 1C, O–*C*), 149.9 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 148.4 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 132.9 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 129.4 (s,2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 127.4 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 120.0 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 78.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 74.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 29.5 (s, 2C, OC(*C*H$_3$)$_2$), 23.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{18}H_{27}B_{11}O$: C 57.15, H 7.19; gef.: C 57.01, H 7.22.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3042 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2565 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1623 cm^{-1} (*C*=*O*, m), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.3.3 Darstellung von 13-Py



13-Py

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit 0.1 mL Pyridin gelöst in 1 ml Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan versetzt ein

farbloser Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 152 mg (0.38 mmol, 81%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.35 (dm, 2H, C2+6$_{Pyridin}$–*H*), 8.10 (m, 1H, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 8.06 (tt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C4$_{Pyridin}$–*H*), 7.64 (m, 4H, C5+8$_{Aryl}$–*H*/C3+5$_{Pyridin}$–*H*), 7.34 (m, 4H, C3+4+10+11$_{Aryl}$–*H*), 2.78 (s, 2H, B–*H*), 2.28 (s, 1H, B–*H*), 2.14 (s, 4H, B–*H*), 2.00 (s, 1H, B–*H*), 1.79 (s, 2H, B–*H*), 1.20 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 0.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −1.9 (d, 1B, *B*12), −5.8 (d, 1B, *B*7), −8.4 (d, 4B), −9.4 (d, 2B), −10.6 (d, 2B) ppm.

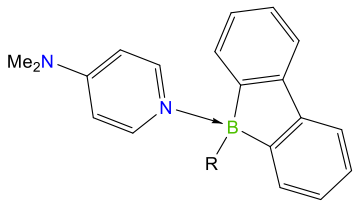
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 149.7 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 149.1 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 147.3 (s, 2C, *C*2+6$_{Pyridin}$), 141.5 (s, 1C, *C*4$_{Pyridin}$), 133.6 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 128.2 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 126.7 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 125.3 (s, 2C, *C*3+5$_{Pyridin}$), 119.7 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 80.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 76.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 24.8 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{20}H_{26}B_{11}N$: C 60.15, H 6.56, N 3.51; gef.: C 60.27, H 6.63, N 3.46.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3066 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2559 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1619 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1460 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.3.4 Darstellung von 13-DMAP



13-DMAP

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit (*para*-*N*,*N*-Dimethylamino)pyridin (57 mg, 0.47 mmol) gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Bereits nach zehn Minuten konnte ein kristalliner Niederschlag beobachtet werden. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und weiterer farbloser Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 198 mg (0.45 mmol, 95%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung durch Abkühlen auf −30 °C erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, d_8-THF): δ = 9.33 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2H, C2+6$_{DMAP}$−*H*), 8.63 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 8.20 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 7.83 (m, 4H, C3+4+9+10$_{Aryl}$−*H*), 7.33 (dm, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2H, C3+5$_{DMAP}$−*H*), 3.71 (s, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$), 3.33 (s, 2H, B−*H*), 2.79 (s, 1H, B−*H*), 2.69 (s, 2H, B−*H*), 2.64 (s, 2H, B−*H*), 2.60 (s, 3H, B−*H*), 1.73 (s, 3H, C$_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, d_8-THF): δ = −1.6 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −2.4 (d, 1B, *B*12), −5.8 (d, 1B, *B*7), −8.7 (d, 2B), −9.7 (d, 4B), −10.3 (d, 2B) ppm.

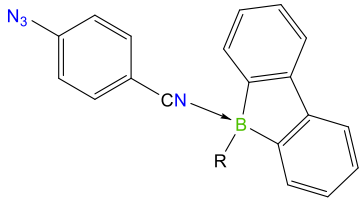
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, d_8-THF): δ = 156.8 (s, 1C, *C*4$_{DMAP}$), 152.6 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 150.4 (s, 2C, *C*2+6$_{DMAP}$), 134.8 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 128.5 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 127.1 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 120.3 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 107.1 (s, 2C, *C*3+5$_{DMAP}$), 84.2 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−B), 77.2 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 39.6 (s, 2C, N(*C*H$_3$)$_2$), 23.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$−*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{31}B_{11}N_2$: C 59.73, H 7.06, N 6.33; gef.: C 60.33, H 7.07, N 6.20.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3046 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2555 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1644 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1561 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.3.5 Darstellung von 13-CN



13-CN

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit (*para*-Cyanophenyl)azid (68 mg, 0.47 mmol) gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und dadurch ein schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (0.28 mmol, 60%) eines gelblichen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.96 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.60 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.30 (m, 2H, C4+9$_{Aryl}$–*H*), 7.28 (m, 2H, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 6.31 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 5.92 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 3.20 (s, 2H, B–*H*), 3.15 (s, 2H, B–*H*), 3.04 (s, 2H, B–*H*), 3.02 (s, 2H, B–*H*), 2.60 (s, 2H, B–*H*), 1.13 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = −1.2 (d, 1B, *B*12), −4.3 (d, 1B, *B*7), −7.8 (d, 4B), −7.9 (d, 2B), −9.2 (d, 3B), −9.9 (d, 2B) ppm.

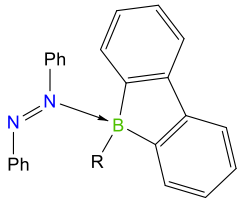
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 150.1 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 149.2 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 148.1 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$–N$_3$), 134.8 (s, 1C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 132.9 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 129.1 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 128.6 (s, 1C, N*C*–C1$_{Phenyl}$), 127.4 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 120.1 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 119.7 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 112.2 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$–CN), 77.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 75.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 23.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{26}B_{11}N_4$: C 56.90, H 5.43, N 12.07; gef.: C 60.74, H 5.93, N 10.10.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3047 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2568 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 2297 cm^{-1} (*C*≡*N*, s), 2109 cm^{-1} (*N*=*N*=*N*, s), 1589 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1496 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.3.6 Darstellung von 13-Azo



13-Azo

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit Azobenzol (86 mg, 0.47 mmol) gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ein oranger Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 146 mg (0.29 mmol, 62%) eines orangen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsames Eindampfen der Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.64 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.57 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.19 (m, 2H, C4+9$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (m, 2H, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 6.62 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 6.57 (m, 2H, C4+4‘$_{Phenyl}$–*H*), 6.52 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 6.43 (m, 2H, C3‘+5‘$_{Phenyl}$–*H*), 6.22(m, 2H, C2‘+6‘$_{Phenyl}$–*H*), 3.23 (s, 1H, B–*H*), 3.08 (s, 1H, B–*H*), 3.05 (s, 2H, B–*H*), 3.01 (s, 2H, B–*H*), 2.93 (s, 2H, B–*H*), 2.56 (s, 2H, B–*H*), 1.19 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 3.6 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −0.6 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −8.5 (d, 6B), −9.4 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 150.8 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 149.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 148.7 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 147.6 (s, 1C, *C*1‘$_{Phenyl}$), 134.0 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 133.4 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 129.8 (s, 1C, *C*4‘$_{Phenyl}$), 129.2 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 128.8 (s, 2C, *C*3+5‘$_{Phenyl}$), 128.6 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 127.1 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 125.0 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 122.3 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 119.5 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 80.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 78.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 25.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

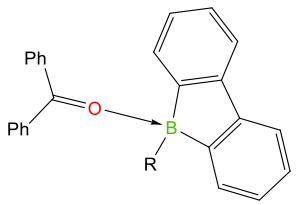
HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{31}B_{11}N_2$: C 64.54, H 6.22, N 5.58; gef.: C 64.26, H 6.12, N 5.51.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3053 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1514 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.4 Synthese von reversiblen *Lewis*-Basen-Addukten

5.3.4.1 Darstellung von 13-Benzo



13-Benzo

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Benzophenon (87 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde auf RT gerührt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 207 mg (0.41 mmol, 88%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung in Toluol durch Abkühlen auf −30°C erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.52 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 7.06 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (m, 2H, C4+9$_{Aryl}$–*H*), 6.91 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 6.88 (tm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C4$_{Phenyl}$–*H*), 6.67 (tm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 3.28 (s, 1H, B–*H*), 3.25 (s, 1H, B–*H*), 3.21 (s, 2H, B–*H*), 3.07 (s, 4H, B–*H*), 2.58 (s, 2H, B–*H*), 1.15 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 19.5 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −0.4 (d, 1B, *B*12), −4.3 (d, 1B, *B*7), −8.0 (d, 2B), −8.8 (d, 4B), −9.6 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 205.7 (s, 1C, O–*C*), 150.9 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 149.0 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 134.6 (s, 2C, *C*1$_{Phenyl}$), 134.2 (s, 2C, *C*4$_{Phenyl}$), 133.9 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 131.0 (s, 4C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 129.9 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 128.0 (s, 4C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 127.1 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 119.7 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 78.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 75.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 23.4 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

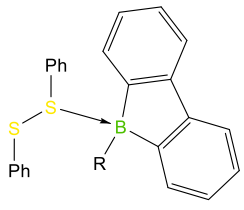
HRMS (LIFDI): ber. für **13-Benzo**: *m/z* = 502.3471; gef.: *m/z* = 502.3457.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{31}B_{11}O$: C 66.93, H 6.22; gef.: C 66.72, H 6.35.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3048 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2937 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, w), 2559 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1801 cm^{-1} (*C*=*O*, w), 1595 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1531 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1449 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

*Anmerkung: Bei dem Produkt handelt es sich um ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem 9-Borafluoren **13** und dem Addukt **13-Benzo**.*

5.3.4.2 Darstellung von 13-S$_2$PH$_2$/[13]$_2$-S$_2$PH$_2$



13-S$_2$Ph$_2$

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (100 mg, 0.31 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Diphenyldisulfid (68 mg, 0.31 mmol) gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL Hexan versetzt und dadurch ein schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, woraufhin der Feststoff jedoch sofort wieder ölig wurde. Dies trat bei jedem Versuch von Fällung oder Isolierung des Feststoffes ein.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, tol-d_8): δ = 7.66 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.29 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 6.92-6.78 (m, 12H, C$_{Aryl/Phenyl}$–*H*), 6.74 (m, 2H, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 3.11 (s, 1H, B–*H*), 2.94 (s, 2H, B–*H*), 2.90 (s, 2H, B–*H*), 2.82 (s, 1H, B–*H*), 2.71 (s, 2H, B–*H*), 2.47 (s, 2H, B–*H*), 1.26 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

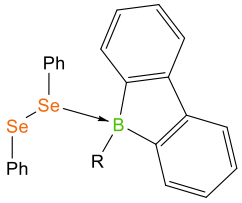
^{11}B-NMR (160 MHz, tol-d_8): δ = 59.7 (s, 1B, B_{Ring}), 1.6 (d, 1B, *B*12), −5.2 (d, 1B, *B*7), −7.0 (d, 2B), −8.3 (d, 2B), −8.8 (d, 2B), −9.8 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, tol-d_8): δ = 154.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 141.3 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 136.9 (s, 2C, *C*1$_{Phenyl}$−S), 136.4 (s,2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 135.5 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 129.2 (s, 4C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 128.5 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 128.1 (s, 4C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 127.5 (s, 2C, *C*4$_{Phenyl}$), 120.1 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 76.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 72.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−B), 25.0 (s, 1C, C$_{Cluster}$−*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Anmerkung: Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigen ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem 9-Borafluoren ***13*** *und dem Monoaddukt* ***13-S$_2$Ph$_2$*** *sowie dem Bisaddukt* ***[13]$_2$-S$_2$Ph$_2$*** *in unbekannter Zusammensetzung (siehe Kapitel 2.3.2.2).*

5.3.4.3 Darstellung von 13-Se$_2$Ph$_2$/[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$



13-Se$_2$Ph$_2$

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (100 mg, 0.31 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Diphenyldiselenid (97 mg, 0.31 mmol) gelöst in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Pentan versetzt und ein oranger Feststoff durch Abkühlen auf −30 °C ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (0.07 mmol, 23%) eines orangefarbigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindampfen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, tol-d_8): δ = 7.70 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.25 (m, 2H, C$_{Aryl}$−*H*), 6.97-6.78 (m, 14H, C$_{Aryl}$−*H*), 3.09 (s, 1H, B−*H*), 2.94 (s, 4H, B−*H*), 2.89 (s, 1H, B−*H*), 2.85 (s, 2H, B−*H*), 2.47 (s, 2H, B−*H*), 1.21 (s, 3H, C$_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, tol-d_8): δ = 45.9 (s, 1B, B_{Ring}), 1.1 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −7.4 (d, 2B), −8.3 (d, 2B), −8.7 (d, 2B), −9.6 (d, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, tol-d_8): δ = 152.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 143.2 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$–B), 135.5 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 133.6 (s,2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 132.1 (s, 4C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 2C, *C*1$_{Phenyl}$–Se), 129.2 (s, 4C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 128.2 (s, 4C, *C*3+10$_{Aryl}$/*C*4$_{Phenyl}$), 120.0(s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 77.0 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 73.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 24.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

^{77}Se-NMR (114.5 MHz, tol-d_8): δ = 490.1 (s) ppm.

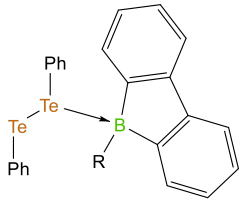
^{77}Se-NMR (114.5 MHz, tol-d_8, −90 °C): δ = 595.4 (s, 1Se), 566.0 (s, 1Se) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{31}B_{11}Se_2$: C 51.28, H 4.94; gef.: C 50.05, H 5.09.

Anmerkung: Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigen ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem 9-Borafluoren ***13*** *und dem Monoaddukt* ***13-Se$_2$Ph$_2$*** *sowie dem Bisaddukt* ***[13]$_2$-Se$_2$Ph$_2$*** *in unbekannter Zusammensetzung (siehe Kapitel 2.3.2.2). Die Elementaranalyse von* ***13-Se$_2$Ph$_2$*** *wurde durch Feststoff, der bei Raumtemperatur mit Hexan ausgefällt wurde, erhalten.*

5.3.4.4 Darstellung von 13-Te$_2$Ph$_2$/[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$



13-Te$_2$Ph$_2$

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**21**) (100 mg, 0.31 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Diphenylditellurid (129 mg, 0.31 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Pentan versetzt und rotoranges Öl ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt und das Öl mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach mehreren Stunden im Vakuum konnte das Öl durch Entfernen sämtlicher Lösemittelspuren in einen Feststoff überführt werden.

Ausbeute: 31 mg (0.04 mmol, 14%) eines rotorangen Feststoffes.

$^1H\{^{11}B\}$-NMR (500 MHz, tol-d_8): δ = 7.73 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.25 (m, 4H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 6.99 (m, 6H, C3+4+5+8+9+10$_{Aryl}$–*H*), 6.80 (m, 2H, C4$_{Phenyl}$–*H*), 6.70 (m, 4H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 3.04 (s, 1H, B–*H*), 3.0 (s, 4H, B–*H*), 2.94 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 2H, B–*H*), 2.46 (s, 2H, B–*H*), 1.10 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, tol-d_8): δ = 24.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 0.2 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −8.0 (d, 6B), −9.0 (d, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, tol-d_8): δ = 150.2 (s, 2C, $C6+7_{Aryl}$), 146.0 (s, 2C, $C1+12_{Aryl}$–B), 138.1 (s, 4C, $C2+6_{Phenyl}$), 134.2 (s, 2C, $C2+11_{Aryl}$), 131.0 (s, 2C, $C3+4+5+8+9+10_{Aryl}$), 129.3 (s, 4C, $C3+5_{Phenyl}$), 128.7 (s, 2C, $C4_{Phenyl}$), 127.5 (s, 2C, $C3+4+5+8+9+10_{Aryl}$), 119.8 (s, 2C, $C3+4+5+8+9+10_{Aryl}$), 109.0 (s, 2C, $C1_{Phenyl}$–Te), 77.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 75.7 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 24.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

^{125}Te-NMR (189.4 MHz, tol-d_8, −90 °C): δ = 714.2 (s, 1Te), 649.9 (s, 1Te) ppm.

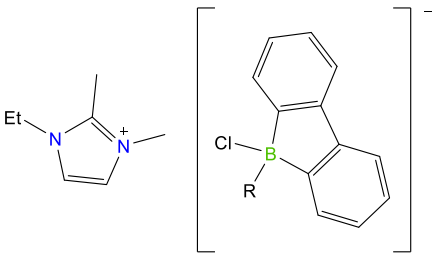
HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{31}B_{11}Te_2$: C 44.45, H 4.28; gef.: C 46.38, H 4.57.

Anmerkung: Die NMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigen ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem 9-Borafluoren ***13*** *und dem Monoaddukt* ***13-Te$_2$Ph$_2$*** *sowie dem Bisaddukt* ***[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$*** *in unbekannter Zusammensetzung (siehe Kapitel 2.3.2.2). Die Elementaranalyse von* ***13-Te$_2$Ph$_2$*** *wurde durch Feststoff, der bei Raumtemperatur mit Hexan ausgefällt wurde, erhalten.*

5.3.5 Synthese von 9-Boratafluorenen

5.3.5.1 Darstellung von 14a



14a

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid (76 mg, 0.47 mmol) suspendiert in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung abgenommen, der farblose Rückstand mit Toluol (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 206 mg (0.43 mmol, 91%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Et_2O und langsames Abkühlen auf −30 °C erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, d_8-THF): δ = 7.57 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.33 (m, 2H, C5+7$_{Aryl}$−*H*), 7.11 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, C3/4$_{Im}$−*H*), 7.04 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, C3/4$_{Im}$−*H*), 6.98 (m, 4H, C3+4+9+10$_{Aryl}$−*H*), 3.80 (q, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, N5−C*H*$_2$CH$_3$), 3.39 (s, 3H, N2−C*H*$_3$), 2.60 (s, 2H, B−*H*), 2.53 (s, 2H, B−*H*), 2.19 (s, 3H, C1−C*H*$_3$), 2.04 (s, 2H, B−*H*), 1.91 (s, 4H, B−*H*), 1.21 (s, 6H, C$_{Cluster}$−C*H*$_3$/N5−CH$_2$C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, d_8-THF): δ = −1.6 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −3.3 (d, 1B, *B*12), −5.5 (d, 1B, *B*7), −9.0 (d, 6B), −10.7 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, d_8-THF): δ = 158.7 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 148.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 144.7 (s, 1C, *C*2$_{Im}$), 133.7 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 126.2 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$/*C*3+10$_{Aryl}$), 125.8 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$/*C*3+10$_{Aryl}$), 122.9 (s, 1C, *C*4/5$_{Im}$), 120.6 (s, 1C, *C*4/5$_{Im}$), 118.4 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 75.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 43.8 (s, 1C, N5−*C*H$_2$CH$_3$), 34.7 (s, 1C, N2−*C*H$_3$), 24.2 (s, 1C, C$_{Cluster}$−*C*H$_3$), 14.7 (s, 1C, N5−CH$_2$*C*H$_3$), 8.8 (s, 1C, C1−*C*H$_3$) ppm.

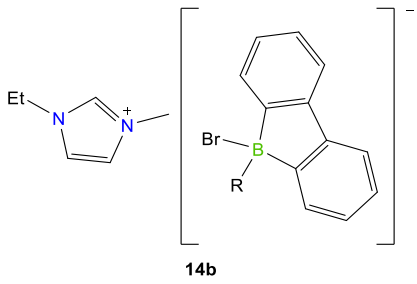
HRMS (ESI): ber. für **14a** (nur Anion): *m/z* = 355.2428; gef.: *m/z* = 355.2435.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{34}B_{11}ClN_2$: C 54.95, H 7.13, N 5.83; gef.: C 54.76, H 7.12, N 6.23.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3150 cm^{-1} (*C*$_{Alkenyl/Imidazolium}$−*H*, w), 3051 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2991 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2551 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1585 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1533 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Aufgrund von Intensitätsgründen konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum das Kohlenstoffsignal für das C1 des Carboranylsubsituenten nicht gefunden werden.

5.3.5.2 Darstellung von 14b



14b

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-bora-fluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (89 mg, 0.47 mmol) suspendiert in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung abgenommen, der farblose Rückstand mit Toluol (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 162 mg (0.32 mmol, 68%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in THF und langsames Abkühlen auf −30 °C erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (600 MHz, d_8-THF): δ = 8.18 (s, 1H, C1$_{Im}$−*H*), 7.68 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.38 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 7.24 (m, 1H, C3/4$_{Im}$−*H*), 7.17 (m, 1H, C4/5$_{Im}$−*H*), 7.01 (m, 4H, C3+4+9+10$_{Aryl}$−*H*), 3.81 (q, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, N5−C*H*$_2$CH$_3$), 3.46 (s, 3H, N2C*H*$_3$), 2.80 (s, 2H, B−*H*), 2.61 (s, 2H, B−*H*), 2.08 (s, 2H, B−*H*), 1.96 (s, 2H, B−*H*), 1.92 (s, 2H, B−*H*), 1.26 (t, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, N5−CH$_2$C*H*$_3$), 1.16(s, 3H, C$_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (193 MHz, d_8-THF): δ = 8.2 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −1.7 (d, 1B, *B*12), −5.3 (d, 1B, *B*7), −8.7 (d, 6B), −10.7 (d, 4B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (150 MHz, d_8-THF): δ = 157.9 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 147.9 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 136.6 (s, 1C, *C*2$_{Im}$), 134.3 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 126.4 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$/*C*3+10$_{Aryl}$), 126.1 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$/*C*3+10$_{Aryl}$), 124.1 (s, 1C, *C*4/5$_{Im}$), 122.3 (s, 1C, *C*4/5$_{Im}$), 118.4 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 83.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−B), 75.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 45.2 (s, 1C, N5−*C*H$_2$CH$_3$), 38.9 (s, 1C, N2−*C*H$_3$), 24.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$−*C*H$_3$), 15.2 (s, 1C, N5−CH$_2$*C*H$_3$) ppm.

HRMS (ESI): ber. für **14b** (nur Anion): *m/z* = 399.1923; gef.: *m/z* = 399.1927.

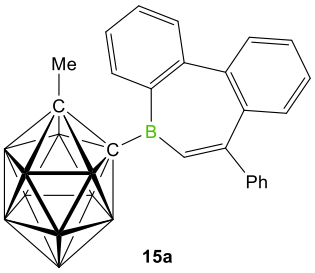
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{21}H_{32}B_{11}BrN_2$: C 49.33, H 6.31, N 5.48; gef.: C 49.55, H 6.41, N 4.84.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3130 cm^{-1} (*C*$_{Alkenyl/Imidazolium}$−*H*, w), 3046 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2934 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2570 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1559 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.6 INSERTIONEN MIT KOHLENSTOFF ALS NUCLEOPHILES ZENTRUM

5.3.6.1 INSERTIONEN VON ALKINEN

5.3.6.1.1 DARSTELLUNG VON 15A



15a

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem Phenylacetylen (156 mg, 1.53 mmol) versetzt und 30 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und ein schwach orangefarbiger Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 74 mg (0.18 mmol, 37%) eines schwach orangefarbigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.04 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.60 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 0.7 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.42 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.25 (m, 1H, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.22 (m, 3H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*/C8$_{Aryl}$–*H*), 7.16 (m, 1H, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (m, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C4$_{Phenyl}$–*H*), 7.06 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.03 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.94 (s, 1H, C14$_{Alkenyl}$–*H*), 6.89 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 3.22 (s, 1H, B–*H*), 3.01 (s, 2H, B–*H*), 2.98 (s, 1H, B–*H*), 2.94 (s, 1H, B–*H*), 2.88 (s, 1H, B–*H*), 2.68 (s, 1H, B–*H*), 2.61 (s, 1H, B–*H*), 2.41 (s, 1H, B–*H*), 2.39 (s, 1H, B–*H*), 0.88 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 64.9 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 1.9 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 2B), −8.3 (d, 2B), −8.8 (d, 2B), −9.6 (d, 2B) ppm.

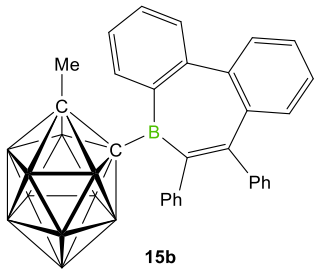
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 155.8 (s, 1C, *C*13$_{Alkenyl}$), 145.5 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 144.4 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 144.3 (s,1C, *C*6$_{Aryl}$), 140.8 (s, 1C, *C*14$_{Alkenyl}$–B), 140.1 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 137.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 132.1 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 131.7 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 131.2 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 130.5 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 129.5 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.0 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 128.8 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 128.7 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 128.0 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 127.1 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 126.9 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 77.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 74.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 24.3 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **15a**: *m/z* = 422.3209; gef.: *m/z* = 422.3204.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{29}H_{31}B_{11}$: C 65.40, H 6.44; gef.: C 65.25, H 6.48.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3051 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1581 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1442 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.1.2 DARSTELLUNG VON 15B



15b

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Tolan (84 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 146 mg (0.29 mmol, 62%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.49 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.38 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*/C8$_{Aryl}$–*H*), 7.25 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C$_{Phenyl}$–*H*), 7.23 (dt 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.14 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.10 (m, 2H, C11$_{Aryl}$–*H*/C$_{Phenyl}$–*H*), 6.90 (m, 8H, C9+10$_{Aryl}$–*H*/C$_{Phenyl}$–*H*), 6.80 (m, 2H, C$_{Phenyl}$–*H*), 3.19 (s, 1H, B–*H*), 2.85 (s, 1H, B–*H*), 2.82 (s, 2H, B–*H*), 2.60 (s, 1H, B–*H*), 2.41 (s, 1H, B–*H*), 2.39 (s, 1H, B–*H*), 2.33 (s, 2H, B–*H*), 2.04 (s, 1H, B–*H*), 1.17 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 73.8 (s, 1B, B_{Ring}), 3.1 (d, 1B, *B*12), −4.8 (d, 1B, *B*7), −7.1 (d, 2B), −7.4 (d, 2B), −8.2 (d, 2B), −9.3 (d, 2B) ppm.

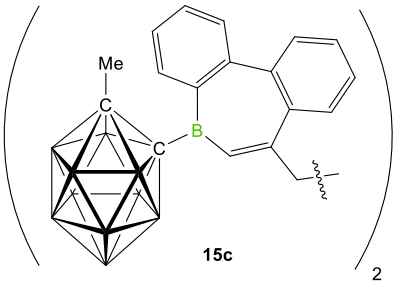
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 150.5 (s, 1C, *C*14$_{Alkenyl}$–B), 148.5 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 141.2 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 140.9 (s,1C, *C*1$_{Phenyl}$), 140.0 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 137.9 (s, 1C, *C*13$_{Alkenyl}$), 137.1 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 131.3 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 131.2 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 130.8 (s, 2C, *C*$_{Phenyl}$), 130.3 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.3 (s, 2C, *C*$_{Phenyl}$), 129.4 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.4 (s, 2C, *C*$_{Phenyl}$), 128.4 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 127.9 (s, 2C, *C*$_{Phenyl}$), 127.6 (s, 1C, *C*9+10$_{Aryl}$/*C*$_{Phenyl}$), 127.5 (s, 1C, *C*9+10$_{Aryl}$/*C*$_{Phenyl}$), 127.1 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 127.0 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.3 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 78.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 73.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.0 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **15b**: *m/z* = 498.3522; gef.: *m/z* = 498.3511.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{27}B_{11}$: C 69.88, H 6.27; gef.: C 69.84, H 6.44.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3053 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2555 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1584 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.1.2 DARSTELLUNG VON 15C



9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem 1,5-Hexadiin (19 mg, 0.24 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und dadurch ein schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 mg (0.08 mmol, 33%) eines schwach gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.73-7.30 (m, 16H, C_{Aryl}–*H*), 6.05 (s, 2H, C14$_{Alkenyl}$–*H*), 3.26 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, C*H*H), 2.45 (m, 2H, C*H*H), 2.43 (s, 2H, B–*H*), 2.26 (s, 6H, B–*H*), 2.21 (s, 2H, B–*H*), 2.06 (s, 2H, B–*H*), 1.07 (s, 6H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 65.7 (s, 2B, B_{Ring}), 0.8 (d, 1B, *B*12), −5.5 (d, 1B, *B*7), −8.5 (d, 4B), −10.3 (d, 4B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 153.3 (s, 2C, *C*1$_{Aryl}$–B), 144.1 (s, 2C, C_{Aryl}), 140.0 (s, 2C, *C*14$_{Alkenyl}$–B), 136.5 (s, 2C, *C*13$_{Alkenyl}$), 132.8 (s, 2C, C_{Aryl}), 131.4 (s, 2C, C_{Aryl}), 130.0 (s, 2C, C_{Aryl}), 129.5 (s, 2C, C_{Aryl}), 128.5 (s, 2C, C_{Aryl}), 127.7 (s, 2C, C_{Aryl}), 127.5 (s, 2C, C_{Aryl}), 126.7 (s, 2C, C_{Aryl}), 126.4 (s, 2C, C_{Aryl}), 76.7 (s, 2C, $C_{Cluster}$–CH$_3$), 74.0 (s, 2C, $C_{Cluster}$–B), 39.0 (s, 2C, *C*H$_2$), 24.7 (s, 2C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **15c**: *m/z* = 718.5948; gef.: *m/z* = 718.5929.

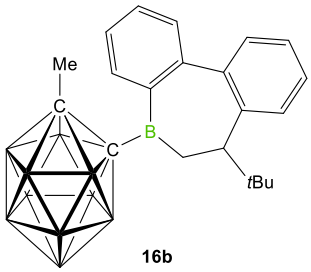
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{36}H_{48}B_{22}$: C 60.17, H 6.73; gef.: C 59.88, H 6.66.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3057 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2574 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1587 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1443 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

Anmerkung: Bei dem Produkt handelt es sich um ein Diastereomerengemisch im Verhältnis von ca. 70:30. Es wurden insbesondere im ^{13}C-NMR-Spektrum lediglich die Signale des Hauptisomers angegeben. Im ^{1}H-NMR-Spektrum überlappen die Resonanzen im aromatischen Bereich, weshalb hier keine genaue Zuordnung möglich war.

5.3.6.2 Insertionen von Alkenen

5.3.6.2.1 Darstellung von 16b



16b

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem Neohexen (198 mg, 2.35 mmol) versetzt und 16 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein weißgelber Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48 mg (0.12 mmol, 25%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.46 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, C2+11$_{Aryl}$–*H*), 7.21 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.18 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{2}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.03 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 6.98 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.95 (m, 2H, C8+9$_{Aryl}$–*H*), 3.18 (s, 1H, B12–*H*), 3.03 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 12.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.9 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.91 (s, 2H, B7–*H*/B–*H*), 2.88 (s, 1H, B–*H*), 2.60 (s, 2H, B–*H*), 2.53 (s, 1H, B–*H*), 2.50 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 12.7 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 18.6 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 2.33 (s, 2H, B–*H*), 2.20 (s, 1H, B–*H*), 1.84 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 18.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.9 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 0.92 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), 0.79 (s,3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 79.9 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.0 (d, 1B, *B*12), −4.9 (d, 1B, *B*7), −7.1 (d, 2B), −7.9 (d, 2B), −8.8 (d, 2B), −10.0 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.0 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 144.1 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 141.7 (s,1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 141.1 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 131.9 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.8 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 129.6 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 128.5 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 127.5 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.6 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 126.2 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 126.0 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 76.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 48.2 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 45.0 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 33.0 (s, 1C, *C*(CH$_3$), 29.1 (s, 3C, C(*C*H$_3$)$_3$), 23.3 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

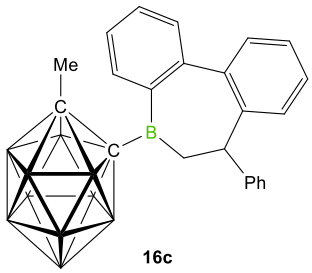
HRMS (LIFDI): ber. für **16b**: *m/z* = 404.3678; gef.: *m/z* = 404.3671.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{21}H_{33}B_{11}$: C 62.37, H 8.23; gef.: C 62.73, H 8.19.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 2958 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2578 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1589 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1468 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Das C13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff ist ein Chiralitätszentrum. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt beide Enantiomere in der Elementarzelle, weshalb von einem racemischen Gemisch ausgegangen wird, welches im NMR nicht unterschieden werden kann. Dies gilt für die Kapitel 5.3.6.2.1 bis 5.3.6.2.8.

5.3.6.2.2 Darstellung von 16c



16c

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem Styrol (245 mg, 2.35 mmol) versetzt und 16 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 mg (0.23 mmol, 49%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.51 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.26 (m, 2H, C4+11$_{Aryl}$–*H*), 7.16 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$–*H*), 7.10 (m, 2H, C3+10$_{Aryl}$–*H*), 7.04 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 6.99 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.92 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 6.82 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C4$_{Phenyl}$–*H*), 6.71 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 4.35 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 13.0 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.0 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 3.20 (s, 1H, B7–*H*), 2.94 (s, 2H, B12–*H*/B–*H*), 2.91 (s, 1H, B–*H*), 2.83 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 13.0 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 18.9 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.58 (s, 2H, B–*H*), 2.55 (s, 2H, B–*H*), 2.35 (s, 2H, B–*H*), 2.26 (s, 2H, B–*H*), 1.72 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 18.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.0 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 0.84 (s,3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 79.2 (s, 1B, B_{Ring}), 2.0 (d, 1B, *B*12), −4.8 (d, 1B, *B*7), −7.1 (d, 2B), −7.9 (d, 2B), −9.0 (d, 2B), −10.1 (d, 2B) ppm.

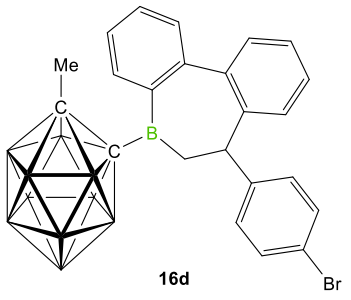
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.7 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 144.4 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 142.5 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 141.3 (s,1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 139.5 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 132.0 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.4 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.8 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 129.1 (s, 2C, *C*2/6$_{Phenyl}$), 128.7 (s, 2C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 128.1 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 127.1 (s, 1C, *C*5/8$_{Aryl}$), 127.0 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 126.6 (s, 1C, *C*5/8$_{Aryl}$), 126.2 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 76.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 75.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 47.0 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 43.7 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 24.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **16c**: *m/z* = 424.3365; gef.: *m/z* = 424.3360.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{29}B_{11}$: C 65.09, H 6.89; gef.: C 65.11, H 6.88.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3057 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2579 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1590 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1423 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.2.3 Darstellung von 16d



16d

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem 4-Bromstyrol (430 mg, 2.35 mmol) versetzt und 72 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein blassgelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (15 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 187 mg (0.37 mmol, 79%) eines schwach gelblichen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.50 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.29 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.25 (m, 2H, C4+5$_{Aryl}$–*H*), 7.10 (m, 1H, C3$_{Aryl}$–*H*), 6.97 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 6.92 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.85 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.64 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 6.53 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 4.16 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 13.0 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 3.19 (s, 1H, B12–*H*), 2.93 (s, 2H, B7–*H*/B–*H*), 2.90 (s, 1H, B–*H*), 2.66 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 12.9 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 18.2 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.57 (s, 2H, B–*H*), 2.52 (s, 1H, B–*H*), 2.34 (s, 2H, B–*H*), 2.20 (s, 1H, B–*H*), 1.59 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 18.2 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 0.81 (s,3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 79.6 (s, 1B, B_{Ring}), 2.1 (d, 1B, *B*12), −4.7 (d, 1B, *B*7), −7.1 (d, 2B), −7.8 (d, 2B), −9.0 (d, 2B), −10.2 (d, 2B) ppm.

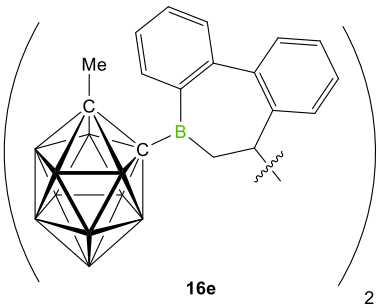
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.0 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 144.2 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 141.4 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 141.2 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 139.5 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 132.1 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 131.8 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 130.8 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.8 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.2 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 127.3 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 126.3 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 126.3 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 121.0 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$–Br), 76.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 74.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 46.7 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 43.1 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 24.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **16d**: *m/z* = 502.2471; gef.: *m/z* = 502.2446.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{28}B_{11}Br$: C 54.89, H 5.61; gef.: C 57.27, H 5.46.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1592 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1483 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.2.4 Darstellung von 16e



16e$_2$

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-bora-fluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem 1,3-Butadien (130 mg, 2.35 mmol, 15% (wt) in *n*-Hexan), gelöst in 2 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt Es bildet sich eine gelbliche Suspension. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und der Überstand abgetrennt. Der Feststoff wurde mit Toluol (5 × 5 mL) und mit *n*-Hexan (5x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch Fällung, Umkristallisation oder Ähnliches war nicht erfolgreich.

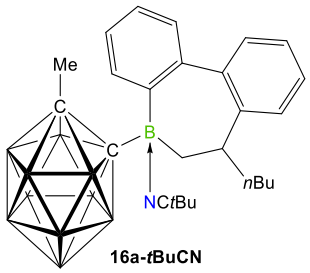
Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 78.6 (s, 2B, B_{Ring}) ppm.

HRMS (LIFDI): berechnet für **16e**: *m/z* = 694.5948; gefunden: *m/z* = 694.5927.

Anmerkung: Unabhängig von den Reaktionsbedingungen (Tiefe Reaktionstemperatur, starke Verdünnung, ein Überschuss an Borol bzw. 1,3-Butadien wurde immer ein Gemisch aus Dimer, Monomer und weiteren unbekannten Spezies erhalten. Das Dimer bildete dem ^{11}B-NMR nach zu urteilen stets das Hauptprodukt, konnte jedoch nicht von den Verunreinigungen abgetrennt werden. In ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR verhinderten die vielen Verunreinigungen und Überlagerungen der Resonanzen eine genaue Zuordnung.

5.3.6.2.6 DARSTELLUNG VON 16A-*T*BUCN



16a-*t*BuCN

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (300 mg, 0.94 mmol) wurde in 5 mL Toluol gelöst und mit getrocknetem 1-Hexen (395 mg, 4.70 mmol) versetzt und 16 Stunden bei RT gerührt. Die vollständige Insertion wurde mittels ^{11}B-NMR-Spektroskopie verfolgt (^{11}B-NMR: 77.8 ppm). Anschließend wurde die Reaktionslösung mit *tert*-Butylnitril (138 mg, 0.94 mmol) versetzt und auf die Hälfte eingeengt. Das entstandene Addukt wurde durch Zugabe von 10 mL *n*-Pentan ausgefällt, der farblose Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 261 mg (0.54 mmol, 57%) eines farblosen, nadeligen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.65 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.26 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.22 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.19 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*),7.14 (m, 3H, C8+9+10$_{Aryl}$–*H*), 7.06 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 3.11(s, 1H, B12–*H*), 2.93 (s, 1H, B7–*H*), 2.85 (s, 1H, B–*H*), 2.82 (s, 1H, B–*H*), 2.81 (m, 1H, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.67 (s, 1H, B–*H*), 2.45 (s, 2H, B–*H*), 2.40 (s, 3H, B–*H*), 1.75 (m, 1H, C1$_{Alkyl}$–*H*), 1.53 (m, 1H, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 1.50 (m, 1H, C1$_{Alkyl}$–*H*), 1.43 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 16.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 2.3 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 1.23 (m, 2H, C3$_{Alkyl}$–*H*), 1.16 (m, 1H, C2$_{Alkyl}$–*H*), 1.01 (m, 1H, C2$_{Alkyl}$–*H*), 0.98 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.80 (t, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, C4$_{Alkyl}$–*H*), 0.67 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 32.6 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 0.0 (d, 1B, *B*12), −4.7 (d, 1B, *B*7), −8.5 (d, 2B), −8.7 (d, 4B), −9.8 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 146.0 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 145.3 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 143.2 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 141.3 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 133.0 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 131.0 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 130.8 (s, 1C, *C*8/10/11$_{Aryl}$), 129.5 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 128.0 (s, 1C, *C*8/10/11$_{Aryl}$), 126.4 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 126.1 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 123.3 (s, 1C, *C*8/10/11$_{Aryl}$), 121.9 (s, 1C, *C*N), 78.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 76.0 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 43.6 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 39.0 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 34.5 (s, 1C, C1$_{Alkyl}$), 30.9 (s, 1C, C2$_{Alkyl}$), 28.3 (s, 1C, *C*(CH$_3$)$_3$), 26.8 (s, 3C, C(*C*H$_3$)$_3$), 24.2 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 23.5 (s, 1C, C3$_{Alkyl}$), 14.4 (s, 1C, C4$_{Alkyl}$) ppm.

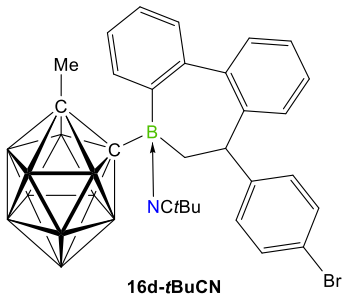
HRMS (LIFDI): ber. für [**16a-*t*BuCN**−*t*BuCN **≡ 16a**]: *m/z* = 404.3678; gef.: *m/z* = 404.3669.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{42}B_{11}N$: C 64.05, H 8.68, N 2.87; gef.: C 64.33, H 8.62, N 2.87.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3053 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2926 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2557 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 2319 cm^{-1} (*C*≡*N*, m), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1440 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Bei dem Produkt handelt es sich, wie in Kap. 5.3.4 für die Addukte ***13-Benzo*** *bis* ***[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$*** *beschrieben, um ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem Insertionsprodukt* ***16a*** *und seinem Addukt* ***16a-tBuCN****.*

5.3.6.2.5 Darstellung von 16d-*t*BuCN



16d-*t*BuCN

Insertionsprodukt **16d** (100 mg, 0.20 mmol) wurde in 4 mL Toluol gelöst und unter Rühren mit *tert*-Butylnitril (17 mg, 0.20 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt, wodurch eine leichte Trübung der Reaktionslösung zu beobachten war. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan konnte ein farbloser Feststoff ausgefällt werden, welcher anschließend mit *n*-Hexan (5 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 103 mg (0.18 mmol, 88%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.72 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.38 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.32 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.31 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.26 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.22 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.04 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.96 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.84 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 6.61 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 4.26 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.0 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 3.15 (s, 1H, B12–*H*), 2,98 (s, 1H, B7–*H*), 2.87 (s, 2H, B–*H*), 2.70 (s, 1H, B–*H*), 2.48 (s, 4H, B–*H*), 2.37 (s, 1H, B–*H*), 2.04 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 16.0 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 1.61 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 16.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 1.10 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.52 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 21.5 (s, 1B, B_{Ring}), −0.3 (d, 1B, *B*12), −4.4 (d, 1B, *B*7), −7.9 (d, 2B), −8.8 (d, 4B), −9.8 (d, 2B) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.8 (s, 1C, $C12_{Aryl}$), 145.3 (s, 1C, $C6_{Aryl}$), 144.4 (s, 1C, $C1_{Phenyl}$), 143.0 (s, 1C, $C1_{Aryl}$–B), 140.7 (s, 1C, $C7_{Aryl}$), 133.9 (s, 1C, $C2_{Aryl}$), 131.7 (s, 2C, $C3{+}5_{Phenyl}$), 131.7 (s, 1C, $C5_{Aryl}$), 131.2 (s, 2C, $C2{+}6_{Phenyl}$), 130.8 (s, 1C, $C8_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, $C4_{Aryl}$), 127.8 (s, 1C, $C10_{Aryl}$), 126.8 (s, 1C, $C9_{Aryl}$), 126.3 (s, 1C, $C3_{Aryl}$), 125.1 (s, 1C, $C11_{Aryl}$), 121.6 (s, 1C, *C*N), 120.6 ($C12_{Aryl}$), 79.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 75.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 44.7 (s. 1C, $C13_{Alkyl}$), 40.9 (s, 1C, $C14_{Alkyl}$–B), 28.4 (s, 1C, $C(CH_3)_3$), 26.3 (s, 3C, $C(CH_3)_3$), 24.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

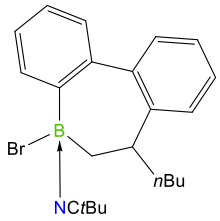
HRMS (LIFDI): ber. für für [**16d-*t*BuCN**–*t*BuCN ≡ **16d**]: *m/z* = 502.2471; gef.: *m/z* = 502.2465.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{37}B_{11}NBr$: C 57.35, H 6.36, N 2.39; gef.: C 57.66, H 6.40, N 2.30.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3053 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2973 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2572 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 2323 cm^{-1} (*C*≡*N*, m), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1440 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

*Anmerkung: Bei dem Produkt handelt es sich, wie in Kap. 5.3.4 für die Addukte **13-Benzo** bis **[13]$_2$-Te$_2$Ph$_2$** beschrieben, um ein reversibles Gleichgewicht in Lösung zwischen dem Insertionsprodukt **16d** und seinem Addukt **16d-tBuCN**.*

5.3.6.2.7 Darstellung von 17a-*t*BuCN



17a-*t*BuCN

9-Brom-9-borafluoren (**11-Br**) (400 mg, 1.65 mmol) wurde in 10 mL Benzol gelöst, mit 1-Hexen (858 mg, 10.2 mmol) versetzt und für vier Tage bei 80 °C gerührt. Die vollständige Insertion wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch beobachtet (^{11}B-NMR: 74.1 ppm). Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylnitril (138 mg, 1.65 mmol) versetzt und anschließend auf die Hälfte eingeengt. Das entstandene Addukt wurde mit 10 mL *n*-Pentan ausgefällt, der farblose Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 383 mg (0.93 mmol, 57%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.60 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 5.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.2 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.41 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.2 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.33 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 3.4 Hz, C3/4$_{Aryl}$–*H*), 7.25 (m, 2H, C9/10$_{Aryl}$–*H*), 7.09 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.03 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 2.88 (m, 1H, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.29 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 15.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 4.7 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 1.77 (m, 1H, C1$_{Alkyl}$–*H*), 1.57 (m, 1H, C1$_{Alkyl}$–*H*), 1.55 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 15.4 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 12.7 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 1.18 (m, 2H, C3$_{Alkyl}$–*H*), 1.13 (m, 2H, C2$_{Alkyl}$–*H*), 0.77 (t, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, C4$_{Alkyl}$–*H*), 0.34 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 8.4 (s, 1B, *B*$_{Ring}$) ppm.

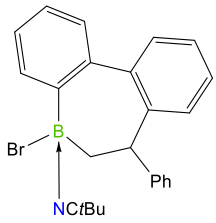
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.2 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 144.6 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 144.3 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 142.3 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 134.8 (s, 1C, C2$_{Aryl}$), 129.9 (s, 1C, *C*9+10$_{Aryl}$), 129.4 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 128.8 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 127.6 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 127.2 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 126.0 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 124.8 (s, 1C, *C*9+10$_{Aryl}$), 120.6 (s, 1C, *C*N), 44.0 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 40.5 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 35.2 (s, 1C, *C*1$_{Alkyl}$), 30.3 (s, 1C, *C*2$_{Alkyl}$), 28.1 (s, 1C, *C*(CH$_3$)$_3$), 26.3 (s, 3C, C(*C*H$_3$)$_3$), 23.5 (s, 1C, *C*3$_{Alkyl}$), 14.3 (s, 1C, *C*4$_{Alkyl}$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{29}BBrN$: C 67.34, H 7.13, N 3.41; gef.: C 67.27, H 7.07, N 3.09.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3053 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2922 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2316 cm^{-1} (*C*≡*N*, m), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1431 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.2.8 Darstellung von 17B-*t*BuCN



17b-*t*BuCN

9-Brom-9-borafluoren (**11-Br**) (400 mg, 1.65 mmol) wurde in 10 mL Benzol gelöst, mit Styrol (1.60 g, 15.4 mmol) versetzt und für drei Wochen bei 80 °C gerührt. Die vollständige Insertion wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt (^{11}B-NMR: 73.8 ppm). Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylnitril (138 mg, 1.65 mmol) versetzt und anschließend auf die Hälfte eingeengt. Das entstandene Addukt wurde durch Zugabe von 10 mL *n*-Pentan ausgefällt, der farblose Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 451 mg (1.05 mmol, 64%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.67 (m, 1H, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.50 (m, 1H, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.38 (m, 2H, C3+4$_{Aryl}$–*H*), 7.27 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.19 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 7.14 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.08 (m, 1H, C4$_{Phenyl}$–*H*), 6.94 (t, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.87 (m, 1H, C11$_{Aryl}$–*H*), 6.83 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 4.40 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 13.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 4.4 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 2.43 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 14.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 4.6 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 2.31 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 14.7 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 13.2 Hz, C14$_{Alkyl}$–*H*H), 0.28 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 8.8 (s, 1B, *B*$_{Ring}$) ppm.

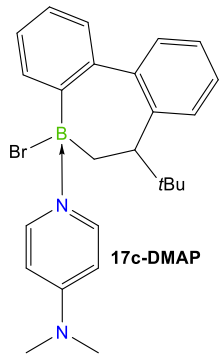
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 146.0 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 145.0 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 144.2 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 143.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 142.1 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 135.0 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.5 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 129.3 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 128.98 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.96 (s, 1C, *C*3/4$_{Aryl}$), 128.4 (s, 1C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 127.8 (s, 1C, *C*3/4$_{Aryl}$), 127.6 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 127.1 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.3 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 126.1 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 120.2 (s, 1C, *C*N), 46.6 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 40.5 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 28.2 (s, 1C, *C*(CH$_3$)$_3$), 26.1 (s, 3C, C(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **17b-*t*BuCN**: *m/z* = 429.1263; gef.: *m/z* = 429.1253; ber. für [**17b-*t*BuCN** –Br–*t*BuCN]: *m/z* = 267.1345; gef.: *m/z* = 267.1335.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{25}H_{25}BBrN$: C 69.80, H 5.86, N 3.26; gef.: C 69.09, H 7.65, N 2.75.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3046 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2915 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2318 cm^{-1} (*C*≡*N*, m), 1595 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.6.2.9 Darstellung von 17c-DMAP



9-Brom-9-borafluoren (**11-Br**) (400 mg, 1.65 mmol) wurde in 10 mL Benzol gelöst, mit 3,3-Dimethylbut-1-en (1.75 g, 20.8 mmol) versetzt und für drei Wochen bei 80 °C gerührt. Die vollständige Insertion wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt (^{11}B-NMR: 74.1 ppm). Die Reaktionslösung wurde mit 4-Dimethylaminopyridin (138 mg, 1.65 mmol) versetzt und anschließend auf die Hälfte eingeengt. Das entstandene Addukt wurde mit 10 mL *n*-Pentan ausgefällt, der farblose Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 244 mg (0.54 mmol, 33%) eines farblosen, pulvrigen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.20 (m, 1H, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.59 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 6.5 Hz, C2/6$_{DMAP}$–*H*), 7.49 (s, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.35 (m, 2H, C3/4$_{Aryl}$–*H*), 7.17 (m, 1H, C5$_{Aryl}$–*H*), 6.96 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.79 (t, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.69 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 6.11 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C3/5$_{DMAP}$–*H*), 2.96 (s, 6H, N(C*H*$_3$)$_3$), 2.58 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 12.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 5.6 Hz, C13$_{Alkyl}$–*H*), 1.89 (m, 2H, C14$_{Alkyl}$–*H*$_2$), 1.11 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 8.4 (s, 1B, *B*$_{Ring}$) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 155.0 (s, 1C, *C*4$_{DMAP}$), 146.9 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 144.6 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 144.3 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 143.7 (s, 2C, *C*2+6$_{DMAP}$), 143.4 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 134.2 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 127.8 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 127.2 (s, C, *C*3/4$_{Aryl}$), 126.4 (s, 1C, *C*3/4$_{Aryl}$), 125.8 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.7 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 124.9 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 105.4 (s, 2C, *C*3+5$_{DMAP}$), 50.6 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$), 39.4 (s, 2C, N(*C*H$_3$)$_2$), 31.7 (s, 1C, *C*14$_{Alkyl}$–B), 29.4 (s, 1C, *C*(CH$_3$)$_3$), 26.1 (s, 3C, C(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

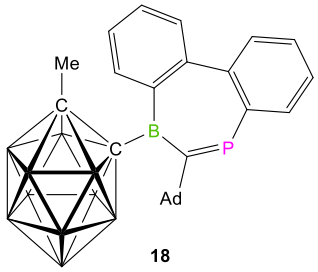
HRMS (LIFDI): ber. für [**17c-DMAP**–Br]: *m/z* = 369.2502; gef.: *m/z* = 369.2484.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{25}H_{30}BBrN_2$: C 66.84, H 6.73, N 6.24; gef.: C 68.21, H 7.00, N 5.79.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3048 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2930 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 1631 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1561 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Bei dem Produkt handelt es sich um ein Diastereomerengemisch (ca. 80:20), verursacht durch das chirale Boratom. Die angegebenen Signale sind alle dem Hauptisomer zugehörig.

5.3.6.3 Darstellung von 18



18

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Adamantylphosphaalkin (84 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und 30 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (0.23 mmol, 48%) eines gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.60 (m, 1H, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.33 (m, 1H, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.19 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.14 (m, 1H, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (d, 2H, C3+4$_{Aryl}$–*H*), 6.95 (m, 2H, C9+10$_{Aryl}$–*H*), 3.19 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 2H, B–*H*), 2.81 (s, 1H, B–*H*), 2.74 (s, 1H, B–*H*), 2.67 (s, 1H, B–*H*), 2.35 (s, 1H, B–*H*), 2.28 (s, 1H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 2.25 (s, 2H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 2.22 (s, 2H, B–*H*), 2.03 (s, 2H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 2.00 (s, 1H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 1.86 (s, 3H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 1.62 (s, 1H, B–*H*), 1.56 (m, 6H, C*H*$_2$/C*H*$_{Adamantyl}$), 1.08 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 73.2 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 3.3 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −7.7 (d, 4B), −8.3 (d, 2B), −9.4 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 148.8 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 143.2 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 138.5 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 137.8 (d, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 136.5 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$–P), 130.7 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 129.8 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 128.2 (s, 1C, *C*3/4$_{Aryl}$), 128.1 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 127.1 (s, 1C, B–*C*13$_{Alkenyl}$–P), 127.0 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.4 (s, 1C, *C*3/4$_{Aryl}$), 123.3 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 78.2 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 74.0 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 48.1 (d, 1C, $^{3}J_{CP}$ = 16.5 Hz, *C*1$_{Adamantyl}$), 46.9 (d, 3C, $^{4}J_{CP}$ = 15.0 Hz, *C*2$_{Adamantyl}$), 36.5 (s, 3C, *C*4$_{Adamantyl}$), 29.7 (d, 3C, $^{5}J_{CP}$ = 1.5 Hz, *C*3$_{Adamantyl}$), 25.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

^{31}P-NMR (203 MHz, C_6D_6): δ = 205.3 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **18**: *m/z* = 498.3651; gef.: *m/z* = 498.3632.

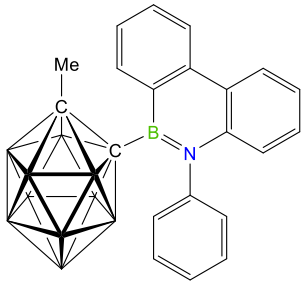
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{36}B_{11}P$: C 62.65, H 7.28; gef.: C 63.62, H 7.56.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3051 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2913 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, s), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1425 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.7 Insertionen mit Stickstoff als nucleophiles Zentrum

5.3.7.1 Synthese von Carboranyl-substituierten Azaborininen

5.3.7.1.1 Darstellung von 19a



19a

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus Phenylazid (56 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol bei Raumtemperatur versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbliche Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 119 mg (0.29 mmol, 62%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsames Eindampfen dieser Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.55 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.23 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 8.20 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.43 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.33 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (s, 1H, C$_{Phenyl}$–*H*), 7.05 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.95 (s, 1H, C$_{Phenyl}$–*H*), 6.94 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.79 (s, 1H, C$_{Phenyl}$–*H*), 6.68 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 6.60 (s, 1H, C$_{Phenyl}$–*H*), 3.46 (s, 1H, B–*H*), 3.37 (s, 1H, B–*H*), 3.21 (s, 2H, B–*H*), 2.95 (s, 2H, B–*H*), 2.75 (s, 1H, B–*H*), 2.55 (s, 1H, B–*H*), 2.43 (s, 1H, B–*H*), 2.25 (s, 1H, B–*H*), 1.18 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 32.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.4 (d, 1B, *B*12), −5.1 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 6B), −8.9 (d, 2B) ppm.

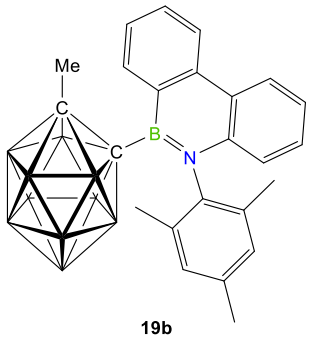
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 143.2 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 141.9 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 140.1 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.8 (s, 2C, *C*1$_{Aryl}$–B/*C*2$_{Aryl}$), 131.8 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 131.7 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 131.0 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 129.1 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 128.9 (s, 1C, *C*$_{Phenyl}$), 127.9 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 123.9 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 123.6 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 122.7 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 120.7 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 78.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 71.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.3 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19a**: *m/z* = 411.3161; gef.: *m/z* = 411.3148.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{21}H_{26}B_{11}N$: C 61.32, H 6.37, N 3.41; gef.: C 61.32, H 6.61, N 2.95.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3061 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2557 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1595 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1481 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1438 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.2 Darstellung von 19b



19b

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (2,4,6-Trimethylphenyl)azid (76 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine schwach lilafarbene Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 157 mg (0.35 mmol, 74%) eines farblosen, nadeligen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.30 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.23 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.18 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.42 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.27 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.06 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.97 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.74 (s, 2H, C3/5$_{Mesityl}$–*H*), 6.71 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 3.42 (s, 2H, B–*H*), 3.21 (s, 2H, B–*H*), 2.92 (s, 2H, B–*H*), 2.75 (s, 2H, B–*H*), 2.47 (s, 2H, B–*H*), 2.12 (s, 3H, C4$_{Mesityl}$–C*H*$_3$), 1.70 (d, 6H, C2+6$_{Mesityl}$–C*H*$_3$), 1.14 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 34.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.1 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 4B), −8.4 (d, 2B), −9.7 (d, 2B) ppm.

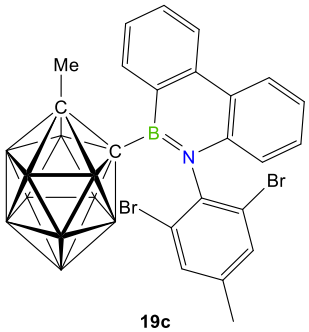
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 139.7 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 139.5 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 138.8 (s, 1C, *C*1$_{Mesityl}$), 138.2 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 137.7 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 137.5 (s, 2C, *C*2+6$_{Mesityl}$), 131.8 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.6 (s, 1C, *C*3/5$_{Mesityl}$), 129.4 (s, 1C, *C*3/5$_{Mesityl}$), 128.7 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 128.5 (s, 1C, *C*4$_{Mesityl}$), 125.3 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.3 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 124.2 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 123.6 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 122.6 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 118.6 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 79.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.2 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 21.0 (s, 1C, C4$_{Mesityl}$–*C*H$_3$), 19.2 (s, 2C, C2+6$_{Mesityl}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19b**: *m/z* = 453.3631; gef.: *m/z* = 453.3621.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{24}H_{32}B_{11}N$: C 63.57, H 7.11, N 3.09; gef.: C 63.07, H 6.83, N 2.95.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3065 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2565 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1598 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1479 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.3 Darstellung von 19c



19c

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (2,6-Dibrom-4-methylphenyl)azid (137 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine Suspension mit farblosen Feststoff. Diese wurde im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und mit 3 mL *n*-Hexan versetzt. Der Überstand wurde abgetrennt, der ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 255 mg (0.44 mmol, 93%) eines farblosen Feststoffes.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.34 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.19 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.13 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.41 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.26 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.03 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.00 (s, 2H, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 6.68 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 3.48 (s, 2H, B–*H*), 3.24 (s, 2H, B–*H*), 2.99 (s, 1H, B–*H*), 2.76 (s, 1H, B–*H*), 2.62 (s, 1H, B–*H*), 2.54 (s, 2H, B–*H*), 2.47 (s, 1H, B–*H*), 1.66 (s, 3H, C4$_{Phenyl}$–C*H*$_3$), 1.38 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 35.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.5 (d, 1B, *B*12), −4.8 (d, 1B, *B*7), −7.0 (d, 2B), −7.9 (d, 4B), −9.4 (d, 2B) ppm.

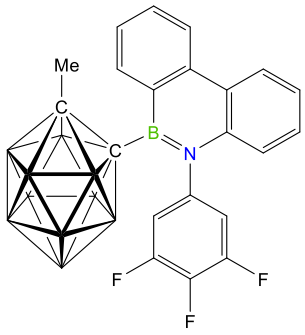
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 142.3 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 139.8 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.6 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 138.2 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 137.7 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 133.9 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 133.3 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 132.2 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.1 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 128.6 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.3 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.3 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 124.4 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 124.0 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 122.6 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 118.5 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 80.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 74.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.3 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 20.2 (s, 1C, C4$_{Phenyl}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19c**: *m/z* = 583.1508; gef.: *m/z* = 583.1497.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{26}B_{11}NBr_2$: C 45.31, H 4.49, N 2.40; gef.: C 45.74, H 4.66, N 2.63.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2563 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1600 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1486 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1439 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.4 Darstellung von 19d



19d

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (3,4,5-Trifluor-phenyl)azid (81 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbliche Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein gelblicher Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 98 mg (0.21 mmol, 45%) eines gelblichen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsames Eindampfen dieser Lösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.55 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.19 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 8.18 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.43 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.29 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.11 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.06 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.34 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 6.12 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 6.06 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 3.34 (s, 1H, B–*H*), 3.27 (s, 1H, B–*H*), 3.19 (s, 2H, B–*H*), 2.91 (s, 2H, B–*H*), 2.74 (s, 1H, B–*H*), 2.50 (s, 1H, B–*H*), 2.25 (s, 1H, B–*H*), 2.20 (s, 1H, B–*H*), 1.00 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 33.0 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.7 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −7.3 (d, 6B), −9.0 (d, 2B) ppm.

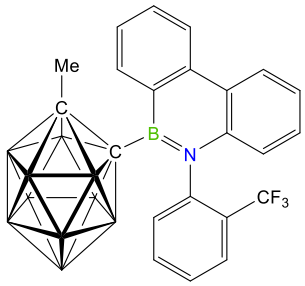
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 152.9 (d, 1C, $^2J_{CF}$ = 76.2 Hz, *C*3/5$_{Phenyl}$), 150.9 (d, 1C, $^2J_{CF}$ = 76.2 Hz, *C*3/5$_{Phenyl}$), 140.9 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 139.9 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.9 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 138.3 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 132.2 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 129.7 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 128.5 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 128.2 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.0 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.1 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 124.2 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 124.1 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 122.7 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 119.9 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 117.2 (d, 1C, $^2J_{CF}$ = 17.5 Hz, *C*2/6$_{Phenyl}$), 115.7 (d, 1C, $^2J_{CF}$ = 17.5 Hz, *C*2/6$_{Phenyl}$), 78.4 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 74.6 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 25.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, C_6D_6): δ = −131.5 (m, 1F, C3/5$_{Phenyl}$–*F*), −132.8 (m, 1F, C3/5$_{Phenyl}$–*F*), −157.9 (tm, 1F, $^2J_{CF}$ = 21.1 Hz, C4$_{Phenyl}$–*F*) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19d**: *m/z* = 465.2879; gef.: *m/z* = 465.2866.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2930 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, w), 2543 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1621 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1522 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1445 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.5 Darstellung von 19e



19e

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (*ortho*-CF_3-Phenyl)azid (88 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbliche Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 182 mg (0.28 mmol, 81%) eines gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsames Eindampfen dieser Lösung erhalten.

$^1H\{^{11}B\}$-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.87 (s, 1H, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.48 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.0 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.43 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.87 (m, 1H, C2$_{Phenyl}$–*H*), 7.85 (m, 2H, C3+4$_{Phenyl}$–*H*), 7.81 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.75 (m, 1H, C5$_{Phenyl}$–*H*), 7.59 (dm, 1H, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.34 (m, 2H, C9+10$_{Aryl}$–*H*), 6.83 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 3.19 (s, 1H, B–*H*), 2.71 (s, 1H, B–*H*), 2.59 (s, 1H, B–*H*), 2.37 (s, 2H, B–*H*), 2.13 (s, 1H, B–*H*), 2.11 (s, 1H, B–*H*), 2.03 (s, 2H, B–*H*), 1,97 (s, 1H, B–*H*), 1.49 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = 36.7 (s, 1B, B_{Ring}), 2.4 (d, 1B, *B*12), −4.7 (d, 1B, *B*7), −7.3 (d, 2B), −8.2 (d, 4B), −9.1 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 141.1 (s, 1C, $C12_{Aryl}$), 139.4 (s, 1C, $C6_{Aryl}$), 138.9 (s, 1C, $C6_{Phenyl}$), 137.0 (s, 2C, $C2_{Aryl}$/$C3/4_{Phenyl}$), 132.2 (s, 1C, $C4_{Aryl}$), 131.8 (s, 1C, $C2_{Phenyl}$), 131.0 (s, 1C, $C1_{Aryl}$–B), 130.3 (q, 1C, $^2J_{CF}$ = 28.0 Hz, $C2_{Phenyl}$–CF_3), 130.0 (s, 1C, $C5_{Phenyl}$), 129.0 (s, 1C, $C9/10_{Aryl}$), 128.3 (s, 1C, $C3/4_{Phenyl}$), 125.6 (s, 1C, $C3_{Aryl}$), 124.4 (s, 2C, $C7+8_{Aryl}$), 123.7 (s, 1C, $C9/10_{Aryl}$), 123.1 (s, 1C, $C5_{Aryl}$), 118.3 (s, 1C, $C11_{Aryl}$), 79.4 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 74.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 25.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

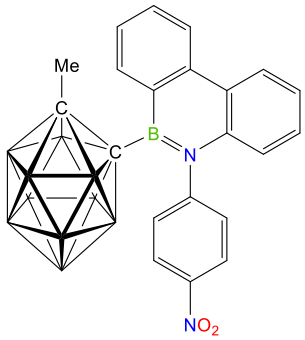
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = −60.0 (s) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19e**: *m/z* = 479.3035; gef.: *m/z* = 479.3020.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{25}B_{11}NF_3$: C 55.12, H 5.26, N 2.92; gef.: C 55.86, H 5.09, N 3.24.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3061 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2932 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1599 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1487 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1439 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.6 Darstellung von 19f



19f

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (*para*-Nitrophenyl)azid (77 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde eine braune Lösung erhalten. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt und der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 167 mg (0.37 mmol, 78%) eines farbloser Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.27 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.0 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.55 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 8.54 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.48 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 7.84 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.65 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.52 (s, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 7.40 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.31 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.62 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.7 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.0 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 3.14 (s, 1H, B–*H*), 3.01 (s, 1H, B–*H*), 2.51 (s, 1H, B–*H*), 2.47 (s, 1H, B–*H*), 2.24 (s, 1H, B–*H*), 2.15 (s, 1H, B–*H*), 2.07 (s, 2H, B–*H*), 1.98 (s, 1H, B–*H*), 1.67 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 1.10 (s, 1H, B–*H*) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 33.7 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.1 (d, 1B, *B*12), −5.6 (d, 1B, *B*7), −7.8 (d, 6B), −9.3 (d, 2B) ppm.

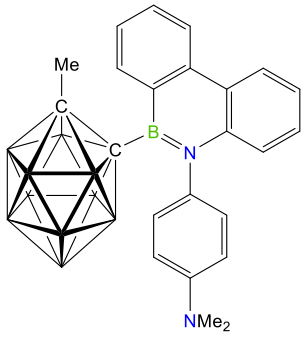
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 148.6 (s, 1C, *C*1/4$_{Phenyl}$), 148.0 (s, 1C, *C*1/4$_{Phenyl}$), 140.4 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 139.5 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.3 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 132.8 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 132.1 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 129.2 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 128.3 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 124.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 124.1 (s, 2C, *C*8+9$_{Aryl}$), 122.6 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 119.4 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 78.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 74.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.6 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19f**: *m/z* = 456.3012; gef.: *m/z* = 456.3003.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{21}H_{25}B_{11}N_2O_2$: C 55.27, H 5.52, N 6.14; gef.: C 55.87, H 5.62, N 6.04.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3074 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2934 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, w), 2559 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1608 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1518 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1484 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.7 Darstellung von 19g



19g

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst bei −30 °C vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (*para*-Dimethylaminophenyl)azid (76 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Toluol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine braune Lösung, welche anschließend auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (3 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 136 mg (0.30 mmol, 64%) eines gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.59 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.27 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 8.25 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.45 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.35 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.09 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C9/10/11$_{Aryl}$–*H*), 7.06 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.7 Hz, C9/10/11$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 9.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.8 Hz, C9/10/11$_{Aryl}$–*H*), 6.79 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 6.63 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 6.45 (s, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 3.52 (s, 1H, B–*H*), 3.43 (s, 1H, B–*H*), 3.21 (s, 2H, B–*H*), 2.96 (s, 2H, B–*H*), 2.79 (s, 1H, B–*H*), 2.58 (s, 2H, B–*H*), 2.43 (s, 6H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.30 (s, 1H, B–*H*), 1.29 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 33.0 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.2 (d, 1B, *B*12), −5.2 (d, 1B, *B*7), −7.6 (d, 6B), −8.9 (d, 2B) ppm.

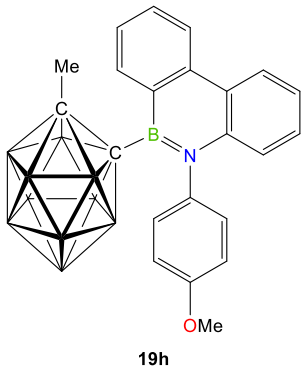
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 150.7 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 143.1 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 140.2 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.7 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 132.1 (s, 1C, *C*2/6$_{Phenyl}$), 131.5 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 131.3 (s, 1C, *C*2/6$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 128.1 (s, 1C, *C*9/10/11$_{Aryl}$), 125.7 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.2 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 123.9 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 123.5 (s, 1C, *C*9/10/11$_{Aryl}$), 122.7 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 120.9 (s, 1C, *C*9/10/11$_{Aryl}$), 112.7 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 112.0 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 78.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 39.9 (s, 2C, N(*C*H$_3$)$_2$), 25.4 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **19g**: *m/z* = 454.3583; gef.: *m/z* = 454.3574.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{23}H_{31}B_{11}N_2$: C 60.79, H 6.88, N 6.16; gef.: C 61.47, H 6.82, N 6.23.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2892 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, w), 2578 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1610 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1518 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1436 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.1.8 DARSTELLUNG VON 19H



19h

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst vorgelegt und anschließend mit einer Lösung aus (*para*-Methoxyphenyl)azid (70 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbliche Lösung. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 148 mg (0.34 mmol, 71%) eines farblosen Feststoffes.

Farblose Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.56 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 8.25 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 8.23 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.44 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.33 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.09 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.04 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.82 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 6.72 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 6.71 (s, 1H, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 6.66 (s, 1H, C3/5$_{Phenyl}$–*H*), 6.54 (s, 1H, C2/6$_{Phenyl}$–*H*), 3.48 (s, 1H, B–*H*), 3.40 (s, 1H, B–*H*), 3.24 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.22 (s, 2H, B–*H*), 2.95 (s, 2H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.57 (s, 1H, B–*H*), 2.47 (s, 1H, B–*H*), 2.28 (s, 1H, B–*H*), 1.20 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 32.8 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.3 (d, 1B, *B*12), −5.2 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 6B), −9.0 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 160.5 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 142.5 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 140.1 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 138.7 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 135.7 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 132.6 (s, 1C, *C*2/6$_{Phenyl}$), 131.9 (s, 1C, *C*2/6$_{Phenyl}$), 131.6 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.2 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 125.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.1 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 124.0 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 123.6 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 122.7 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 120.6 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 115.5 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 114.2 (s, 1C, *C*3/5$_{Phenyl}$), 78.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 55.1 (s, 1C, OCH$_3$), 25.3 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

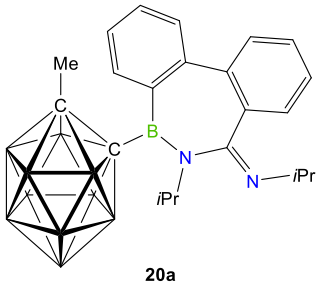
HRMS (LIFDI): ber. für **19h**: *m/z* = 441.3267; gef.: *m/z* = 441.3256.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{28}B_{11}NO$: C 59.87, H 6.39, N 3.17; gef.: C 59.67, H 6.56, N 3.05.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2956 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, w), 2572 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1606 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1507 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.2 Weitere Synthesen mit Stickstoffnucleophilen

5.3.7.2.1 Darstellung von 20a



20a

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit *N*,*N*'-Di*iso*propylcarbodiimid (59 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 187 mg (0.42 mmol, 89%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.88 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.20 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.15 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.08 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.01 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.97 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 6.95 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.84 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 5.19 (sept, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, C$_{Imin}$*H*(CH$_3$)$_2$), 3.18 (s, 1H, B–*H*), 3.13 (sept, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Hz, C$_{Amin}$*H*(CH$_3$)$_2$), 2.99 (s, 1H, B–*H*), 2.96 (s, 2H, B–*H*), 2.93 (s, 2H, B–*H*), 2.44 (s, 1H, B–*H*), 2.40 (s, 2H, B–*H*), 2.27 (s, 1H, B–*H*), 1.63 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, C$_{Imin}$H(C*H*$_3$)$_2$), 1.10 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz, C$_{Imin}$H(C*H*$_3$)$_2$), 0.99 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Hz, C$_{Amin}$H(C*H*$_3$)$_2$), 0.87 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.37 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6.2 Hz, C$_{Amin}$H(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 37.2 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 1.8 (d, 1B, *B*12), −4.5 (d, 1B, *B*7), −7.4 (d, 2B), −8.8 (d, 4B), −9.7 (d, 2B) ppm.

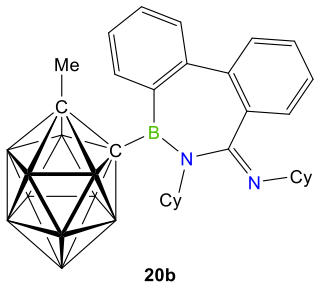
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 156.9 (s, 1C, N–*C*13$_{Aryl}$–N), 141.6 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 140.9 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 139.6 (s,1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 139.4 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 133.7 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 129.0 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 128.8 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 127.7 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 127.6 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 127.0 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.1 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 124.5 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 78.4 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 72.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 53.3 (s, 1C, *C*$_{Amin}$H(CH$_3$)$_2$), 51.1 (s, 1C, *C*$_{Imin}$H(CH$_3$)$_2$), 26.4 (s, 1C, C$_{Imin}$H(*C*H$_3$)$_2$), 24.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 23.8 (s, 1C, C$_{Amin}$H(*C*H$_3$)$_2$), 22.9 (s, 1C, C$_{Amin}$H(*C*H$_3$)$_2$), 20.9 (s, 1C, C$_{Imin}$H(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **20a**: *m/z* = 446.3896; gef.: *m/z* = 446.3886.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{35}B_{11}N_2$: C 59.19, H 7.90, N 6.27; gef.: C 60.22, H 8.15, N 6.50.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3048 cm^{-1} (C_{Aryl}–H, w), 2917 cm^{-1} (C_{Alkyl}–H, w), 2559 cm^{-1} (B–H, s), 1662 cm^{-1} (C=C, s), 1434 cm^{-1} (C=C, s).

5.3.7.2.2 Darstellung von 20b



20b

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**21**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit *N*,*N*'-Dicyclohexylcarbodiimid (96 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 173 mg (0.33 mmol, 70%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.90 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, C2$_{Aryl}$–H), 7.21 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, C8$_{Aryl}$–H), 7.18 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C5$_{Aryl}$–H), 7.10 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{HH}$= 1.3 H, C4$_{Aryl}$–H), 7.02 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C9$_{Aryl}$–H), 7.00 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–H), 6.98 (m, 1H, C3$_{Aryl}$–H), 6.90 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C11$_{Aryl}$–H), 4.88 (m, 1H, C1$_{Imin}$$H$), 3.19 (s, 1H, B–$H$), 2.97 (m, 1H, C1$_{Amin}$$H$), 2.94 (s, 5H, B–$H$), 2.77 (m, 1H, C6$_{Imin}$$H_2$), 2.46 (s, 1H, B–$H$), 2.40 (s, 2H, B–$H$), 2.28 (s, 1H, B–$H$), 2.02 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 11.8 Hz, C6$_{Imin}$$H_2$), 1.80 (m, 1H, C2$_{Imin}$$H_2$), 1.72 (m, 3H, C2+5$_{Imin}$$H_2$/C2$_{Amin}$$H_2$), 1.55 (m, 4H, C3$_{Imin}$$H_2$/C2+3$_{Amin}$$H_2$), 1.29 (m, 5H, C4+5$_{Imin}$$H_2$/C5+6$_{Amin}$$H_2$), 1.04 (m, 4H, C3$_{Imin}$$H_2$/C3+4+6$_{Amin}$$H_2$), 0.90 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C$H_3$), 0.72 (m, 2H, C4+5$_{Amin}$$H_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 37.4 (s, 1B, B_{Ring}), 1.9 (d, 1B, B12), −4.5 (d, 1B, B7), −7.5 (d, 2B), −8.8 (d, 4B), −9.8 (d, 2B) ppm.

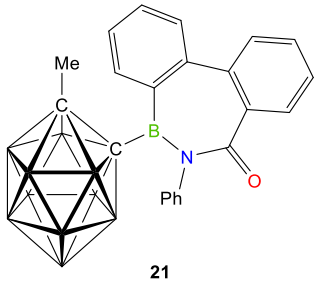
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 157.1 (s, 1C, N–C13$_{Aryl}$–N), 141.7 (s, 1C, C6$_{Aryl}$), 141.2 (s, 1C, C12$_{Aryl}$), 139.6 (s,1C, C1$_{Aryl}$–B), 139.5 (s, 1C, C7$_{Aryl}$), 133.8 (s, 1C, C2$_{Aryl}$), 129.0 (s, 1C, C4$_{Aryl}$), 128.8 (s, 1C, C9$_{Aryl}$), 127.7 (s, 1C, C8$_{Aryl}$), 127.6 (s, 1C, C5$_{Aryl}$), 127.0 (s, 1C, C10$_{Aryl}$), 126.1 (s, 1C, C3$_{Aryl}$), 124.5 (s, 1C, C11$_{Aryl}$), 78.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH$_3$), 72.5 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 61.0 (s, 1C, C1$_{Amin}$H), 59.5 (s, 1C, C1$_{Imin}$H), 37.0 (s, 1C, C6$_{Imin}$H$_2$), 34.2 (s, 1C, C2$_{Amin}$H$_2$), 32.9 (s, 1C, C4$_{Amin}$H$_2$), 32.0 (s, 1C, C2$_{Imin}$H$_2$), 26.5 (s, 1C, C5$_{Imin}$H$_2$), 26.4 (s, 1C, C4$_{Imin}$H$_2$), 26.0 (s, 1C, C3$_{Amin}$H$_2$), 25.8 (s, 1C, C6$_{Amin}$H$_2$), 24.2 (s, 2C, C3$_{Imin}$H$_2$/C$_{Cluster}$–CH$_3$), 23.8 (s, 1C, C5$_{Amin}$H$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **20b**: *m/z* = 526.4522; gef.: *m/z* = 526.4509.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{43}B_{11}N_2$: C 63.87, H 8.23, N 5.32; gef.: C 63.79, H 8.08, N 6.19.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3057 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2924 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2574 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1659 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.7.2.3 Darstellung von 21



21

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit Phenyl*iso*cyanat (56 mg, 0.47 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 142 mg (0.32 mmol, 69%) eines farblosen Feststoffes.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.90 (m, 1H, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.64 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.15-6.93 (m, 5H, C$_{Phenyl}$–*H*), 7.14 (m, 1H, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.11 (m, 2H, C3+5$_{Aryl}$–*H*), 7.08 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.3 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.98 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 3.08 (s, 1H, B–*H*), 2.83 (s, 1H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.73 (s, 1H, B–*H*), 2.56 (s, 1H, B–*H*), 2.47 (s, 1H, B–*H*), 2.26 (s, 2H, B–*H*), 2.24 (s, 1H, B–*H*), 1.17 (s, 1H, B–*H*), 0.99 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 50.0 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 2.4 (d, 1B, *B*12), −4.4 (d, 1B, *B*7), −7.6 (d, 2B), −8.6 (d, 4B), −9.1 (d, 2B) ppm.

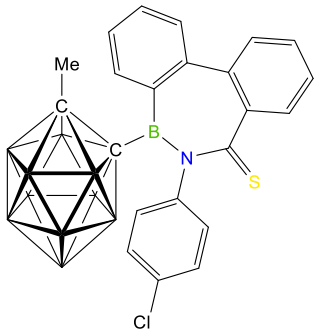
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 174.8 (s, 1C, *C*13$_{Aryl}$–O), 140.7 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 140.3 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 140.2 (s,1C, *C*1$_{Phenyl}$), 138.4 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 138.3 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 131.3 (s, 2C, *C*2+9$_{Aryl}$), 131.1 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 130.7 (s, 2C, *C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 129.9 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 129.7 (s, 2C, *C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 129.2 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 128.9 (s, 1C, *C*3/5$_{Aryl}$), 128.3 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 128.1 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 127.2 (s, 1C, *C*3/5$_{Aryl}$), 78.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 72.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 24.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **21**: *m/z* = 439.3111; gef.: *m/z* = 439.3101.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{26}B_{11}NO$: C 60.14, H 5.96, N 3.19; gef. C 60.38, H 6.03, N 3.10.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2576 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1702 cm^{-1} (*O*=*C*, s), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.7.2.4 Darstellung von 22



22

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, mit *para*-Chlorphenylthio*iso*cyanat (80 mg, 0.47 mmol), gelöst in 2 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die pinke Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein pinker Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 214 mg (0.44 mmol, 93%) eines pinken Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und langsamen Eindampfen erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.91 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.74 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.65 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 H, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.61 (tm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.55 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 H, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.50 (m, 3H, C9$_{Aryl}$–*H*/C3+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.45 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 H, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.40 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 H, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.13 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 2.43 (s, 1H, B–*H*), 2.35 (s, 1H, B–*H*), 2.33 (s, 1H, B–*H*), 2.18 (s, 2H, B–*H*), 2.05 (s, 1H, B–*H*), 2.01 (s, 1H, B–*H*), 1.97 (s, 1H, B–*H*), 1.96 (s, 1H, B–*H*), 1.40 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.85 (s, 1H, B–*H*) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = 51.2 (s, 1B, B_{Ring}), 2.0 (d, 1B, *B*12), −5.2 (d, 1B, *B*7), −7.9 (d, 2B), −9.0 (d, 4B), −9.9 (d, 2B) ppm.

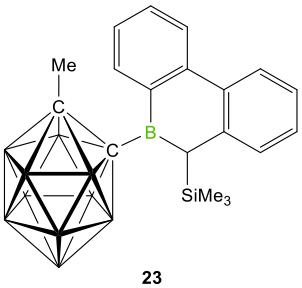
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 216.6 (s, 1C, *C*13$_{Aryl}$–S), 145.9 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 142.1 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 141.7 (s,1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 140.8 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 135.6 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$–Cl), 135.4 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 131.7 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 131.7 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 131.4 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 130.7 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 130.3 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 130.3 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 128.3 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.0 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 127.9 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 127.2 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 79.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 71.6 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 24.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **22**: *m/z* = 489.2492; gef.: *m/z* = 489.2473.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{25}B_{11}ClNS$: C 55.94, H 5.14, N 2.86, S 6.54; gef.: C 55.73, H 5.76, N 2.60, S 5.57.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3060 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2574 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 2061 cm^{-1} (*S*=*C*, s), 1591 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1483 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

5.3.7.2.5 Darstellung von 23



23

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit (Trimethylsilyl)diazomethan (54 mg, 0.47 mmol, 2M in *n*-Hexan, 0.24 mL) versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 10 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 119 mg (0.29 mmol, 62%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.13 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.67 (m, 2H, C5+11$_{Aryl}$–*H*), 7.27 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.06 (m, 3H, C3+9+10$_{Aryl}$–*H*), 6.92 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 3.84 (s, 1H, Si–C13$_{Alkyl}$–*H*), 3.25 (s, 1H, B–*H*), 3.06 (s, 3H, B–*H*), 2.97 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 1H, B–*H*), 2.84 (s, 1H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.44 (s, 2H, B–*H*), 0.81 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), −0.34 (s, 9H, Si(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 69.8 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 1.7 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −7.6 (d, 2B), −8.0 (d, 3B), −9.2 (d, 1B), −9.8 (d, 1B), −10.4 (d, 1B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 144.2 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 137.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 136.2 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 134.3 (s,1C, *C*4$_{Aryl}$), 133.5 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 133.2 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 128.6 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 127.8 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 126.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 125.3 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.2 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 124.4 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 77.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 53.7 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$–Si(*C*H$_3$)$_3$), 24.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), −0.5 (s, 3C, Si(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

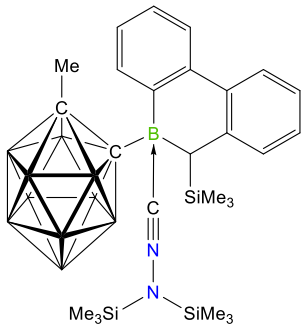
^{29}Si-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = 6.4 (s, 1Si, *Si*(CH$_3$)$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2954 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, m), 2570 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1593 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1483 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1436 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Das C13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff ist ein Chiralitätszentrum, es konnte NMR-spektroskopisch jedoch ausschließlich ein Enantiomer beobachtet werden. Es konnte nicht zugeordnet werden welches Enantiomer vorliegt oder ob ein Racemat vorliegt und beide Enantiomere im NMR nicht unterschieden werden können.

5.3.7.2.6 Darstellung von 23-CNN



23-CNN

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit (Trimethylsilyl)diazomethan (228 mg, 2.0 mmol, 2M in *n*-Hexan, 1.0 mL) versetzt und eine Stunde bei RT gefolgt von 15 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 3 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 mg (0.08 mmol, 17%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.66 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.59 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.48 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.27 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.18 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.10 (m, 1H, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (m, 1H, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 3.11 (s, 1H, B–*H*), 2.96 (s, 2H, B–*H*), 2.89 (s, 1H, B–*H*), 2.83 (s, 1H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.71 (s, 1H, B–*H*), 2.58 (s, 1H, B–*H*), 2.51 (s, 1H, B–*H*), 2.42 (s, 1H, B–*H*), 2.12 (s, 1H, Si–C13$_{Alkyl}$–*H*), 0.95 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$), 0.04 (s, 18H, CNN[Si(C*H*$_3$)$_3$]$_2$), −0.20 (s, 9H, C13$_{Alkyl}$–Si(C*H*$_3$)$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = −1.3 (d, 1B, *B*12), −5.3 (d, 1B, *B*7), −7.4 (d, 2B), −8.3 (d, 2B), −9.0 (d, 2B), −9.8 (d, 2B), −11.9 (s, 1B, *B*$_{Ring}$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 142.9 (s, 1C, $C6_{Aryl}$), 141.5 (s, 1C, $C12_{Aryl}$), 139.9 (s, 1C, $C1_{Aryl}$–B), 137.5 (s,1C, $C7_{Aryl}$), 136.3 (s, 1C, $C2_{Aryl}$), 132.9 (s, 1C, $C11_{Aryl}$), 128.5 (s, 1C, $C4_{Aryl}$), 127.4 (s, 1C, $C10_{Aryl}$), 126.0 (s, 1C, $C3_{Aryl}$), 125.6 (s, 1C, $C8_{Aryl}$), 125.0 (s, 1C, $C9_{Aryl}$), 123.8 (s, 1C, $C5_{Aryl}$), 105.2 (s, 1C, CNN[Si$(CH_3)_3]_2$), 84.7 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 78.7 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 31.1 (s, 1C, $C13_{Alkyl}$–Si$(CH_3)_3$), 24.3 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 0.5 (s, 6C, N[Si$(CH_3)_3]_2$), 0.2 (s, 3C, $C13_{Alkyl}$–Si$(CH_3)_3$) ppm.

^{29}Si-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = 23.9 (s, 2Si, CNN[Si$(CH_3)_3]_2$), 3.0 (s, 1Si, $C13_{Alkyl}$–Si$(CH_3)_3$) ppm.

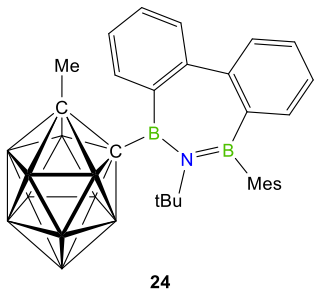
HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{26}H_{49}B_{11}N_2Si_3$: C 52.67, H 8.33, N 4.73; gef.: C 53.04, H 8.33, N 4.72.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (C_{Aryl}–H, w), 2954 cm^{-1} (C_{Alkyl}–H, m), 2565 cm^{-1} (B–H, s), 2265 cm^{-1} (C≡N, s), 1593 cm^{-1} (C=C, w), 1471 cm^{-1} (C=C, w), 1443 cm^{-1} (C=C, m).

Anmerkung: Das $C13_{Alkyl}$-Kohlenstoff ist ein Chiralitätszentrum, es konnte NMR-spektroskopisch jedoch ausschließlich ein Enantiomer beobachtet werden. Es konnte nicht zugeordnet werden welches Enantiomer vorliegt oder ob ein Racemat vorliegt und beide Enantiomere im NMR nicht unterschieden werden können.

5.3.7.2.7 Darstellung von 24



24

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst, auf −78 °C gekühlt, mit *tert*-Butyliminomesitylboran (101 mg, 0.50 mmol, 1 M in Hexan, 0.5 mL) versetzt und drei Stunden bei −78 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 156 mg (0.30 mmol, 64%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.44 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.40 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.14 (m, 1H, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.11 (m, 1H, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.08 (m, 1H, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.01 (m, 2H, C4+10$_{Aryl}$–*H*), 6.90 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 6.82 (s, 1H, C5$_{Mesityl}$–*H*), 6.50 (s, 1H, C3$_{Mesityl}$–*H*), 3.24 (s, 1H, B–*H*), 3.00 (s, 1H, B–*H*), 2.95 (s, 1H, B–*H*), 2.89 (s, 2H, B–*H*), 2.73 (s, 1H, B–*H*), 2.70 (s, 3H, C6$_{Mesityl}$–C*H*$_3$), 2.57 (s, 1H, B–*H*), 2.41 (s, 1H, B–*H*), 2.21 (s, 1H, B–*H*), 2.09 (s, 3H, C2$_{Mesityl}$–C*H*$_3$), 1.61 (s, 3H, C4$_{Mesityl}$–C*H*$_3$), 1.29 (s, 9H, NC(C*H*$_3$)$_3$), 1.22 (s, 1H, B–*H*), 1.07 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 65.3 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 39.5 (s, 1B, *B*$_{Mesityl}$), 3.4 (d, 1B, *B*12), −4.9 (d, 1B, *B*7), −7.7 (d, 2B), −8.4 (d, 4B), −9.8 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 146.8 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$–B), 145.1 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 142.0 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 141.6 (s,1C, *C*1$_{Mesityl}$–B), 139.3 (s, 1C, *C*2$_{Mesityl}$), 138.0 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 137.9 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 137.6 (s, 1C, *C*6$_{Mesityl}$), 137.2 (s, 1C, *C*4$_{Mesityl}$), 130.1 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 128.4 (s, 1C, *C*3$_{Mesityl}$), 128.4 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.1 (s, 1C, *C*5$_{Mesityl}$), 127.7 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 127.4 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 126.6 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 125.9 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 78.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 59.1 (s, 1C, NC(CH$_3$)$_3$), 32.4 (s, 3C, NC(*C*H$_3$)$_3$),, 26.1 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$), 24.8 (s, 1C, C6$_{Mesityl}$–*C*H$_3$), 22.6 (s, 1C, C4$_{Mesityl}$–*C*H$_3$), 21.1 (s, 1C, C2$_{Mesityl}$–*C*H$_3$) ppm.

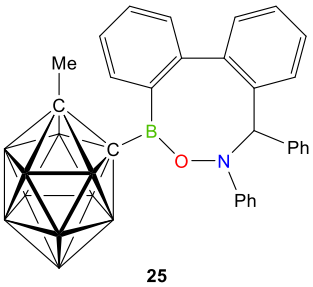
HRMS (LIFDI): ber. für **24**: *m/z* = 521.4428; gef.: *m/z* = 521.4410; ber. für für [**24** − *Iso*butylen (C_4H_8)]: *m/z* = 465.3802; gef.: *m/z* = 465.3788.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{41}B_{12}N$: C 64.51, H 7.93, N 2.69; gef.: C 64.92, H 8.15, N 2.65.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3051 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2913 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2576 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1604 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1470 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1428 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.8 Insertionen mit Sauerstoff als nucleophiles Zentrum

5.3.8.1 Darstellung von 25



25

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-bora-fluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit *α*,N'-Diphenylnitron (93 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 224 mg (0.43 mmol, 92%) eines gelben Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.36 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.23 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.14 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.07 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 6.97 (m, 3H, C9/11$_{Aryl}$–*H*/C8/10$_{Aryl}$–*H*/C2+6/3+5$_{Phenyl}$–*H*), 6.89 (m, 5H, C9/11$_{Aryl}$–*H*/C2+6/3+5$_{Phenyl}$–*H*), 6.77 (m, 6H, C4/2+6/3+5$_{Phenyl}$–*H*), 4.35 (s, 1H, N–C13$_{Alkyl}$*H*Ph), 3.14 (s, 1H, B–*H*), 2.88 (s, 1H, B–*H*), 2.84 (s, 1H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.62 (s, 2H, B–*H*), 2.48 (s, 1H, B–*H*), 2.42 (s, 1H, B–*H*), 2.33 (s, 1H, B–*H*), 2.10 (s, 1H, B–*H*), 1.34 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 46.2 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 1.8 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −7.4 (d, 1B), −7.5 (d, 1B), −8.7 (d, 2B), −9.9 (d, 4B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 149.3 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$–N), 144.7 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 140.8 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 140.4 (s,1C, *C*1$_{Phenyl}$), 139.2 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 137.9 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 134.3 (s, 1C, *C*8/10$_{Aryl}$), 130.2 (s, 1C, *C*9/11$_{Aryl}$), 129.8 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 129.2 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 128.9 (s, 2C, *C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 128.8 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 128.6 (s, 2C, *C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 128.5 (s, 1C, *C*8/10$_{Aryl}$), 128.1 (s, 3C, *C*9/11$_{Aryl}$/*C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 127.8 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 126.7 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 126.4 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 122.4 (s, 2C, *C*2+6/3+5$_{Phenyl}$), 81.3 (s, 1C, N–*C*13$_{Alkyl}$HPh), 76.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 69.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

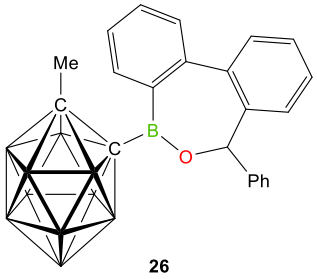
HRMS (LIFDI): ber. für **25**: *m/z* = 517.3580; gef.: *m/z* = 517.3562.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{32}B_{11}NO$: C 64.99, H 6.23, N 2.71; gef.: C 65.19, H 6.33, N 2.59.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3061 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2879 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2582 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1597 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1490 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1432 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

Anmerkung: Das C13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff ist ein Chiralitätszentrum, es konnte NMR-spektroskopisch jedoch ausschließlich ein Enantiomer beobachtet werden. Es konnte nicht zugeordnet werden welches Enantiomer vorliegt oder ob ein Racemat vorliegt und beide Enantiomere im NMR nicht unterschieden werden können.

5.3.8.2 Darstellung von 26



26

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Benzaldehyd (50 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (0.31 mmol, 65%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.96 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.35 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.27 (m, 1H, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.25 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.22 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$–*H*), 7.13 (m, 3H, C3+4+5$_{Phenyl}$–*H*), 7.11 (m, 1H, C3$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (td, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 6.83 (dt, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 6.74 (dm, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 5.80 (s, 1H, O–C13$_{Alkyl}$*H*Ph), 3.15 (s, 1H, B–*H*), 2.94 (s, 1H, B–*H*), 2.91 (s, 1H, B–*H*), 2.86 (s, 1H, B–*H*), 2.81 (s, 1H, B–*H*), 2.78 (s, 1H, B–*H*), 2.59 (s, 1H, B–*H*), 2.50 (s, 2H, B–*H*), 2.42 (s, 1H, B–*H*), 1.25 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 41.7 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), 1.3 (d, 1B, *B*12), −4.7 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 1B), −7.9 (d, 2B), −9.1 (d, 4B), −10.3 (d, 1B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 144.5 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 142.1 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 140.5 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 137.9 (s,1C, *C*1$_{Phenyl}$), 134.6 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 133.8 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 131.9 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 129.7 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 129.4 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 129.3 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 128.8 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 128.4 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 127.9 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 127.3 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 127.0 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 126.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 79.2 (s, 1C, O–*C*13$_{Alkyl}$HPh), 76.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 71.6 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 24.6 (s, 1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

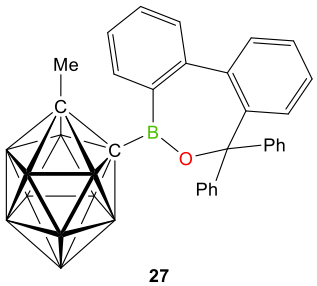
HRMS (LIFDI): ber. für **26**: *m/z* = 426.3158; gef.: *m/z* = 426.3146.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{28}H_{31}B_{11}O$: C 66.93, H 6.22; gef.: C 67.11, H 6.37.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$–*H*, w), 2892 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$–*H*, m), 2566 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1595 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1479 cm^{-1} (*C*=*C*, w), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

Anmerkung: Das C13$_{Alkyl}$-Kohlenstoff ist ein Chiralitätszentrum, es konnte NMR-spektroskopisch jedoch ausschließlich ein Enantiomer beobachtet werden. Es konnte nicht zugeordnet werden welches Enantiomer vorliegt oder ob ein Racemat vorliegt und beide Enantiomere im NMR nicht unterschieden werden können.

5.3.8.3 Darstellung von 27



27

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und mit Benzophenon (87 mg, 0.47 mmol), gelöst in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gefolgt von 16 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 83 mg (0.17 mmol, 35%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.52 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C_{Phenyl}–*H*), 7.62 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.38 (m, 1H, C_{Phenyl}–*H*), 7.28 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.05 (m, 4H, C5+8$_{Aryl}$–*H*/C_{Phenyl}–*H*), 6.90 (m, 4H, C4+10+11$_{Aryl}$–*H*/C_{Phenyl}–*H*), 6.73 (m, 2H, C3$_{Aryl}$–*H*/C_{Phenyl}–*H*), 6.59 (m, 4H, C_{Phenyl}–*H*), 3.18 (s, 1H, B–*H*), 3.00 (s, 1H, B–*H*), 2.96 (s, 3H, B–*H*), 2.92 (s, 1H, B–*H*), 2.72 (s, 1H, B–*H*), 2.69 (s, 1H, B–*H*), 2.53 (s, 1H, B–*H*), 2.44 (s, 1H, B–*H*), 1.28 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 41.8 (s, 1B, B_{Ring}), 1.2 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −7.4 (d, 1B), −8.0 (d, 4B), −9.2 (d, 2B), −10.3 (d, 1B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 145.9 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 144.9 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 144.7 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$), 143.6 (s,1C, *C*1$_{Phenyl}$), 140.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 134.8 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 134.1 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 131.4 (s, 2C, *C*4+8$_{Aryl}$), 130.1 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 129.7 (s, 1C, C_{Phenyl}), 129.4 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 129.2 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 129.0 (s, 1C, C_{Phenyl}), 128.9 (s, 1C, C_{Phenyl}), 128.0 (s, 1C, C_{Phenyl}), 127.8 (s, 1C, C_{Phenyl}), 127.4 (s, 2C, *C*10$_{Aryl}$/C_{Phenyl}), 127.3 (s, 2C, *C*9$_{Aryl}$/C_{Phenyl}), 126.9 (s, 1C, C_{Phenyl}), 126.1 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 90.1 (s, 1C, *C*13$_{Alkyl}$–O), 76.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 72.6 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 24.4 (s, 1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

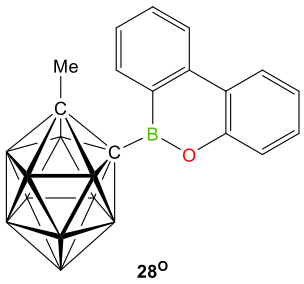
HRMS (LIFDI): ber. für **27**: *m/z* = 502.3471; gef.: *m/z* = 502.3459.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{22}H_{27}B_{11}O$: C 61.98, H 6.38; gef.: C 62.13, H 6.36.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2922 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, m), 2568 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1660 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1592 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1475 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1430 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.9 Insertion von Chalkogenen

5.3.9.1 Darstellung von 28°



28°

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) wurde, in 5 mL Benzol gelöst, vorgelegt und anschließend mit einer Suspension aus *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (56 mg, 0.47 mmol) in 3 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbe Lösung. Diese wurde im Vakuum auf ein Drittel eingeengt und durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ein farbloser Feststoff ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der ausgefallene Feststoff mit *n*-Pentan (5 × 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 67 mg (0.20 mmol, 42%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 8.70 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.0 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 7.82 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 7.80 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.31 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.21 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.13 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.09 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.02 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 3.30 (s, 1H, B–*H*), 3.08 (s, 4H, B–*H*), 3.04 (s, 1H, B–*H*), 2.88 (s, 2H, B–*H*), 2.63 (s, 2H, B–*H*), 1.35 (s, 3H, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 36.7 (s, 1B, B_{Ring}–O), 1.7 (d, 1B, *B*12), −4.5 (d, 1B, *B*7), −7.5 (d, 2B), −8.5 (d, 2B), −8.9 (d, 2B), −9.5 (d, 2B) ppm.

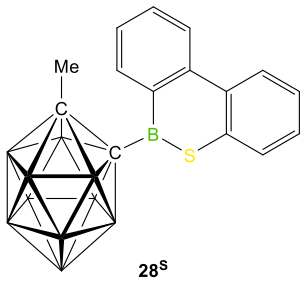
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 150.1 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$–O), 140.7 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 137.5 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 134.4 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 129.7 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 127.6 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 125.6 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 124.8 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 123.8 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 123.1 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 122.5 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 120.2 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 77.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH_3), 71.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 25.2 (s,1C, $C_{Cluster}$–CH_3) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **28°**: *m/z* = 336.2689, gef.: *m/z* = 336.2678

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{15}H_{21}B_{11}O$: C 53.58, H 6.30; gef.: C 53.59, H 6.47.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3051 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2866 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2579 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1608 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1550 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1482 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1447 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.9.2 Darstellung von 28^{S}



28^{S}

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) und elementar Schwefel (S_8) (15 mg, 0.47 mmol) wurden vorgelegt und in 5 mL Benzol gelöst und anschließend drei Stunden unter UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension filtriert und im Vakuum auf ein Drittel eingeengt. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan wurde ein gelber Feststoff ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (5 × 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (0.35 mmol, 75%) eines gelblichen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.08 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 8.10 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.04 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.49 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.35 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.20 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.12 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 7.03 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 3.30 (s, 1H, B–*H*), 3.27 (s, 2H, B–*H*), 3.11 (s, 2H, B–*H*), 3.03 (s, 1H, B–*H*), 2.97 (s, 2H, B–*H*), 2.61 (s, 2H, B–*H*), 1.30 (s, 3H, $C_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 52.4 (s, 1B, B_{Ring}–S), 2.0(d, 1B, *B*12), −4.3 (d, 1B, *B*7), −7.3 (d, 2B), −8.4(d, 6B) ppm.

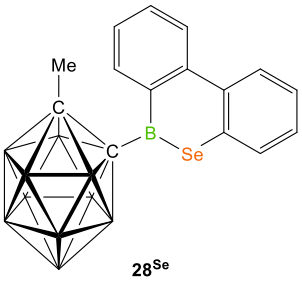
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 141.9 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 135.8 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 133.9 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 132.1 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 131.0 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 130.6 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 129.6 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$–S), 127.9 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 127.9 (s, 1C, *C*4$_{Aryl}$), 126.9 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 126.4 (s, 1C, *C*5$_{Aryl}$), 125.7 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 78.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$–CH$_3$), 73.9 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B), 25.2 (s,1C, $C_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **28^{S}**: *m/z* = 352.2460, gef.: *m/z* = 352.2446.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{15}H_{21}B_{11}S$: C 51.14, H 6.01, S 9.10; gef.: C 51.82, H 6.12, S 8.97.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3046 cm^{-1} (C_{Aryl}–*H*, w), 2924 cm^{-1} (C_{Alkyl}–*H*, w), 2574 cm^{-1} (*B*–*H*, s), 1595 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1550 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1468 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.3.9.3 Darstellung von 28^{Se}



28^{Se}

9-(1-Methyl-2-*B*-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranyl)-9-borafluoren (**13**) (150 mg, 0.47 mmol) und rotes Selen (74 g,0.94 mmol) wurden vorgelegt und in 5 mL Benzol gelöst und anschließend 16 Stunden unter UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension filtriert und im Vakuum auf die Hälfte eingeengt. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan wurde ein gelber Feststoff ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (5 × 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 83 mg (0.21 mmol, 44%) eines gelblichen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 9.10 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C11$_{Aryl}$–*H*), 8.07 (m, 1H, C8$_{Aryl}$–*H*), 8.05 (m, 1H, C5$_{Aryl}$–*H*), 7.53 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C2$_{Aryl}$–*H*), 7.34 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.53 Hz, C9$_{Aryl}$–*H*), 7.18 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.2 Hz, C10$_{Aryl}$–*H*), 7.13 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C4$_{Aryl}$–*H*), 6.99 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.3 Hz, C3$_{Aryl}$–*H*), 3.31 (s, 1H, B–*H*), 3.22 (s, 2H, B–*H*), 3.10 (s, 2H, B–*H*), 3.04 (s, 1H, B–*H*), 2.99 (s, 2H, B–*H*), 2.59 (s, 2H, B–*H*), 1.30 (s, 3H, C$_{Cluster}$–C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 60.5 (s, 1B, *B*$_{Ring}$–Se), 2.1 (d, 1B, *B*12), −4.3 (d, 1B, *B*7), −7.2 (d, 2B), −8.3 (d, 6B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 143.4 (s, 1C, *C*7$_{Aryl}$), 135.0 (s, 1C, *C*11$_{Aryl}$), 133.9 (s, 1C, *C*6$_{Aryl}$), 133.8 (s, 1C, *C*9$_{Aryl}$), 132.3 (s, 1C, *C*2$_{Aryl}$), 131.2 (s, 1C, *C*12$_{Aryl}$–Se), 129.9 (s, 1C, *C*1$_{Aryl}$–B), 128.0 (s, 2C, *C*4+8$_{Aryl}$), 127.9 (s, 1C, *C*3$_{Aryl}$), 127.2 (s, 1C, *C*8$_{Aryl}$), 126.8 (s, 1C, *C*10$_{Aryl}$), 77.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–CH$_3$), 75.7 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$–B), 25.2 (s,1C, C$_{Cluster}$–*C*H$_3$) ppm.

^{77}Se-NMR (115 MHz, C_6D_6): δ = 494.3 (s) ppm.

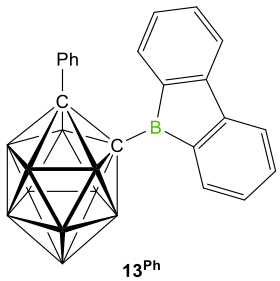
HRMS (LIFDI): ber. für **28^{Se}**: *m/z* = 400.1905, gef.: *m/z* = 400.1894.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{15}H_{21}B_{11}Se$: C 45.13, H 5.30; gef.: C 48.63, H 5.55.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (C_{Aryl}–H, w), 2924 cm^{-1} (C_{Alkyl}–H, s), 2853 cm^{-1} (C_{Alkyl}–H, m), 2546 cm^{-1} (B–H, s), 1593 cm^{-1} (C=C, m), 1548 cm^{-1} (C=C, w), 1467 cm^{-1} (C=C, m), 1428 cm^{-1} (C=C, s).

5.4 Synthese und Reaktivität des 1-Phenyl-2-*B*-closo-1,2-dicarba - dodecaboranyl-substituierten 9-Borafluoren

5.4.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Borafluorens 13^{Ph}



13^{Ph}

9-Brom-9-borafluoren (1.50 g, 6.18 mmol) (**11-Br**) wurde in 10 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (1.40 g, 6.18 mmol) wurde in 10 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende Suspension wurde filtriert, um entstandenes Lithiumbromid abzutrennen und die erhaltene orangefarbige Lösung anschließend im Vakuum auf ein Drittel eingeengt. Durch die Zugabe von 10 mL *n*-Hexan fällt **13^{Ph}** als orangefarbiges, zähflüssiges Öl aus. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (3.4 mmol, 88%) eines orangenfarbigen, zähflüssigen Öls.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung in Toluol durch Eindampfen des Lösemittels erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.56 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C2+11$_{Aryl}$–H), 7.31 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, C2+6$_{Pheny}$–H), 6.78 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.5 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 0.8 Hz, C4+9$_{Aryl}$–H), 6.69 (dm, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz, C5+8$_{Aryl}$–H), 6.63 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.4 Hz, C3+10$_{Aryl}$–H), 6.55 (m, 1H, C4$_{Phenyl}$–H), 6.50 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$–H), 3.84-2.48 (3.21/3.12/2.93) (s, 10H, B–H) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 65.6 (s, 1B, B_{Ring}), 2.1 (d, 1B, B12), −2.9 (d, 1B, B7), −6.7 (d, 4B), −8.3 (d, 2B), −9.6 (d, 4B) ppm.

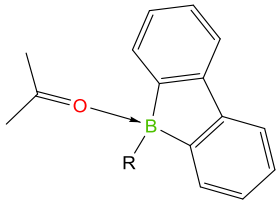
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 154.8 (s, 2C, C6+7$_{Aryl}$), 140.5 (s, 2C, C1+12$_{Aryl}$–B), 136.3 (s, 2C, C2+11$_{Aryl}$), 136.06 (s, 2C, C4+9$_{Aryl}$), 133.31 (s, 2C, C1$_{Phenyl}$), 130.11 (s, 1C, C4$_{Phenyl}$), 129.23 (s, 2C, C2+6$_{Phenyl}$), 128.7 (s, 2C, C3+5$_{Phenyl}$), 128.6 (s, 2C, C3+10$_{Aryl}$), 120.0 (s, 2C, C5+8$_{Aryl}$), 83.7 (s, 1C, $C_{Cluster}$–C_6H_5), 74.6 (s, 1C, $C_{Cluster}$–B) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **13^{Ph}**: m/z = 383.2896; gef.: m/z = 382.2895.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{20}H_{23}B_{11}$: C 62.83, H 6.06; gef.: C 59.65, H 6.21.

Anmerkung: In den folgenden Kapiteln 5.4.2 bis 5.4.4 R = 1-Phenyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran.

5.4.2 Darstellung von 13^{Ph}-Aceton



13^{Ph}-Aceton

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) wurde in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde mit Aceton (36 mg, 0.62 mmol) in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde ein gelber Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Toluollösung durch Abkühlen auf −30°C erhalten werden.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, CD_3Cl): δ = 7.27 (m, 2H, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 6.97 (m, 2H, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 6.94 (m, 2H, C3+10$_{Aryl}$−*H*), 6.92 (m, 2H, C4+9$_{Aryl}$−*H*), 6.85 (m, 1H, C4$_{Phenyl}$−*H*), 6.68 (m, 2H, C2+6$_{Phenyl}$−*H*), 6.57 (m, 2H, C3+5$_{Phenyl}$−*H*), 3.07 (s, 2H, B−*H*), 2.47 (s, 2H, B−*H*), 2.33 (s, 2H, B−*H*), 2.18 (s, 2H, B−*H*), 2.12 (s, 2H, B−*H*), 1.99 (s, 6H, OC(C*H*$_3$)$_2$) ppm.

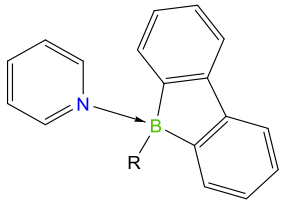
^{11}B-NMR (160 MHz, CD_3Cl): δ = 11.6 (s, 1B, *B*$_{Ring}$), −1.2 (d, 1B, *B*12), −2.9 (d, 1B, *B*7), −8.4 (d, 2B), −9.9 (d, 6B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_3Cl): δ = 225.7 (s, 1C, O*C*(CH$_3$)$_2$), 149.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 147.3 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−B), 131.8 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 131.6 (s, 1C, *C*1$_{Phenyl}$), 130.4 (s, 2C, *C*2+6$_{Phenyl}$), 128.8 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 128.7 (s, 1C, *C*4$_{Phenyl}$), 127.2 (s, 2C, *C*3+5$_{Phenyl}$), 126.4 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 119.5 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 82.2 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−B), 81.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−C$_6$H$_5$), 23.4 (s, 1C, OC(*C*H$_3$)$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Anmerkung: In Lösung kann selbst auf Raumtemperatur langsam analog zu Verbindung **27** *in Kapitel 2.3.6.2. eine Insertion des Acetonmoleküls in den Ring beobachtet werden. Eine saubere Isolierung und Charakterisierung des Insertionsproduktes waren jedoch nicht möglich.*

5.4.3 Darstellung von 13^{Ph}-Py



13^{Ph}-Py

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) wurde in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde mit Pyridin (49 mg, 0.62 mmol) in 1 mL Toluol versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde ein rötlicher Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung durch Abkühlen auf −30°C erhalten.

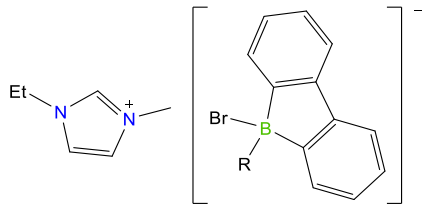
^{11}B-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ = −0.1 (s, 1B, B_{Ring}), −2.3 (s, 1B, *B*12), −3.8 (s, 1B, *B*7), −9.0 (s, 2B), −10.5 (s, 4B), −12.7 (s, 2B) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **13^{Ph}-Py:** *m/z* = 461.3318; gef.: *m/z* = 461.3329.

Anmerkung: In CD_2Cl_2 (und ebenso $CDCl_3$) wurde eine langsame Zersetzung des Produktes beobachtet. In weniger polaren Lösemitteln hingegen, wie C_6D_6 oder ähnlichem war die Löslichkeit zu gering. Aufgrund der Verunreinigungen war eine Zuordnung der Signale im ^{1}H- bzw. $^{13}C\{^1H\}$-NMR nicht möglich.

5.4.4 Weitere Reaktivitätsversuche von 13^{Ph}

5.4.4.1 Darstellung von 30



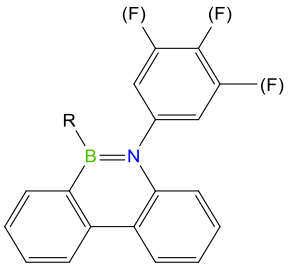
30

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) wurde in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde anschließend mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (89 mg, 0.47 mmol), suspendiert in 1 mL Toluol, versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung abgenommen, der farblose Rückstand mit Toluol (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

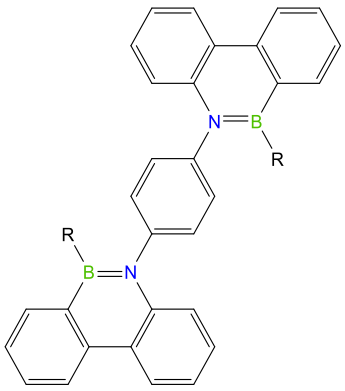
Eine saubere Isolierung des Produktes **30** durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Et_2O und langsames Abkühlen auf −30 °C erhalten.

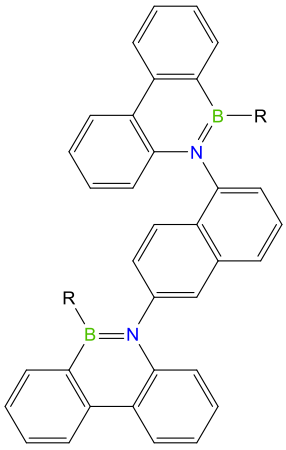
5.4.4.2 Darstellung von 31a-d



31a/31b



31c



31d

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) wurde in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde anschließend mit einer Lösung aus Azid **N1-N4** in 1 mL Benzol versetzt. Nach vollständiger Zugabe entstand eine gelbliche Lösung. Daraufhin wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und ein Feststoff durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan ausgefällt (Im Falle von Azid **N3** und **N4** wurde direkt ein farbloser Niederschlag beobachtet und

auf Zugabe von *n*-Hexan verzichtet). Der Überstand wurde abgetrennt, der Feststoff mit *n*-Hexan (10 × 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war für die Produkte **31a-d** nicht erfolgreich. Die Konnektivität der Produkte konnte lediglich über Röntgenstrukturanalyse im Festkörper von erhaltenen Einkristallen aus der jeweiligen Reaktionslösung bestimmt werden.

N1: Phenylazid (56 mg, 0.47 mmol)

^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6)(**31a**): δ = 32.5 (s, 1B, B_{Ring}) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **31a**: *m/z* = 473.3318; gef.: *m/z* = 473.3309.

N2: (3,4,5-Trifluorphenyl)azid (76 mg, 0.47 mmol)

^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6)(**31b**): δ = 32.4 (s, 1B, B_{Ring}) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **31b**: *m/z* = 527.3035; gef.: *m/z* = 527.3026.

N3: 1,4-diazidophenyl (38 mg, 0.24 mmol)

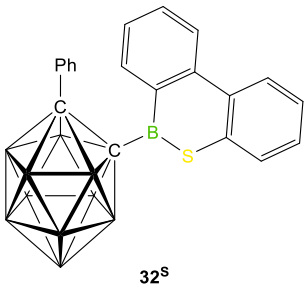
^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6)(**31c**): δ = 32.7 (s, 1B, B_{Ring}) ppm.

N4: 1,6-Diazidonaphtalin (70 mg, 0.24 mmol)

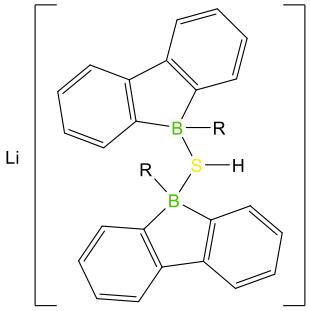
^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6)(**31d**): δ = 33.0 (s(sehr breit), 1B, B_{Ring}) ppm.

*Anmerkung: Aufgrund der Verunreinigungen war eine Zuordnung der weiteren Signale im ^{1}H-, ^{11}B- bzw. ^{13}C{^{1}H}-NMR der 1,2-Azaborinine **31a-d** nicht möglich.*

5.4.4.3 Darstellung von 32^{S}/33



32^{S}



33

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) wurde in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde mit S_8 (15 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Toluol versetzt und anschließend drei Stunden unter UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) gerührt. Daraufhin wurde die erhaltene Suspension filtriert und im Vakuum auf die Hälfte eingeengt. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan wurde ein schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (5x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch erneute Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war für die Produkte **32^{S}** und **33** nicht erfolgreich. Die Konnektivität der Produkte konnte lediglich über Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen aus der jeweiligen Reaktionslösung ermittelt werden.

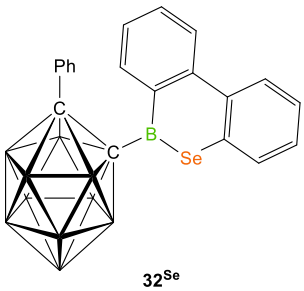
Farblose Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lösen in Benzol und langsame Diffusion von *n*-Pentan erhalten werden. Hierbei handelt es sich jedoch um das Nebenprodukt **33**, welches nur auf diese Weise nachgewiesen werden konnte.

^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6)(**32^{S}**): δ = 52.4 (s, 1B, B_{Ring}) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **32^{S}**: *m/z* = 414.2717; gef.: *m/z* = 414.2615.

*Anmerkung: Aufgrund der Verunreinigungen war eine Zuordnung der weiteren Signale im ^{1}H-, ^{11}B- bzw. ^{13}C{^{1}H}-NMR von **32^{S}** nicht möglich.*

5.4.4.3 Darstellung von 32^{Se}



32^{Se}

9-Brom-9-borafluoren (150 mg, 0.62 mmol) (**11-Br**) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei −30 °C vorgelegt. 1-Phenyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran **29** (140 mg, 0.62 mmol) in 2 mL Toluol suspendiert und langsam über zwei Stunden zugetropft. Die resultierende orangefarbige Suspension wurde mit rotem Se (37 mg, 0.47 mmol) in 1 mL Toluol versetzt und anschließend drei Stunden unter UV-Bestrahlung (λ = 250 nm) gerührt. Daraufhin wurde die erhaltene Suspension filtriert und im Vakuum auf die Hälfte eingeengt. Durch Zugabe von 5 mL *n*-Hexan wurde ein schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (5 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eine saubere Isolierung des Produktes durch weitere Fällung, Umkristallisation oder Ähnlichem war nicht erfolgreich.

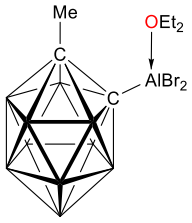
^{11}B-NMR (128.4 MHz, C_6D_6): δ = 60.2 (s, 1B, B_{Ring}) ppm.

HRMS (LIFDI): ber. für **32^{Se}**: *m/z* = 462.2061; gef.: *m/z* = 462.2055.

*Anmerkung: Aufgrund der Verunreinigungen war eine Zuordnung der weiteren Signale im ^{1}H-, ^{11}B- bzw. ^{13}C{^{1}H}-NMR von **84** nicht möglich.*

5.5 Synthese des Carboranyl-substituierten Aluminafluorens

5.5.1 Darstellung des Carboranyl-substituierten AlBr2-Addukts 34



34

$AlBr_3$ (2.00 g, 7.50 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und anschließend auf −30 °C gekühlt. Dann wurde bei −30 °C 1-Methyl-2-lithium-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran (1.23 g, 7.50 mmol) suspendiert in 10 mL Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL Benzol gewaschen und filtriert. Nach Zugabe von 0.5 mL Et_2O wurde die Reaktionslösung 30 Minuten gerührt und anschließend durch Zugabe von 15 mL *n*-Pentan ein farbloser Feststoff ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abgenommen, der Feststoff mit *n*-Hexan (3 × 5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.44 g (5.83 mmol, 78%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Toluol und Abkühlen auf −30 °C erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.57 (q, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, O(C*H*$_2$CH$_3$)$_2$), 3.18 (s, 1H, B12−*H*), 2.96 (s, 2H, B8+11−*H*), 2.90 (s, 1H, B7−*H*), 2.82 (s, 2H, B3+6−*H*), 2.61 (s, 2H, B9+10−*H*), 2.12 (s, 2H, B4+5−*H*), 1.90 (s, 3H, $C_{Cluster}$−C*H*$_3$), 0.57 (t, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, O(CH$_2$C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 2.2 (d, 1B, *B*12), −4.6 (d, 1B, *B*7), −6.8 (d, 2B, *B*8+11), −7.5 (d, 2B, *B*9+10), −9.0(d, 2B, *B*3+6), −10.5 (d, 2B, *B*4+5) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 76.3 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−Al), 76.2 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 71.9 (s, 1C, O(*C*H$_2$CH$_3$)$_2$), 26.2 (s, 1C, $C_{Cluster}$−*C*H$_3$), 12.8 (s, 1C, O(CH$_2$*C*H$_3$)$_2$) ppm.

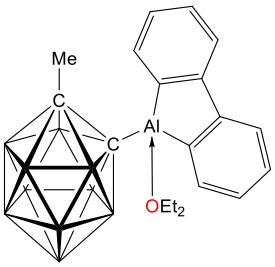
^{27}Al-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 110.4 (s, 1Al, $C_{Cluster}$−*Al*Br$_2$*OEt$_2$) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_7H_{23}AlB_{10}Br_2O$: C 20.11, H 5.54; gef.: C 18.44, H 5.35.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 2976 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2578 cm^{-1} (*B*−*H*, s).

5.5.2 Darstellung des Carboranyl-substituierten 9-Aluminafluoren 35



35

Alan-Addukt **34** (1.50 g, 3.59 mmol) wurde in 10 mL Toluol suspendiert und anschließend bei −30 °C mit 1,1'-Dilithiumbiphenyl (0.59 g, 3.59 mmol) suspendiert in 5 mL Toluol versetzt. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension filtriert und aus der erhaltenen Reaktionslösung ein farbloser Feststoff durch Zugabe von 10 mL *n*-Pentan ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 961 mg (2.34 mmol, 65%) eines farblosen Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch Lösen in Toluol und Diffusion von *n*-Hexan erhalten werden.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.84 (d, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.59 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 7.29 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.5 Hz, C3+10$_{Aryl}$−*H*), 7.20 (td, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.0 Hz, C4+9$_{Aryl}$−*H*), 3.36 (q, 4H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, O(C*H*$_2$CH$_3$)$_2$), 3.21 (s, 1H, B−*H*), 3.07 (s, 2H, B−*H*), 3.01 (s, 1H, B−*H*), 2.74 (s, 2H, B−*H*), 2.55 (s, 2H, B−*H*), 2.43 (s, 2H, B−*H*), 1.36 (s, 3H, $C_{Cluster}$−C*H*$_3$), 0.44 (t, 6H, $^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, O(CH$_2$C*H*$_3$)$_2$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 1.7 (d, 1B, *B*12), −4.9 (d, 1B, *B*7), −6.4 (d, 2B), −7.8 (d, 2B), −9.2(d, 2B), −10.0 (d, 2B) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 151.7 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 142.5 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−Al), 136.7 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 130.0 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 127.5 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 121.7 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 75.9 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH_3), 71.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−Al), 70.3 (s, 1C, O(*C*$H_2$$CH_3$)$_2$), 26.1 (s, 1C, $C_{Cluster}$−*C*H_3), 13.0 (s, 1C, O(CH_2*C*H_3)$_2$) ppm.

^{27}Al-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = n. d.

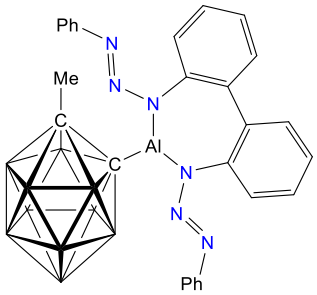
HRMS (LIFDI): ber. für **35**: *m/z* = 410.3193; gef.: *m/z* = 410.3178.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{19}H_{31}AlB_{10}O$: C 55.59, H 7.61; gef.: C 53.80, H 7.39.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3055 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2971 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2578 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 1578 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1445 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1419 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.5.3 Reaktivität von 35 gegenüber Aziden

5.5.3.1 Darstellung von 36a



36a

Aluminafluoren **35** (200 mg, 0.49 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und Phenylazid (116 mg, 0.98 mmol) gelöst in 1 mL Toluol zugtropft. Die Reaktion wurde drei Tage bei RT gerührt, wobei nach der anfänglichen orangen Färbung nach wenigen Stunden eine rötliche Verfärbung der Lösung zu beobachten war. Die erhaltene rote Lösung wurde anschließend im Vakuum auf die Hälfte eingeengt, und durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ein roter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (0.13 mmol, 26%) eines roten Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.72 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.49 (dm, 4H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, C2+6$_{Phenyl}$−*H*/C2‘+6‘$_{Phenyl}$−*H*), 7.23 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 7.12 (m, 6H, C3+5$_{Phenyl}$−*H*/C3‘+5‘$_{Phenyl}$−*H*/C3+10$_{Aryl}$−*H*), 6.95 (m, 4H, C4+4‘$_{Phenyl}$−*H*/C4+9$_{Aryl}$−*H*), 3.08 (s, 1H, B12−*H*), 2.82 (s, 2H, B−*H*), 2.77 (s, 1H, B−*H*), 2.40 (s, 2H, B−*H*), 2.36 (s, 2H, B−*H*), 2.11 (s, 2H, B−*H*), 1.38 (s, 3H, $C_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 2.2 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −6.4 (d, 2B, *B*8+11), −8.3 (d, 2B, *B*9+10), −9.7 (d, 4B, *B*3+4+5+6) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 143.7 (s, 2C, *C*1+1'$_{Phenyl}$), 140.9 (s, 2C, *C*1+12$_{Aryl}$−Al), 136.2 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 131.4 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 129.7 (s, 4C, *C*3+5$_{Phenyl}$/*C*3'+5'$_{Phenyl}$), 129.4 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 126.9 (s, 2C, *C*4+4'$_{Phenyl}$), 126.9 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 119.5 (s, 4C, *C*2+6$_{Phenyl}$/*C*2'+6'$_{Phenyl}$), 119.1 (s, 2C, *C*2+11$_{Aryl}$), 75.8 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH$_3$), 69.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−Al), 26.3 (s,1C, C$_{Cluster}$−*C*H$_3$) ppm.

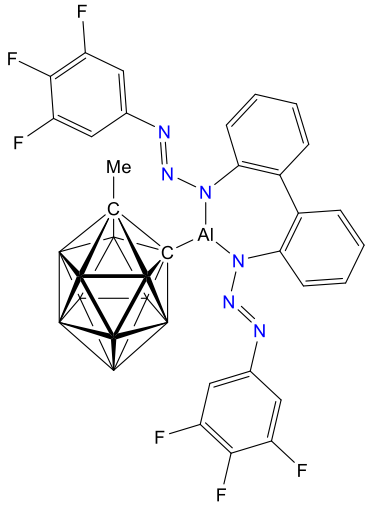
^{27}Al-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = n. d.

HRMS (LIFDI): ber. für **36a**: *m/z* = 574.3429; gef.: *m/z* = 574.3403.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{31}AlB_{10}N_6$: C 56.43, H 5.44, N 14.62; gef.: C 57.21, H 5.42, N 13.96.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3059 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2926 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2562 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 2164 cm^{-1} (*N*=*N*=*N*, w), 1591 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1483 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1434 cm^{-1} (*C*=*C*, s).

5.5.3.2 Darstellung von 36b



36b

Aluminafluoren **35** (200 mg, 0.49 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und 3,4,5-Trifluorphenylazid (170 mg, 0.98 mmol) gelöst in 1 mL Toluol zugtropft. Die Reaktion wurde sieben Tage bei 60 °C gerührt, wobei nach der anfänglichen orangen Färbung nach ca. einem Tag eine rötliche Verfärbung der Lösung zu beobachten war. Die erhaltene rote Lösung wurde anschließend im Vakuum auf die Hälfte eingeengt und durch Zugabe von 5 mL *n*-Pentan ein roter Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde mit *n*-Hexan (5 × 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (0.07 mmol, 14%) eines roten Feststoffes.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen in Benzol und Diffusion von *n*-Hexan erhalten.

^{1}H{^{11}B}-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 7.52 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, C2+11$_{Aryl}$−*H*), 7.16 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, C5+8$_{Aryl}$−*H*), 7.08 (dm, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, C3+10$_{Aryl}$−*H*), 6.95 (dm, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, C4+9$_{Aryl}$−*H*), 6.87 (m, 4H, C2+6$_{Phenyl}$−*H*/C2'+6'$_{Phenyl}$−*H*), 3.09 (s, 1H, B−*H*), 2.82 (s, 2H, B−*H*), 2.77 (s, 1H, B−*H*), 2.36 (s, 2H, B−*H*), 2.15 (s, 2H, B−*H*), 1.91 (s, 2H, B−*H*), 1.29 (s, 3H, C$_{Cluster}$−C*H*$_3$) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = 2.6 (d, 1B, *B*12), −5.0 (d, 1B, *B*7), −6.3 (d, 2B, *B*8+11), −8.2 (d, 2B, *B*9+10), −10.1 (d, 4B, *B*3+4+5+6) ppm.

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 153.3 (dd, 1C, $^3J_{CF}$ = 10.5 Hz, $^2J_{CF}$ = 5.1 Hz, *C*4/4'$_{Phenyl}$−F), 151.3 (dd, 1C, $^3J_{CF}$ = 10.5 Hz, $^4J_{CF}$ = 5.1 Hz, *C*4/4'$_{Phenyl}$−F), 139.8 (s, 1C, *C*1+12$_{Aryl}$−Al), 139.7 (d, 1C, $^3J_{CF}$ = 15.4 Hz, *C*3+5$_{Phenyl}$−F/*C*3'+5'$_{Phenyl}$−F), 139.6 (d, 1C, $^3J_{CF}$ = 15.4 Hz, *C*3+5$_{Phenyl}$−F/*C*3'+5'$_{Phenyl}$−F), 139.0 (td, 1C, $^3J_{CF}$ = 9.9 Hz, $^4J_{CF}$ = 4.0 Hz, *C*1+1'$_{Phenyl}$−F), 137.6 (d, 1C, $^3J_{CF}$ = 15.4 Hz, *C*3+5$_{Phenyl}$−F/*C*3'+5'$_{Phenyl}$−F), 137.5 (d, 1C, $^3J_{CF}$ = 15.4 Hz, *C*3+5$_{Phenyl}$−F/*C*3'+5'$_{Phenyl}$−F), 136.3 (s, 2C, *C*5+8$_{Aryl}$), 131.6 (s, 2C, *C*6+7$_{Aryl}$), 129.8 (s, 2C, *C*3+10$_{Aryl}$), 128.2 (s, 2C, *C*4+9$_{Aryl}$), 119.3 (s, 4C, *C*2+11$_{Aryl}$), 103.2 (m, 4C, *C*2+6$_{Phenyl}$−F), 75.5 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−CH_3), 68.1 (s, 1C, *C*$_{Cluster}$−Al), 26.4 (s, 1C, $C_{Cluster}$−*C*H_3) ppm.

^{27}Al-NMR (160 MHz, C_6D_6): δ = n. d.

^{19}F{^{1}H}-NMR (470 MHz, C_6D_6): δ = −131.2 (m, 2F, C3+5$_{Phenyl}$−*F*), −161.0 (m, 1F, C4$_{Phenyl}$−*F*) ppm.

HRMS (LIFDI): n. d.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{25}AlB_{10}N_6F_6$: C 47.51, H 3.69, N 12.31; gef.: C 48.61, H 3.79, N 12.57.

IR-Spektroskopie [$\tilde{\nu}$]: 3064 cm^{-1} (*C*$_{Aryl}$−*H*, w), 2930 cm^{-1} (*C*$_{Alkyl}$−*H*, w), 2571 cm^{-1} (*B*−*H*, s), 2115 cm^{-1} (*N*=*N*=*N*, m), 1621 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1520 cm^{-1} (*C*=*C*, s), 1484 cm^{-1} (*C*=*C*, m), 1444 cm^{-1} (*C*=*C*, m).

Anmerkung: Im ^{19}F-NMR ist (3,4,5-Trifluorphenyl)azid als Verunreinigung von 10% zu sehen. Diese Verunreinigung konnte auch durch weiteres Umkristallisieren nicht reduziert werden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. Süß-Fink, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 90-100.

[2] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539-3568.

[3] a) F. Jones, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, *39*, 213-219; b) F. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1879**, *35*, 41-42.

[4] a) A. Stock, K. Friederici, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 1959-1971; b) A. Stock, K. Friederici, O. Priess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3353-3365; c) A. Stock, E. Kuss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1923**, *56*, 789-808.

[5] a) J. Huheey, E. Keiter, R. Steudel, F. Breher, M. Finze, D. Johrendt, M. Kaupp, H. J. Lunk, U. Radius, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität* **2014**, Walter de Gruyter & Co., Berlin; b) E. Riedel, C. Janiak, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, *7. Auflage*, Walter de Gryuter & CO., Berlin.

[6] K. Wade, *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 792-793.

[7] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311-319.

[8] a) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3339-3342; b) W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 989-1001; c) P. Ragué Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.* **1998**, 3454-3470.

[9] R. N. Grimes, *Carboranes* **2016**, 3 rd., Academic Press/Elsevier Inc., London, UK.

[10] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179-2189.

[11] T. L. Heying, J. W. Ager Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089-1092.

[12] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, L. S. Podvisotskaya, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1967**, *10*, 2310-2316.

[13] L. A. Leites, L. E. Vinogradova, *J. Org. Chem.* **1977**, *125*, 37-41.

[14] D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, A. H. MacBride, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 793-804.

[15] J. Krebs, M. Haehnel, I. Krummenacher, A. Friedrich, H. Braunschweig, M. Finze, L. Ji, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8159-8167.

[16] S. Y. Erdyakov, Y. Z. Voloshin, I. G. Makarenko, E. G. Lebed, T. V. Potapova, A. V. Ignatenko, A. V. Vologzhanina, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 135-139.

[17] S. V. Svidlov, Y. Z. Voloshin, N. S. Yurgina, T. V. Potapova, A. Y. Belyy, I. V. Ananyev, Y. N. Bubnov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, *63*, 2343-2350.

[18] P. Kuehne, J. B. Pitner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4553-4569.

[19] M. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* **1983**, 249-282.

[20] L. Weber, J. Kahlert, L. Bohling, A. Brockhinke, H. G. Stammler, B. Neumann, R. A. Harder, P. J. Low, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2266-2281.

[21] H. Wang, J. Zhang, Z. Lin, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16817-16820.

[22] D. H. Brown, W. E. Smith, *Enzyme Chemistry: Impact and applications* **1990**, (Ed.: C. J. Suckling), Springer Netherlands, Dordrecht ,227-264.

[23] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, S. 541-547-; b) F. Haber, G. Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341-378.

[24] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.

[25] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.

[26] L. J. Taylor, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12365-12381.

[27] a) M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *1 8*, C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.

[28] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1-8.

[29] a) H. Braunschweig, I. Krummenacher, M. A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805; b) P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171-177.

[30] M. A. Légaré, M. A. Courtemanche, E. Rochette, F. G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513-516.

[31] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581; b) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6577-6578.

[32] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

[33] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5705-5709.

[34] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362-3375.

[35] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.

[36] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.

[37] B. Pachaly, W. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454-455.

[38] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786-1801.

[39] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.

[40] a) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. N. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413; b) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 96-115.

[41] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 7360-7363.

[42] a) A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.*, *24*, 97-143; b) S. Conejero, M. Paneque, M. L. Povede, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 572-580.

[43] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.

[44] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 9931-9934.

[45] a) C. Pranckevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2019**, *58*, 12893-12897; b) M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095-5103; c) T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 4098-4102.

[46] a) M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 2963-2968; b) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 13159-13163.

[47] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.

[48] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *162*, 77-124.

[49] E. Hückel, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *70*.

[50] a) R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 565-570; b) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*.

[51] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. N. McBride, J., R. Breslow, J. M. Hoffman, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017-3018.

[52] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945-1948.

[53] a) A. Steffen, R. M. Ward, W. D. Jones, T. B. Marder, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1950-1976; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379-385.

[54] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem* **2002**, *67*, 1333-1338.

[55] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 323-324.

[56] J. M. Davidson, C. M. French, *J. Chem. Soc.* **1960**, 191-195.

[57] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575-4577.

[58] a) H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 1-53; b) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216; c) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun. (Camb)* **2008**, 4487-4489; d) C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.

[59] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979-2981.

[60] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1889-1889.

[61] a) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83; b) C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 2955-2958.

[62] A. D. Miller, J. L. McBee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4992-4999.

[63] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922-5927.

[64] a) T.-C. U. P. Chung, **2002**; b) S. Biswas, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499-4506.

[65] C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1475-1486.

[66] J. W. B. Fyfe, A. J. B. Watson, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *3*, 31-55.

[67] a) P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911-12912; b) P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266-1274.

[68] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816-8817.

[69] a) U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991-994; b) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579-581; c) A. Hubner, M. Diefenbach, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 12514-12518.

[70] a) G. Wittig, W. Herwig, W. Reis, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1511-1512; b) C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131-134.

[71] a) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048; b) L. Zhang, Y. Cao, N. S. Colella, Y. Liang, J. L. Brédas, K. N. Houk, A. L. Briseno, *Acc Chem. Res.* **2015**, *48*, 500-509; c) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300; d) C. Li, M. Y. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Mullen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*.

[72] a) F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107-1121; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985-4022; c) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927-2931.

[73] W. Zhang, D. Yu, Z. Wang, B. Zhang, L. Xu, G. Li, N. Yan, E. Rivard, G. He, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 109-113.

[74] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532-2539.

[75] K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917-2927.

[76] L. E. Laperriere, S. Yruegas, C. D. Martin, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 937-943.

[77] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, Jr., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12512-12516.

[78] a) H. Braunschweig, A. Damme, J. O. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169-20177; b) H. Braunschweig, C. W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732-11746.

[79] K. Ansorg, H. Braunschweig, C. W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hugel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 2833-2836.

[80] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253-259.

[81] a) G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4303-4313; b) P. Braunstein, G. E. Herberich, M. Neuschütz, M. U. Schmidt, U. Englert, P. Lecante, A. Moesset, *Organometallics* **1998**, *17*, 2177-2182.

[82] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9159-9162.

[83] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 2977-2980.

[84] R. Sustmann, *Tetrahedron* **1971**, *29*, 2721-2724.

[85] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436-4437.

[86] F. Lindl, X. Guo, I. Krummenacher, F. Rauch, A. Rempel, V. Paprocki, T. Dellermann, T. E. Stennett, A. Lamprecht, T. Bruckner, K. Radacki, G. Belanger-Chabot, T. B. Marder, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2021**.

[87] a) Y. Shoji, N. Tanaka, S. Muranaka, N. Shigeno, H. Sugiyama, K. Takenouchi, F. Hajjaj, T. Fukushima, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12704; b) Y. Shoji, N. Shigeno, K. Takenouchi, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13223-13230.

[88] J. H. Barnard, S. Yruegas, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2016**, *35*, 929-931.

[89] S. Yruegas, J. H. Barnard, K. Al-Furaiji, J. L. Dutton, D. J. D. Wilson, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 1515-1518.

[90] a) Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3613-3659; b) X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**.

[91] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858-9861.

[92] V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11437-11444.

[93] S. Yruegas, C. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2017**, *36*, 2581-2587.

[94] J. Kashida, Y. Shoji, T. Fukushima, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1879-1885.

[95] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358-18361.

[96] C. Fan, G. L. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604-9606.

[97] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789-805; b) J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006-2026.

[98] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 941-947.

[99] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800-6803.

[100] S. Yruegas, K. Huang, D. J. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9902-9911.

[101] M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**.

[102] D. S. Wilbur, M.-K. Chyan, D. K. Hamlin, B. B. Kealev, R. Risler, P. M. Pathare, K. Quinn, R. L. Vesella, C. Foulon, M. Zalutsky, T. K. Wedge, M. F. Hawthorne, *Bioconjug. Chem.* **2004**, *15*, 203-223.

[103] M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, A. Tweedale, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2426-2428.

[104] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie* **2013**, 5. Auflage, Wiley-VCH.

[105] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1-19.

[106] M. S. M. Philipp, M. J. Krahfuss, K. Radacki, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4007-4019.

[107] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 5689-5693.

[108] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, *47*, 10903-10914.

[109] H. Braunschweig, C. W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229-12233.

[110] a) H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 2041-2044; b) H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4250-4252.

[111] a) H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006-8013; b) L. Mailänder, *Dissertation Universität Würzburg* **2016**; c) H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 6347-6351.

[112] F. Lindl, *Dissertation Universität Würzburg* **2021**.

[113] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819-2825.

[114] M. Meier, *Dissertation Universität Würzburg* **2018**.

[115] a) B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866-868; b) K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 61-68.

[116] S. Yruegas, J. C. Axtell, K. O. Kirlikovali, A. M. Spokoyny, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2892-2895.

[117] a) D. Mannig, H. Nöth, H. Prigge, A. R. Rotsch, S. Gopinathan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 1-20; b) J. M. Breunig, A. Hübner, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2013**, *32*, 6792-6799.

[118] a) F. Rauch, S. Fuchs, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12794-12808; b) K. M. M. Josef, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle* **1989**.

[119] S. J. Cassidy, I. Brettell-Adams, L. E. McNamara, M. F. Smith, M. Bautista, H. Cao, M. Vasiliu, D. L. Gerlach, F. Qu, N. I. Hammer, D. A. Dixon, P. A. Rupar, *Organometallics* **2018**, *37*, 3732-3741.

[120] M. F. Smith, S. J. Cassidy, I. A. Adams, M. Vasiliu, D. L. Gerlach, D. A. Dixon, P. A. Rupar, *Organometallics* **2016**, *35*, 3182-3191.

[121] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241; b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1849-1868; c) N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 4303-4325; d) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261; e) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

[122] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257.

[123] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629-4631.

[124] J. Ramler, C. Lichtenberg, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10250-10258.

[125] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808-6811.

[126] a) T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167-3173; b) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.

[127] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.

[128] a) R. Báez-Grez, L. Ruiz, R. Pino-Rios, W. Tiznado, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 13446-13453; b) F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Sola, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6434-6451.

[129] T. I. Madzhidov, G. A. Chmutova, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, *63*.

[130] R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1952**, *5*, 458-462.

[131] a) M. Finze, *Dissertation Universität Duisburg/Wuppertal/Hannover* **2004**; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180-9196.

[132] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int Ed.* **2016**, *55*, 5606-5609.

[133] a) E. A. Jacobs, R. Chandrasekar, D. A. Smith, C. M. White, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 44-48; b) L. Susse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940-6943; c) J. M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T. N. Pham, P. J. Madec, A. C. Gaumont, *Chem. Commun. (Camb)* **2003**, 54-55; d) Q. Sun, C. G. Daniliuc, X. Yu, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7815-7821.

[134] W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 164-177.

[135] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003-2013.

[136] H.-L. le Châtelier, *Acad. Sci. Paris* **1884**, *99*, 786-789.

[137] a) G. Balzer, H. Duddeck, U. Fleischer, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *357*, 473-476; b) H. Duddeck, *Progress in NMR Spektroscopy* **1995**, *27*.

[138] K. S. Thanthiriwatte, S. R. Gwaltney, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2434-2439.

[139] S. Muhammad, M. R. S. A. Janjua, Z. Su, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12551-12557.

[140] a) N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3539-3560; b) J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 608-623; c) J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, N. Ignat'ev, M. Finze, *J. Fluorine Chem.* **2018**, *206*, 54-60.

[141] J. J. Baker, K. H. M. Al Furaiji, O. T. Liyanage, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1581-1587.

[142] T. Bischof, X. Guo, I. Krummenacher, L. Beßler, Z. Lin, M. Finze, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**.

[143] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353-6359.

[144] a) A. M. Spokoyny, C. W. Machan, D. J. Clingerman, M. S. Rosen, M. J. Wiester, R. D. Kennedy, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, C. A. Mirkin, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 590-596; b) A. Weller, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 577-578.

[145] J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* **2017**, *3rd Edition*.

[146] P. M. Miura-Akagi, M. L. Nakashige, C. K. Maile, S. M. Oshiro, J. R. Gurr, W. Y. Yoshida, A. T. Royappa, C. E. Krause, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, M. F. Cain, *Organometallics* **2016**, *35*, 2224-2231.

[147] W. Zhang, G. Li, L. Xu, Y. Zhuo, W. Wan, N. Yan, G. He, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4444-4450.

[148] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559-13568.

[149] Y. Li, R. K. Siwatch, T. Mondal, Y. Li, R. Ganguly, D. Koley, C. W. So, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4112-4120.

[150] K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1869-1875.

[151] K. Huang, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 330-337.

[152] H. Kelch, S. Kachel, J. Wahler, M. A. Celik, A. Stoy, I. Krummenacher, T. Kramer, K. Radacki, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15387-15391.

[153] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844-17849.

[154] T. A. Bartholome, K. R. Bluer, C. D. Martin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6319-6322.

[155] N. Wiberg, G. Hübler, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1317-1321.

[156] M. F. Ibad, P. Langer, F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17757-17768.

[157] M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406-9414.

[158] H. Braunschweig, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14513-14515.

[159] F. A. L. Anet, I. Yavari, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *48*, 4221-4224.

[160] H. Tabata, H. Suzuki, K. Akiba, H. Takahashi, H. Natsugari, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5984-5993.

[161] a) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 3073-3076; b) M. J. S. Dewar, in *Boron-Nitrogen Chemistry*, **1964**, pp. 227-250.

[162] M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 1344-1347.

[163] F. A. Davis, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3511-3515.

[164] R. Köster, A.-A. Pourzal, *Synthesis* **1973**, 674-676.

[165] J. Chen, X. Fang, Z. Bajko, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5088-5091.

[166] P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1675-1677.

[167] A. D. Rohr, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2011**, *30*, 3698-3700.

[168] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6658-6661.

[169] S. Kirschner, S. S. Bao, M. K. Fengel, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5060-5065.

[170] a) D. Franz, T. Szilvasi, E. Irran, S. Inoue, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10037; b) R. A. Zingaro, B. H. Steeves, K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 320-323.

[171] R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1125-1133.

[172] D. Franz, E. Irran, S. Inoue, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14489-14493.

[173] a) M. Gast, J. Anton, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 4074-4083; b) A. Decken, F. P. Gabbai, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3853-3854; c) T. Matsumoto, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4211-4214.

[174] J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1501-1502.

[175] H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, C29-C31.

[176] a) T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148-8150; b) R. Drescher, S. Lin, A. Hofmann, C. Lenczyk, S. Kachel, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5559-5564.

[177] J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2976-2983.

[178] a) T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1658-1660; b) T. Matsumoto, K. Tanaka, K. Tanaka, Y. Chujo, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8697-8707.

[179] R. Drescher, L. Wüst, C. Mihm, I. Krummenacher, A. Hofmann, J. Goettel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 10400-10404.

[180] R. Drescher, *Dissertation Universität Würzburg* **2021**.

[181] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, J. D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 9568-9571.

[182] R. Drescher, B. Ritschel, R. D. Dewhurst, A. Deissenberger, A. Hofmann, H. Braunschweig, *Chem. Commun. (Camb)* **2021**, *57*, 7505-7508.

[183] Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. So.c Rev.* **2012**, *41*, 7857-7889.

[184] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* 2015, *71*, 3-8.

[185] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 2008, *64*, 112-122.

[186] A. Toppino, A. R. Genady, M. E. El-Zaria, J. Reeve, F. Mostofian, J. Kent, J. F. Valliant, *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 8743-8749.

[187] K. L. Chan, S. E. Watkins, C. S. Mak, M. J. McKiernan, C. R. Towns, S. I. Pascu, A. B. Holmes, *Chem. Commun. (Camb)* 2005, 5766-5768.

[188] V. I. Timokhin, I. A. Guzei, R. West, *Silicon Chem.* 2007, *3*, 239-242.

[189] A. Grunwald, S. J. Goodner, D. Munz, *J. Vis. Exp.* 2019.

7 ANHANG

7.1 DATEN ZUR FESTKÖRPERSTRUKTURBESTIMMUNG MITTELS RÖNTGENBEUGUNG

Verbindung	2a	3a	3b
Empirische Formel	$C_8H_{15}B_{11}Br_2$	$C_{28}H_{46}B_{11}Br_2N$	$C_{28}H_{46}B_{11}Cl_2N$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	389.93	675.39	586.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*–1	$P2_1$	$P2_1$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	6.796(10)	10.224(4)	10.199(4)
b [Å]	10.293(14)	17.552(5)	17.514(6)
c [Å]	12.439(19)	10.372(3)	10.398(4)
α [°]	111.214(4)	90	90
β [°]	90.283(4)	117.314(2)	117.390(9)
γ [°]	103.696(4)	90	90
Volumen [Å^3]	784.14(19)	1653.84(10)	1649.10(10)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.651	1.356	1.181
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5.146	2.472	0.218
F(000)	376	692	620
Beugungsbereich [°]	1.765 bis 27.388	2.210 bis 27.165	2.206 bis 27.901
Gemessene Reflexe	3493	21802	30976
Unabhängige Reflexe	3493	7304	7857
Transmission (Max./ Min.)		0.5047/ 0.3549	0.7456/ 0.5745
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	3493/ 36/ 191	7304/ 73/ 397	7857/ 1/ 397
GOF von F^2	1.084	0.948	1.023
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0754 wR_2 = 0.2006	R_1 = 0.0353 wR_2 = 0.0565	R_1 = 0.0424 wR_2 = 0.1030
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0824 wR_2 = 0.2044	R_1 = 0.0471 wR_2 = 0.0593	R_1 = 0.0469 wR_2 = 0.1061
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	2.333/ −2.477	0.627/ −0.473	0.405/ −0.389
CCDC-Nummer			

Verbindung	3c	4	5
Empirische Formel	$C_{23}H_{44}B_{11}Br_2N$	$C_{28}H_{47}B_{11}BrN$	$C_{35}H_{54}B_{11}N$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	613.32	596.48	607.70
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.132(10)	10.227(2)	10.671(4)
b [Å]	19.292(10)	17.167(2)	10.913(5)
c [Å]	15.454(10)	10.433(2)	16.948(6)
α [Å]	90	90	106.178(12)
β [Å]	101.797(10)	118.684(2)	106.377(16)
γ [Å]	90	90	92.965(11)
Volumen [Å^3]	2956.95	1606.98(5)	1800.3(13)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.378	1.233	1.121
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.561	1.864	0.059
F(000)	1256	624	652
Beugungsbereich [°]	3.713 bis 72.104	4.832 bis 72.106	1.963 bis 26.371
Gemessene Reflexe	55076	14851	44142
Unabhängige Reflexe	5831	5720	7368
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.693	0.598/ 0.103	0.7455/0.6931
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	5831/ 0/ 353	5720/ 1/ 392	7368/ 84/ 485
GOF von F^2	1.053	1.037	1.035
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0268 wR_2 = 0.0637	R_1 = 0.0313 wR_2 = 0.0821	R_1 = 0.0447 wR_2 = 0.1099
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0302 wR_2 = 0.0667	R_1 = 0.0315 wR_2 = 0.0824	R_1 = 0.0541 wR_2 = 0.1178
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.474 / −0.818	0.445 / −0.459	0.299/ −0.214
CCDC-Nummer			

Verbindung	6a	6b	7
Empirische Formel	$C_{28}H_{46}B_{11}N$	$C_{23}H_{44}B_{11}N$	$C_{33}H_{54}B_{11}N_3$, C_7H_8
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	515.57	453.50	703.83
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*–1	$P2_1$	$P2_1$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.459(2)	14.902(10)	10.699(11)
b [Å]	11.403(2)	11.817(10)	30.913(4)
c [Å]	28.353(5)	15.329(10)	12.738(10)
α [Å]	86.483(2)	90	90
β [Å]	80.367(2)	94.129(10)	104.674(5)
γ [Å]	64.742(2)	90	90
Volumen [Å^3]	3014.99(11)	2692.39(3)	4075.5(7)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.136	1.119	1.147
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.421	0.405	0.062
F(000)	1104	976	1512
Beugungsbereich [°]	3.162 bis 74.503	3.996 bis 72.124	2.075 bis 26.491
Gemessene Reflexe	52310	121121	67443
Unabhängige Reflexe	12257	5309	8384
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.139	1.000/ 0.664	0.745/ 0.692
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	12257/ 0/ 854	5309/ 0/ 338	8384/ 937/ 603
GOF von F^2	1.027	1.045	1.079
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0807 wR_2 = 0.1889	R_1 = 0.0428 wR_2 = 0.1092	R_1 = 0.0665 wR_2 = 0.1568
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0982 wR_2 = 0.2040	R_1 = 0.0454 wR_2 = 0.1116	R_1 = 0.0886 wR_2 = 0.1674
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.365/ −0.384	0.283/ −0.181	0.308/ −0.274
CCDC-Nummer			

Verbindung	8a	8b	9-MePy
Empirische Formel	$C_{33}H_{54}B_{11}NO_2$	$C_{24}H_{44}B_{11}NO$	$C_{50}H_{58}B_{11}NO_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	615.68	481.51	823.88
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	12.751(6)	23.872(5)	13.253(6)
b [Å]	15.873(8)	8.939(2)	16.746(7)
c [Å]	17.394(7)	27.480(6)	20.460(10=
α [Å]	90	90	90
β [Å]	93.169(10)	103.163(2)	96.569(2)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	3515.2(3)	5709.9(2)	4510.8(4)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.163	1.120	1-213
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.065	0.437	0.068
F(000)	1320	2064	1744
Beugungsbereich [°]	2.051 bis 27.128	3.303 bis 72.093	1.547 bis 26.022
Gemessene Reflexe	38963	23457	74095
Unabhängige Reflexe	7768	5597	8828
Transmission (Max./ Min.)	0.745/ 0.675	1.000/ 0.787	
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	7768/ 30/ 442	5597/ 36/ 380	8828/ 664/ 725
GOF von F^2	1.040	1.050	1.076
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0543 wR_2 = 0.1125	R_1 = 0.0660 wR_2 = 0.1845	R_1 = 0.0847 wR_2 = 0.1782
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0936 wR_2 = 0.1318	R_1 = 0.0949 wR_2 = 0.2140	R_1 = 0.1527 wR_2 = 0.2050
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.345/ −0.514	0.576/ −0.267	0.354/ −0.370
CCDC-Nummer			

Verbindung	10	13	13-THF
Empirische Formel	$C_{24}H_{35}B_{11}N_6$	$C_{15}H_{21}B_{11}$	$C_{19}H_{29}B_{11}O$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	526.49	320.23	392.33
Temperatur [K]	101(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Tetragonal
Raumgruppe	*P*–1	$P2_1$	$P4_2/n$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.8678(4)	6.7358(10)	27.0865(2)
b [Å]	11.4622(4)	11.9489(2)	27.0865(2)
c [Å]	12.8457(4)	11.5149(2)	12.6873(2)
α [Å]	71.080(10)	90	90
β [Å]	73.964(10)	103.165(2)	90
γ [Å]	70.366(10)	90	90
Volumen [Å^3]	1400.35(8)	902.42(3)	9308.4(2)
Z	2	2	16
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.249	1.178	1.120
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.070	0.403	0.428
F(000)	552	332	3296
Beugungsbereich [°]	1.951 bis 27.113	3.943 bis 77.753	2.307 bis 72.117
Gemessene Reflexe	50848	14895	40096
Unabhängige Reflexe	6157	3832	9061
Transmission (Max./ Min.)	0.7455/ 0.7231	1.000/ 0.745	1.000/ 0.305
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	6157/ 0/ 384	3832/ 1/ 246	9061/ 949/ 732
GOF von F^2	1.043	1.032	1.066
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0420 wR_2 = 0.1054	R_1 = 0.0466 wR_2 = 0.1221	R_1 = 0.0964 wR_2 = 0.2815
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0459 wR_2 = 0.1084	R_1 = 0.483 wR_2 = 0.1245	R_1 = 0.1044 wR_2 = 0.2922
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.297/ −0.514	0.276/ −0.244	0.792/ −0.311
CCDC-Nummer		2172383	2172384

Verbindung	13-Aceton	13-Py	13-DMAP
Empirische Formel	$C_{21}H_{30}B_{11}O$	$C_{32}H_{38}B_{11}N$	$C_{28}H_{37}B_{11}N_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	417.36	555.54	520.50
Temperatur [K]	100(2=	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*–1	*P*2	$P2_1/c$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	7.8822(10)	12.3347(10)	13.6036(3)
b [Å]	11.7078(2)	21.7120(10)	13.3357(2)
c [Å]	13.3880(3)	13.3034(10)	16.4811(2)
α [Å]	105.252(2)	90	90
β [Å]	90.534(2)	115.8590(10)	96.337(2)
γ [Å]	92.608(2)	90	90
Volumen [Å^3]	1190.45(4)	3206.05(5)	2971.63(9)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.164	1.151	1.163
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.448	0.441	0.450
F(000)	438	1168	1096
Beugungsbereich [°]	3.423 bis 72.126	3.692 bis 72.089	3.269 bis 72.124
Gemessene Reflexe	16474	132661	24182
Unabhängige Reflexe	4698	12634	5849
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.520	1.000/ 0.443	1.000/ 0.575
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	4698/ 0/ 311	12634/ 883/ 870	5849/ 0/ 383
GOF von F^2	1.103	1.018	1.047
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0457 wR_2 = 0.1233	R_1 = 0.0404 wR_2 = 0.1032	R_1 = 0.0516 wR_2 = 0.1346
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0546 wR_2 = 0.1366	R_1 = 0.0425 wR_2 = 0.1064	R_1 = 0.0576 wR_2 = 0.1423
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.290/ −0.304	0.603/ −0.260	0.310/ −0.265
CCDC-Nummer	2172386	2172395	2172390

Verbindung	13-CN	13-Azo	13-Benzo
Empirische Formel	$C_{36}H_{34}B_{11}N_4$	$C_{27}H_{31}B_{11}N_2$	$C_{40}H_{43}B_{11}O$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	641.58	502.45	658.65
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	11.7875(2)	9.3269(2)	99.978(10)
b [Å]	15.2986(2)	10.7482(3)	99.704(10)
c [Å]	20.2584(3)	15.4044(5	106.940(10)
α [Å]	90	84.763(2)	99.978(10)
β [Å]	90	83.031(2)	99.704(10)
γ [Å]	90	64.644(2)	106.940(10)
Volumen [Å^3]	3653.24(10)	1383.84(7)	7497.98(8)
Z	4	2	8
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.166	1.206	1.167
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.064	0.470	0.468
F(000)	1332	524	2768
Beugungsbereich [°]	1.999 bis 26.018	2.893 bis 72.116	2.615 bis 72.128
Gemessene Reflexe	169962	5446	146872
Unabhängige Reflexe	7192	5446	29212
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.351	1.000/ 0.393	1.000/ 0.814
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	7192/ 417/ 531	5446/ 0/ 363	29212/ 1074/ 2082
GOF von F^2	1.180	1.236	1.035
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0484 wR_2 = 0.1497	R_1 = 0.0932 wR_2 = 0.3058	R_1 = 0.0423 wR_2 = 0.1117
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0494 wR_2 = 0.1508	R_1 = 0.0967 wR_2 = 0.3068	R_1 = 0.0517 wR_2 = 0.1173
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.652/ −0.229	0.617/ −0.511	0.405/ −0.284
CCDC-Nummer			

Verbindung	13-Se_2Ph_2	14a	14b
Empirische Formel	$C_{30}H_{38}B_{11}Se_2$	$C_{22}H_{34}B_{11}ClN_2$	$C_{21}H_{32}B_{11}BrN_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	675.43	480.87	511.30
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	*Monoklin*	*Triklin*	*Triklin*
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	11.3001(2)	11.5814(4)	11.2198(2)
b [Å]	24.7919(3)	11.8432(2)	12.3639(2)
c [Å]	11.7769(2)	19.2339(3)	18.584(2)
α [Å]	90	89.809(10)	93.010(10)
β [Å]	105.733(10)	89.126(2)	90.545(10)
γ [Å]	90	89.229(2)	92.652(19)
Volumen [Å^3]	3175.70(9)	2637.58(11)	2581.78(7)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.413	1.211	1.315
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.045	1.371	2.248
F(000)	1364	1008	1048
Beugungsbereich [°]	3.566 bis 68.247	3.733 bis 72.129	2.371 bis 72.123
Gemessene Reflexe	28915	19395	55977
Unabhängige Reflexe	5811	19395	10152
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.810	1.000/ 0.752	1.000/ 0.743
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	5811/ 0/ 400	19395/ 1050/ 848	10152/ 0/ 657
GOF von F^2	1.049	1.226	1.032
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0319 wR_2 = 0.0821	R_1 = 0.0959 wR_2 = 0.2804	R_1 = 0.0360 wR_2 = 0.0947
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0366 wR_2 = 0.0860	R_1 = 0.1102 wR_2 = 0.3093	R_1 = 0.0440 wR_2 = 0.1012
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.968/ −0.480	0.528/ −0.713	0.774/ −0.603
CCDC-Nummer			

Verbindung	15a	15b	15c
Empirische Formel	$C_{23}H_{27}B_{11}$	$C_{29}H_{31}B_{11}$	$C_{36}H_{48}B_{22}$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	422.35	498.45	718.56
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.5418	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhomisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	Pbca	Pbcn
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	11.8754(10)	9.2799(10)	22.2100(3)
b [Å]	7.626(10)	19.5663(10)	9.2344(19)
c [Å]	26.3113(3)	30.2522(2)	19.8817(3)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	91.859(10)	90	90
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	2381.67(5)	5492.99(7)	4077.66(9)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.178	1.205	1.170
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.427	0.449	0.410
F(000)	880	2080	1496
Beugungsbereich [°]	3.361 bis 72.119	2.921 bis 72.116	3.981 bis 70.074
Gemessene Reflexe	4701	57872	21725
Unabhängige Reflexe	4701	5412	3878
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.720	1.000/ 0.896	1.000/ 0.769
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	4701/ 0/ 322	5412/ 0/ 372	3878/ 36/ 299
GOF von F^2	1.128	1.161	1.068
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.1078 wR_2 = 0.2870	R_1 = 0.0539 wR_2 = 0.1205	R_1 = 0.0496 wR_2 = 0.1362
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.1119 wR_2 = 0.2887	R_1 = 0.0588 wR_2 = 0.1235	R_1 = 0.0600 wR_2 = 0.1513
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.553/ −0.708	0.269/ −0.241	0.767/ −0.195
CCDC-Nummer			

Verbindung	16b	16c	16d
Empirische Formel	$C_{24}H_{36}B_{11}$	$C_{23}H_{29}B_{11}$	$C_{23}H_{28}B_{11}Br$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	443.44	424.37	503.27
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	12.6143(2)	15.9256(10)	8.9395(10)
b [Å]	21.4357(3)	12.1813(10)	9.8238(10)
c [Å]	13.0722(2)	24.8883(2)	29.8355(3)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	116.555(2)	97.611(10)	90
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	3161.79(10)	4785.66(6)	2620.15(5)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	0.932	1.178	1.276
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.334	0.425	2.190
F(000)	940	1776	1024
Beugungsbereich [°]	4.050 bis 72.126	2.799 bis 72.120	2.962 bis 72.122
Gemessene Reflexe	30581	82910	18877
Unabhängige Reflexe	6233	9421	5155
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.526	1.000/ 0.511	1.000/ 0.578
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	6233/ 0/ 330	9421/ 0/ 635	5155/ 0/ 318
GOF von F^2	1.044	1.048	1.046
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0519 wR_2 = 0.1383	R_1 = 0.0435 wR_2 = 0.1129	R_1 = 0.0363 wR_2 = 0.0891
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0583 wR_2 = 0.1439	R_1 = 0.0467 wR_2 = 0.1162	R_1 = 0.0376 wR_2 = 0.0899
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.525/ −0.283	0.302/ −0.270	0.973/ −0.400
CCDC-Nummer	2172385	2172393	2172387

Verbindung	16e	16a-*t*BuCN	16d-*t*BuCN
Empirische Formel	$C_{40}H_{54}B_{22}$	$C_{26}H_{42}B_{11}N$	$C_{28}H_{37}B_{11}BrN$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	772.65	487.51	586.40
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	*I*2/a	*P*–1	*P*–1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	23.8794(3)	15.8288(10)	9.6639(2)
b [Å]	8.0920(10)	16.0876(2)	9.8598(2)
c [Å]	25.8583(3)	21.5724(10)	17.3492(3)
α [Å]	90	94.138(10)	84.800(10)
β [Å]	116.084(2)	92.684(10)	80.733(2)
γ [Å]	90	106.677(10)	68.625(2)
Volumen [Å^3]	4487.74(12)	5235.45(8)	1518.39(6)
Z	4	6	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.144	0.928	1.283
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.405	0.343	1.972
F(000)	1616	1560	604
Beugungsbereich [°]	3.807 bis 72.124	2.879 bis 72.125	2.582 bis 72.120
Gemessene Reflexe	49324	98609	19819
Unabhängige Reflexe	4399	20327	5981
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.836	1.000/ 0.765	1.000/ 0.541
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	4399/ 0/ 291	20327/ 522/ 1186	5981/ 0/ 414
GOF von F^2	1.030	1.040	1-052
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0444 wR_2 = 0.1157	R_1 = 0.0519 wR_2 = 0.1308	R_1 = 0.0316 wR_2 = 0.0804
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0473 wR_2 = 0.1187	R_1 = 0.0650 wR_2 = 0.1379	R_1 = 0.0348 wR_2 = 0.0823
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.525/ −0.283	0.355/ −0.261	0.429/ −0.240
CCDC-Nummer		2172391	2172388

Verbindung	17a-*t*BuCN	17b-*t*BuCN	17c-DMAP
Empirische Formel	$C_{23}H_{29}BBrN$	$C_{25}H_{25}BBrN$	$C_{28}H_{33}BBrN_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	410.19	430.18	488.28
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	*P*–1	*P*–1	*C*2/c
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.1163(2)	9.2177	39.1829(4)
b [Å]	9.2445(2)	10.2602	9.7414(10)
c [Å]	14.8961(2)	13.2793	13.0827(10)
α [Å]	92.922(10)	107.932(10)	90
β [Å]	107.409(10)	90.235(10)	93.923(10)
γ [Å]	114.918(2)	114.595(10)	90
Volumen [Å^3]	1063.39(4)	1073.71(2)	4981.80(8)
Z	2	2	8
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.281	1.331	1.302
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.652	2.660	2.365
F(000)	428	444	2040
Beugungsbereich [°]	3.176 bis 72.129	3.540 bis 72.107	2.261 bis 72.119
Gemessene Reflexe	42290	41086	44516
Unabhängige Reflexe	4187	4171	4870
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.709	1.000/ 0.696	1.000/ 0.718
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	4187/ 0/ 239	4171/ 0/ 256	4870/ 0/ 294
GOF von F^2	1.059	1.066	1.081
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0267 wR_2 = 0.0723	R_1 = 0.0254 wR_2 = 0.0651	R_1 = 0.0330 wR_2 = 0.0876
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0278 wR_2 = 0.0731	R_1 = 0.0261 wR_2 = 0.0659	R_1 = 0.0354 wR_2 = 0.0890
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.472/ −0.359	0.761/ −0.548	0.690/ −0.524
CCDC-Nummer	2172392	2172389	2172394

Verbindung	18	19a	19b
Empirische Formel	$C_{26}H_{36}B_{11}P$	$C_{21}H_{26}B_{11}N$	$C_{24}H_{32}B_{11}N$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	498.43	411.34	453.41
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	*P*bca	*P*bca	*P*na2$_1$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	13.0525(10)	7.7729(2)	19.6516(4)
b [Å]	17.3466(10)	18.5116(4)	17.4125(4)
c [Å]	23.5105(2)	31.4804(8)	7.4125(2)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	90	90	90
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	5323.17(7)	4529.68	2536.42
Z	8	8	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.244	1.206	1.187
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.007	0.448	0.443
F(000)	2096	1712	952
Beugungsbereich [°]	3.760 bis 72.114	2.807 bis 77.293	3.391 bis 72.113
Gemessene Reflexe	48192	33271	12337
Unabhängige Reflexe	5237	4754	4182
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.355	1.000/ 0.928	1.000/ 0.783
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	5237/ 6/ 384	4754/ 0/ 309	4182/ 1/ 339
GOF von F^2	1.028	1.019	1.002
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0348 wR_2 = 0.0919	R_1 = 0.0543 wR_2 = 0.1294	R_1 = 0.0460 wR_2 = 0.1190
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0364 wR_2 = 0.0932	R_1 = 0.0813 wR_2 = 0.1512	R_1 = 0.0537 wR_2 = 0.1371
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.355/ −0.347	0.291/ −0.255	0.300/ −0.224
CCDC-Nummer			

Verbindung	19d	19e	19f
Empirische Formel	$C_{48}H_{52}B_{22}F_6N_2$	$C_{22}H_{25}B_{11}F_3N$	$C_{21}H_{25}B_{11}N_2O_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	1008.73	479.34	456.34
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	23.7935(2)	10.0195(10)	8.3965(10)
b [Å]	10.8963(10)	7.8318(10)	20.0585(2)
c [Å]	20.2347(8)	30.3358(3)	13.7925(10)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	102.549(10)	92.817(10)	91.757(10)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	5120.74(8)	2377.60(5)	2321.86(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.308	1.339	1.305
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.671	0.693	0.571
F(000)	2072	984	944
Beugungsbereich [°]	3.806 bis 72.117	2.917 bis 67.071	3.891 bis 72.120
Gemessene Reflexe	52450	18234	48499
Unabhängige Reflexe	10068	4240	4574
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.811	1.000/ 0.818	1.000/ 0.670
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	10068/ 0/ 725	4240/ 0/ 345	4574/ 0/ 336
GOF von F^2	0.925	1.010	1.046
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0348 wR_2 = 0.0919	R_1 = 0.0553 wR_2 = 0.1462	R_1 = 0.0387 wR_2 = 0.1030
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0348 wR_2 = 0.0919	R_1 = 0.0608 wR_2 = 0.1522	R_1 = 0.0420 wR_2 = 0.1057
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.375/ −0.320	0.839/ −0.272	0.299/ −0.242
CCDC-Nummer			

Verbindung	19g	19h	20a
Empirische Formel	$C_{23}H_{31}B_{11}N_2$	$C_{22}H_{28}B_{11}NO$	$C_{22}H_{35}B_{11}N_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	454.41	441.36	446.43
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	15.1080(10)	15.2386(2)	17.3299(10=
b [Å]	7.8921(10)	7.7944(10)	8.0250(10)
c [Å]	21.2162(2)	20.6075(3)	22.3249(2)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	99.5410(10)	101.3940(10)	103.1780(10)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	2494.70(4)	2399.43(6)	3023.02(5)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.210	1.222	0.981
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.463	0.488	0.371
F(000)	952	920	944
Beugungsbereich [°]	3.344 bis 72.129	2.958 bis 77.066	2.619 bis 72.128
Gemessene Reflexe	109708	16721	89728
Unabhängige Reflexe	4905	4904	5950
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.801	1.000/ 0.917	1.000/ 0.835
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	4905/ 0/ 338	4904/ 0/ 328	5950/ 0/ 331
GOF von F^2	1.030	1.041	1.037
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0404 wR_2 = 0.1092	R_1 = 0.0421 wR_2 = 0.1162	R_1 = 0.0418 wR_2 = 0.1115
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0438 wR_2 = 0.1127	R_1 = 0.0488 wR_2 = 0.1208	R_1 = 0.0453 wR_2 = 0.1148
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.269/ −0.262	0.305/ −0.274	0.319/ −0.239
CCDC-Nummer			

Verbindung	20b	22	23
Empirische Formel	$C_{40}H_{55}B_{11}N_2$	$C_{22}H_{25}B_{11}ClNS$	$C_{19}H_{31}B_{11}Si$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	682.77	489.85	406.44
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	*P*–1	*P*ca2$_1$	*P*–1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.8043(2)	19.6094(2)	8.3881(10)
b [Å]	13.0408(2)	8.8442(10)	11.5385(2)
c [Å]	15.2130(2)	14.4382(10)	13.4764(2)
α [Å]	96.9800(10)	90	70.799(2)
β [Å]	105.9370(10)	90	81.289(2)
γ [Å]	100.5290(10)	90	70.894(2)
Volumen [Å^3]	1992.67(6)	2504.01(4)	1162.51(4)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.138	1.299	1.161
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.445	2.210	0.887
F(000)	728	1008	428
Beugungsbereich [°]	3.072 bis 77.561	4.510 bis 72.127	3.477 bis 72.117
Gemessene Reflexe	34054	25892	24090
Unabhängige Reflexe	8357	4347	4581
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.322	1.000/ 0.730	1.000/ 0.533
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	8357/ 709/ 593	4347/ 1/ 366	4581/ 0/ 324
GOF von F^2	1.068	1.039	1.063
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0447 wR_2 = 0.1198	R_1 = 0.0295 wR_2 = 0.0745	R_1 = 0.0348 wR_2 = 0.0979
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0513 wR_2 = 0.1266	R_1 = 0.0312 wR_2 = 0.0755	R_1 = 0.0366 wR_2 = 0.0996
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.361/ −0.265	0.201/ −0.224	0.317/ −0.306
CCDC-Nummer			

Verbindung	23-CNN	24	25
Empirische Formel	$C_{19}H_{31}B_{11}N_2Si_3$	$C_{28}H_{41}B_{12}N$	$C_{34}H_{38}B_{11}NO$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	592.85	521.34	595.56
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	15.5212(3)	9.5753(2)	11.6080(3)
b [Å]	11.7503(10)	12.5379(3)	11.7099(2)
c [Å]	20.9017(3)	13.1016(2)	12.8699(3)
α [Å]	90	90.468(2)	92.125(2)
β [Å]	110.014(2)	101.474(2)	102.783(2)
γ [Å]	90	91.493(2)	95.965(2)
Volumen [Å^3]	3581.81(10)	1540.80(6)	1693.88(7)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.099	1.124	1.168
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.349	0.417	0.474
F(000)	1264	552	624
Beugungsbereich [°]	3.095 bis 72.102	3.443 bis 72.109	3.528 bis 72.125
Gemessene Reflexe	64815	21536	35061
Unabhängige Reflexe	7040	6063	6677
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.864	1.000/ 0.689	1.000/ 0.826
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	7040/ 0/ 429	6063/ 0/ 417	6677/ 0/ 465
GOF von F^2	1.029	1.072	1.037
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0630 wR_2 = 0.1755	R_1 = 0.0438 wR_2 = 0.1178	R_1 = 0.0615 wR_2 = 0.1654
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0725 wR_2 = 0.1835	R_1 = 0.0502 wR_2 = 0.1223	R_1 = 0.0723 wR_2 = 0.1748
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.713/ −0.520	0.317/ −0.229	0.776/ −0.425
CCDC-Nummer			

Verbindung	26	27	28°
Empirische Formel	$C_{22}H_{27}B_{11}O$	$C_{28}H_{31}B_{11}O$	$C_{18}H_{24}B_{11}O$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	426.34	502.44	375.38
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.7894(10)	8.1248(10)	12.3211(2)
b [Å]	32.9343(5)	21.2249(2)	12.6691(2)
c [Å]	7.5206(10)	16.0710(2)	14,2417(2)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	103.348(10)	100.740(10)	114.070(2)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	2359.19(5)	2722.87(5)	2029.79(6)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.200	1.226	1.228
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.467	0.484	0.472
F(000)	888	1048	780
Beugungsbereich [°]	2.683 bis 72.112	3.489 bis 72.108	4.013 bis 72.112
Gemessene Reflexe	23783	58804	17960
Unabhängige Reflexe	4631	5299	4006
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.916	1.000/ 0.923	1.000/ 0.738
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	4631/ 0/ 318	5299/ 0/ 402	4006/ 0/ 282
GOF von F^2	1.042	1.019	1.076
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0406 wR_2 = 0.1050	R_1 = 0.0374 wR_2 = 0.0872	R_1 = 0.0409 wR_2 = 0.1087
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0497 wR_2 = 0.1100	R_1 = 0.0499 wR_2 = 0.0932	R_1 = 0.0471 wR_2 = 0.1145
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.277/ −0.207	0.238/ −0.215	0.332/ −0.288
CCDC-Nummer			

Verbindung	28^{S}	28^{Se}	13^{Ph}
Empirische Formel	$C_{18}H_{24}B_{11}S$	$C_{15}H_{21}B_{11}Se$	$C_{26}H_{29}B_{11}$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	391.34	399.19	460.40
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100.0(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	13.1828(10)	7.5209(3)	10.4691(8)
b [Å]	14.9512(10)	11.3927(5)	11.6731(6)
c [Å]	21.7551(2)	22.4712(9(	11.8917(8)
α [Å]	90	90	67.368(5)
β [Å]	100.015(10)	97.034(4)	79.948(6)
γ [Å]	90	90	76.522(5)
Volumen [Å^3]	4222.56(6)	1910.92	1298.56(16)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.231	1.388	1.177
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.338	2.579	0.060
F(000)	1624	800	480
Beugungsbereich [°]	3.605 bis 72.098	3.964 bis 76.375	1.922 bis 35.730
Gemessene Reflexe	101995	16739	37274
Unabhängige Reflexe	8336	3815	10878
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.855	1.000/ 0.839	1.000/ 0.550
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	8336/ 0/ 563	3815/ 0/ 255	10878/ 0/ 344
GOF von F^2	1.064	1.206	1.033
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0430 wR_2 = 0.1116	R_1 = 0.0762 wR_2 = 0.1442	R_1 = 0.0508 wR_2 = 0.1352
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0466 wR_2 = 0.1139	R_1 = 0.0989 wR_2 = 0.1537	R_1 = 0.0738 wR_2 = 0.1454
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.307/ −0.259	0.765/ −0.779	0.459/ −0.247
CCDC-Nummer			

Verbindung	13^{Ph}-Aceton	13^{Ph}-Py	30
Empirische Formel	$C_{29}H_{35}B_{11}O$	$C_{26}H_{30}B_{11}Cl_2N$	$C_{26}H_{34}B_{11}BrN_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	518.48	546.32	573.37
Temperatur [K]	100(2)	101(2)	100.0(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	0.71073	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P2_1/c$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.6054(10)	38.239(3)	14.4733(10)
b [Å]	10.0611(10)	10.0294(9)	13.4674(10)
c [Å]	20.7051(2)	15.0331(12)	14.5240(10)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	107.941(10)	105.339(3)	93.4960(10)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	2894.59(5)	5560.0(8)	2825.72(3)
Z	4	8	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.190	1.305	1.348
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.469	0.254	2.118
F(000)	1088	2256	1176
Beugungsbereich [°]	3279 bis 77.188	2.104 bis 26.369	3.059 bis 72.119
Gemessene Reflexe	53917	19556	101741
Unabhängige Reflexe	6061	5683	5565
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.542	0.7455/ 0.5901	0.572/ 0.091
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	6061/ 0/ 382	5683/ 0/ 371	5565/ 301/ 418
GOF von F^2	1.428	1.027	1.200
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0419 wR_2 = 0.1562	R_1 = 0.0419 wR_2 = 0.1562	R_1 = 0.0588 wR_2 = 0.1785
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0447 wR_2 = 0.1601	R_1 = 0.0419 wR_2 = 0.1562	R_1 = 0.0606 wR_2 = 0.1805
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.399/ −0.351	0.340/ −0.400	0.1.523/ −2.168
CCDC-Nummer			

Verbindung	31a	31b	31c
Empirische Formel	$C_{29}H_{31}B_{11}N$	$C_{26}H_{25}B_{11}F_3N$	$C_{58}H_{62}B_{22}N_2$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	512.46	527.38	1024.91
Temperatur [K]	100(2)	100.0(2)	100.0(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	*P*–1	$P2_1/c$	*P*–1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.2057(3)	10.0739(2)	10.3543(10)
b [Å]	11.3981(3)	8,6939(10)	11.5762(10)
c [Å]	13.6417(4)	29.7227(5)	13.4712(10)
α [Å]	66.885(3)	90	90.280(10)
β [Å]	76.859(2)	98.993(2)	109.322(10)
γ [Å]	72.362(3)	90	111.946(10)
Volumen [Å^3]	1380.20(8)	2571.16(7)	1398.01(2)
Z	2	4	1
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.233	1.362	1.217
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.472	0.697	0.466
F(000)	534	1080	534
Beugungsbereich [°]	3.550 bis 72.118	3.011 bis 72.127	3.515 bis 77.592
Gemessene Reflexe	50526	80280	56861
Unabhängige Reflexe	5385	5070	5868
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.506	1.000/ 0.490	1.000/ 0.638
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	5385/ 0/ 380	5070/ 0/ 380	5868/ 0/ 423
GOF von F^2	1.055	1.078	1.058
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0405 wR_2 = 0.1099	R_1 = 0.0588 wR_2 = 0.1282	R_1 = 0.0436 wR_2 = 0.1171
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0436 wR_2 = 0.1128	R_1 = 0.0619 wR_2 = 0.1303	R_1 = 0.0471 wR_2 = 0.1204
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.309/ −0.229	0.289/ −0.277	0.317/ −0.247
CCDC-Nummer			

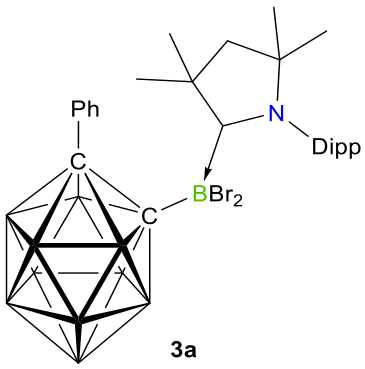
Verbindung	31d	33	34
Empirische Formel	$C_{50}H_{52}B_{22}N_2$	$C_{58}H_{65}B_{22}LiS$	$C_7H_{23}AlB_{10}Br2O$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	918.75	1038.92	418.15
Temperatur [K]	100.0(10)	100.0(10)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	*P*nma	$P2_1/n$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.6720(10)	20.4468(4)	11.9356(2)
b [Å]	11.4819(10)	20.0288(4)	12.3819(2)
c [Å]	18.8494(10)	13.9491(3)	12.7720(2)
α [Å]	90	90	90
β [Å]	108.149(10)	90	105.675(2)
γ [Å]	90	90	90
Volumen [Å^3]	3017.44(4)	5712.5(2)	1817.32(5)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.011	1.208	1.528
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.384	0.780	5.983
F(000)	952	2168	824
Beugungsbereich [°]	3.356 bis 72.093	3.836 bis 72.128	4.501 bis 72.093
Gemessene Reflexe	54581	30140	38696
Unabhängige Reflexe	5918	5721	3576
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.519	1.000/ 0.739	
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	5918/ 0/ 345	5721/ 96/ 417	3576/ 0/ 203
GOF von F^2	1.050	1.050	1.105
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0439 wR_2 = 0.1166	R_1 = 0.0554 wR_2 = 0.1483	R_1 = 0.0679 wR_2 = 0.2011
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0477 wR_2 = 0.1195	R_1 = 0.0671 wR_2 = 0.1676	R_1 = 0.0757 wR_2 = 0.2115
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.321/ −0.201	0.406/ −0.557	1.932/ −0.727
CCDC-Nummer			

Verbindung	35	36a	36b
Empirische Formel	$C_{19}H_{31}AlB_{10}O$	$C_{27}H_{31}AlB_{10}N_6$	$C_{30}H_{28}AlB_{10}F_6N_6$
Molekulargewicht [g·mol^{-1}]	410.52	574.66	721.66
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.1927(10)	10.5058(3)	11.2452(2)
b [Å]	19.3710(10)	12.0299(3)	13.6804(2)
c [Å]	8.1137(10)	13.0215(3)	14.7860(2)
α [Å]	90	114.329(2)	110.934(10)
β [Å]	91.866(10)	93.309(2)	90.414(10)
γ [Å]	90	93.096(2)	110.702(2)
Volumen [Å^3]	2229.49	1491.57(7)	1963.99(6)
Z	4	2	2
Berechnete Dichte [g·cm^{-3}]	1.223	1.280	1.220
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.837	0.821	0.955
F(000)	864	596	734
Beugungsbereich [°]	3.115 bis 72.082	3.740 bis 72.127	3.238 bis 72.126
Gemessene Reflexe	24127	20769	73537
Unabhängige Reflexe	4384	5852	7707
Transmission (Max./ Min.)	1.000/ 0.684	1.000/ 0.688	1.000/ 0.495
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	4384/ 0/ 323	5852/ 78/ 427	7707/ 0/ 489
GOF von F^2	1.073	1.036	1.102
R-Werte [I > 2σ(I)]	R_1 = 0.0355 wR_2 = 0.0992	R_1 = 0.0443 wR_2 = 0.1197	R_1 = 0.0759 wR_2 = 0.2148
R-Werte (gesamter Datensatz)	R_1 = 0.0385 wR_2 = 0.1018	R_1 = 0.0488 wR_2 = 0.1231	R_1 = 0.0803 wR_2 = 0.2179
Restelektronendichte [e·Å^{-3}] (Max./ Min)	0.365/ −0.247	0.417/ −0.319	0.678/ −0.700
CCDC-Nummer			

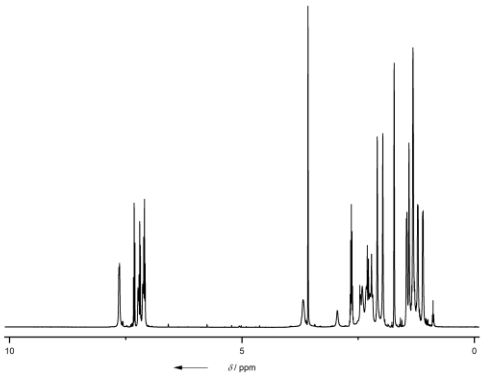
7.2 1D-NMR-Spektren isolierter Verbindungen

Anmerkung: Alle nachfolgenden NMR-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, auf Raumtemperatur an einem AVANCE 500 FT-NMR-Spektrometer (^{1}H: 500.1 MHz, ^{11}B: 160.5 MHz, ^{13}C: 125.8 MHz, ^{19}F: 470.6 MHz, ^{29}Si: 99.4 MHz, ^{31}P: 202.5 MHz, ^{77}Se: 95.4 MHz) der Firma Bruker gemessen.

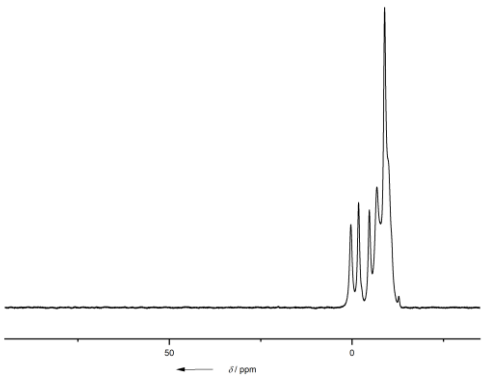
7.2.1 1D-NMR-Spektren von 3a



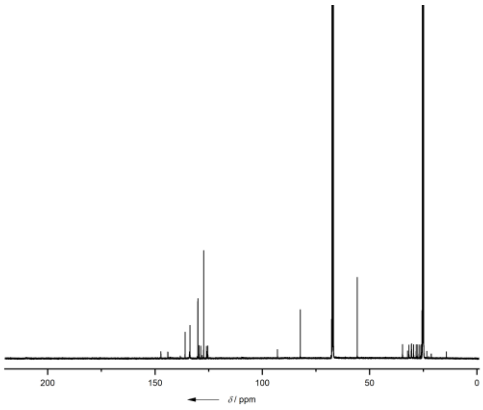
3a



^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

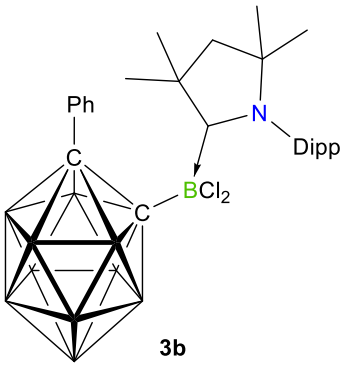


^{11}B{^{1}H}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

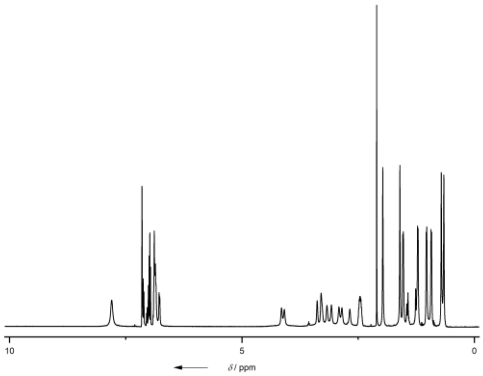


^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

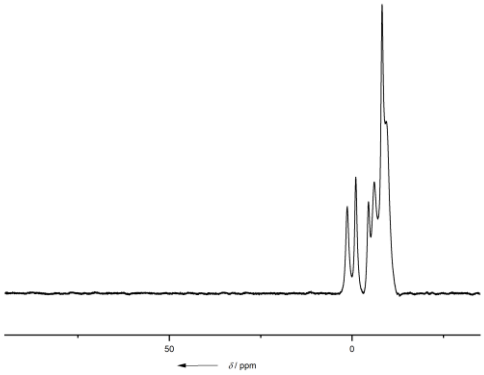
7.2.2 1D-NMR-Spektren von 3b



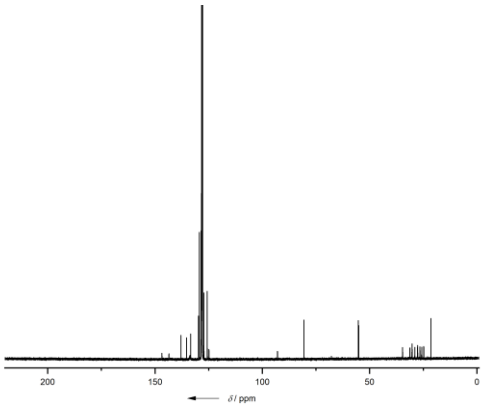
3b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

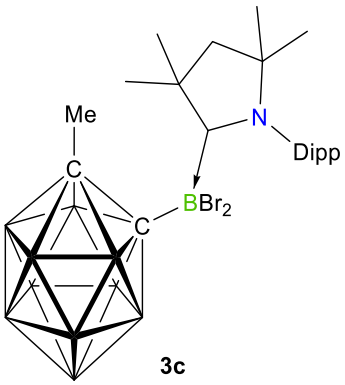


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

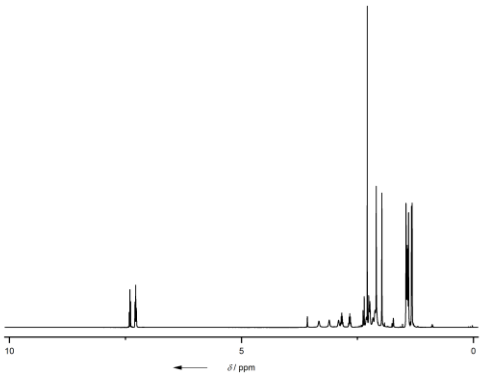


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

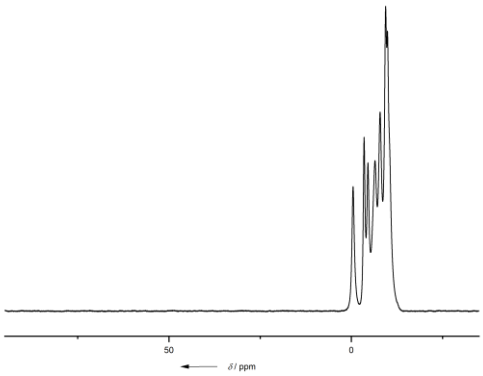
7.2.3 1D-NMR-Spektren von 3c



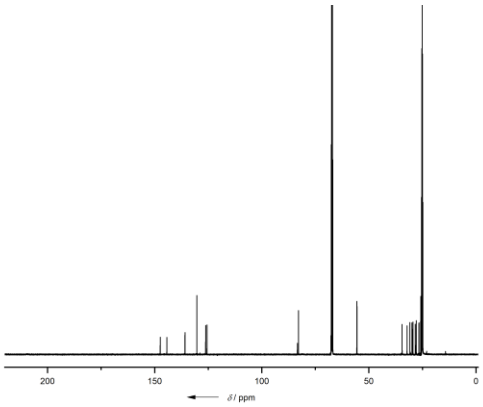
3c



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

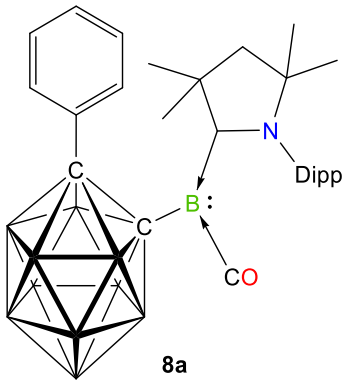


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

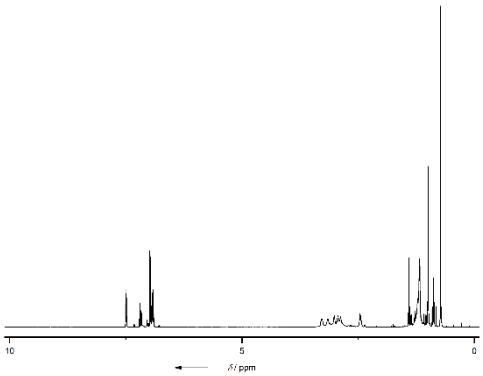


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

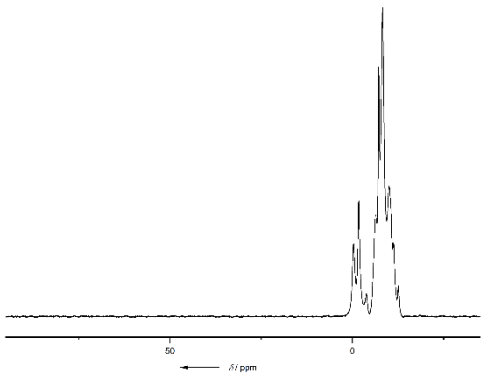
7.2.4 1D-NMR-Spektren von 8a



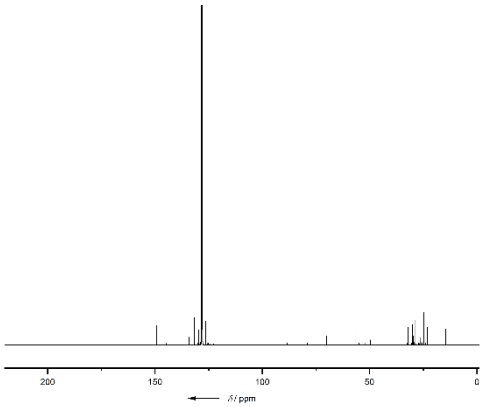
8a



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

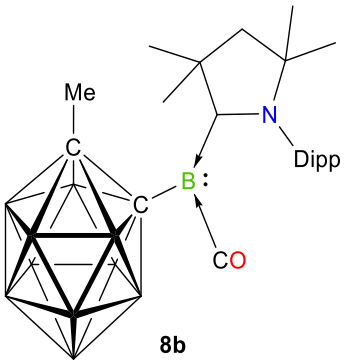


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

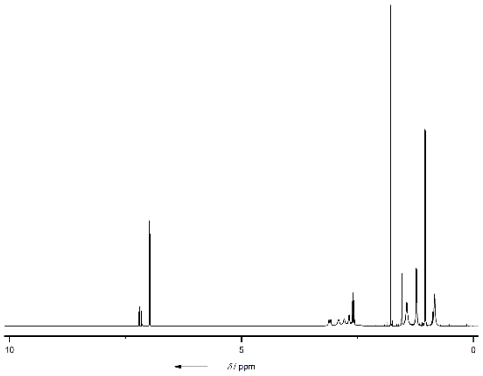


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

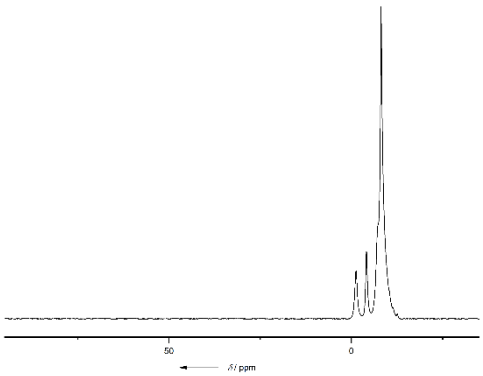
7.2.5 1D-NMR-Spektren von 8b



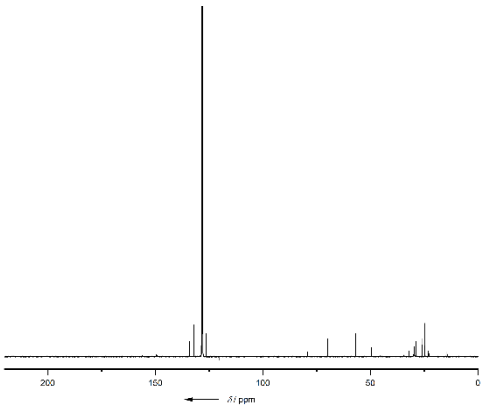
8b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

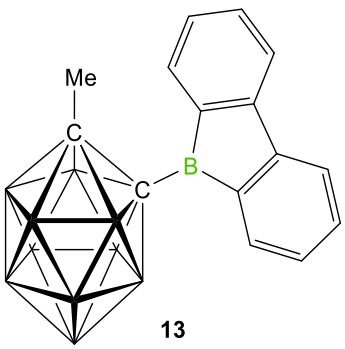


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

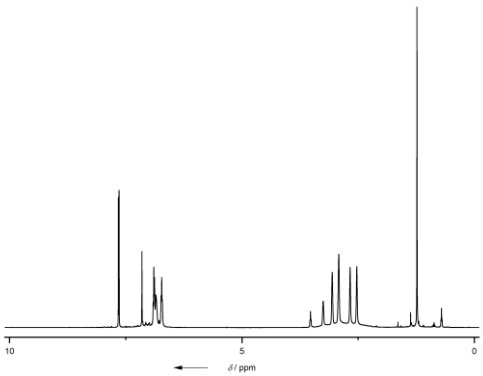


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

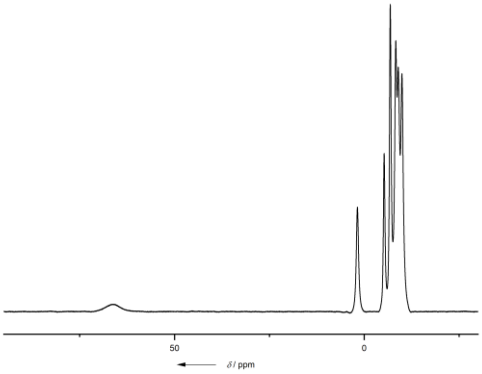
7.2.6 1D-NMR-Spektren von 13



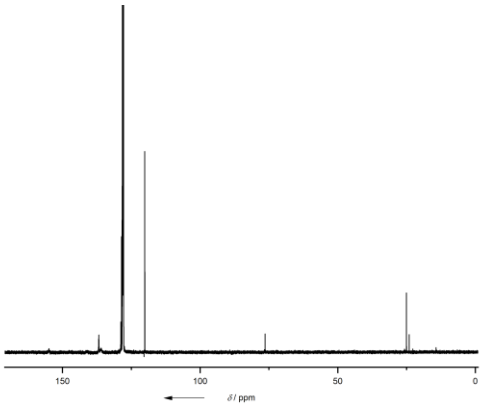
13



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

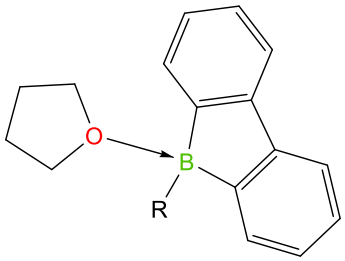


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



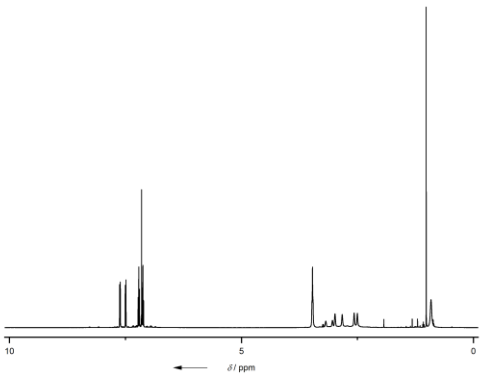
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.7 1D-NMR-Spektren von 13-THF

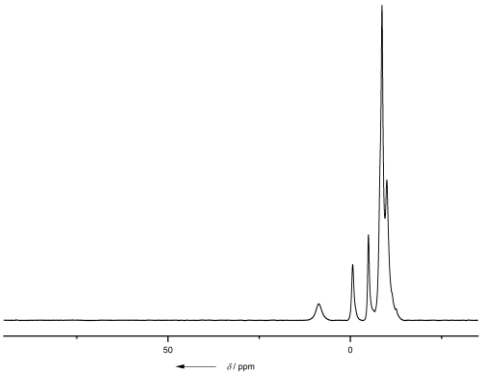


13-THF

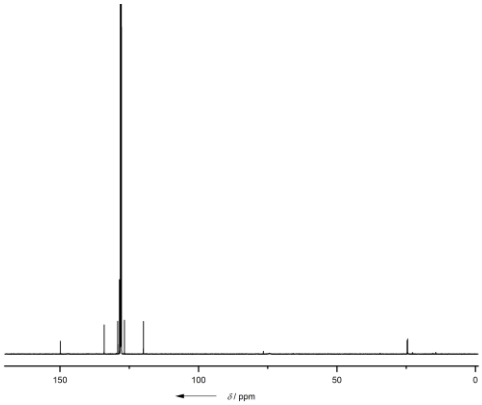
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

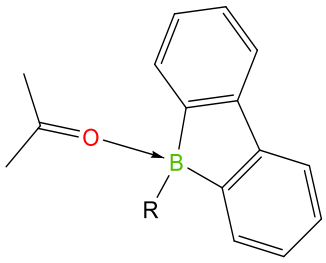


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



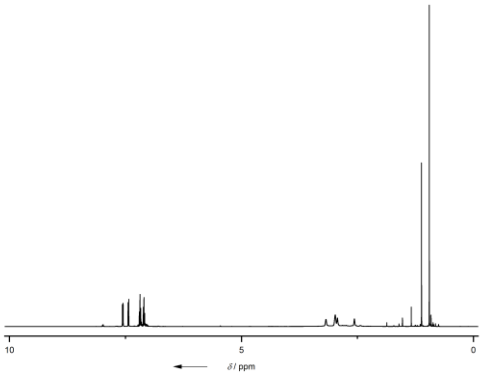
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.8 1D-NMR-Spektren von 13-Aceton

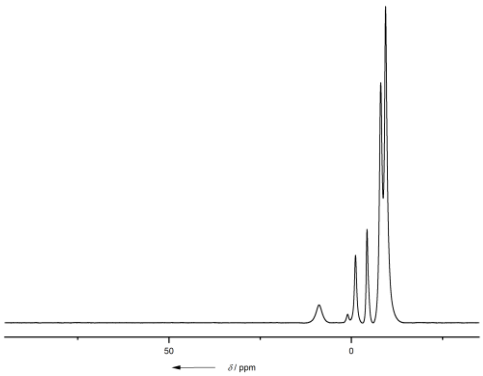


13-Aceton

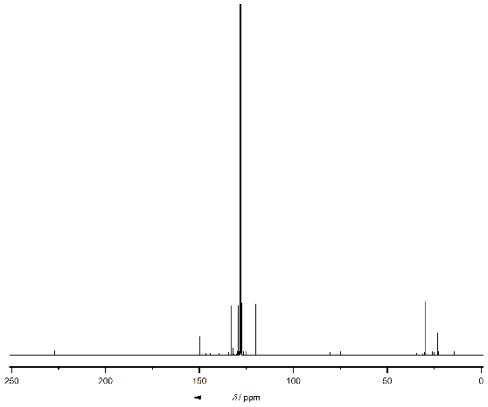
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

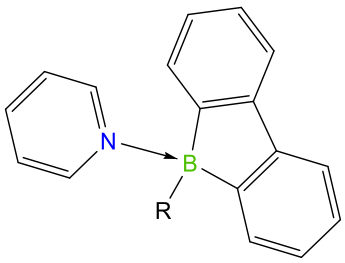


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



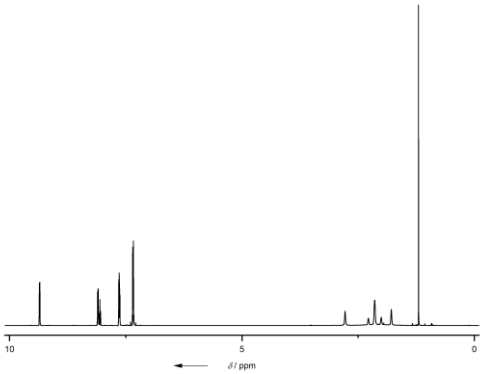
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.9 1D-NMR-Spektren von 13-Py

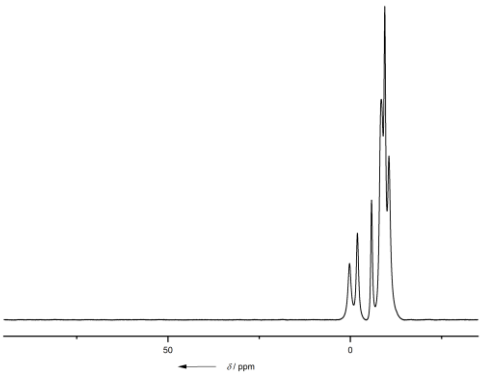


13-Py

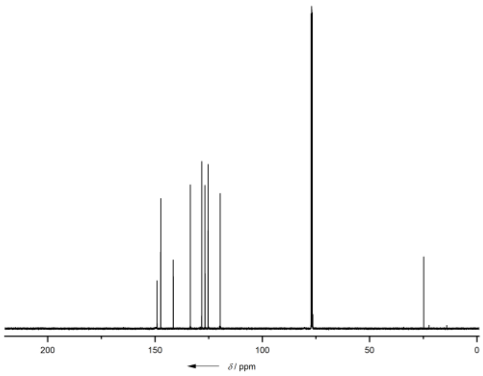
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.

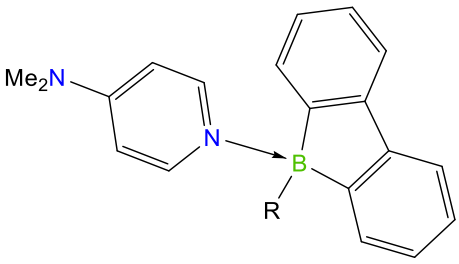


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.



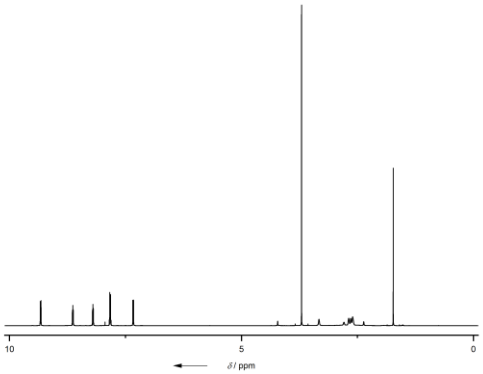
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.

7.2.10 1D-NMR-Spektren von 13-DMAP

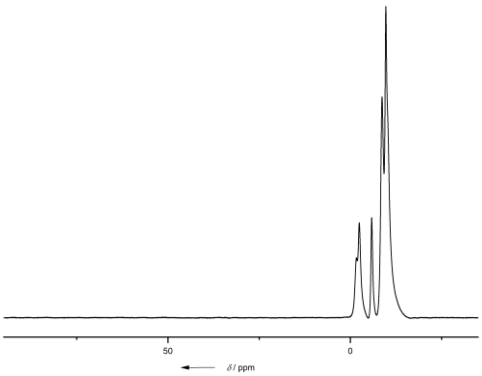


13-DMAP

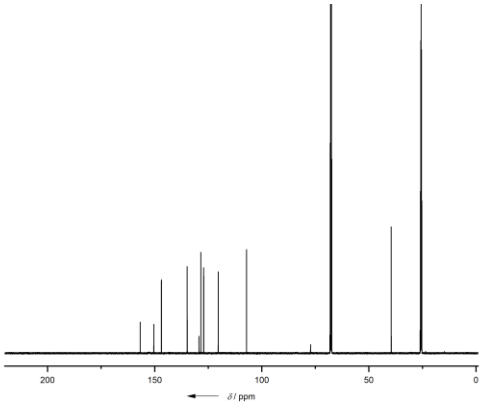
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.

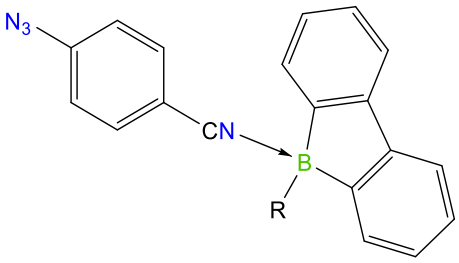


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.



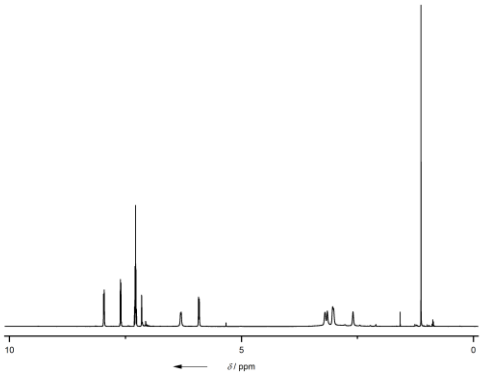
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.

7.2.11 1D-NMR-Spektren von 13-CN

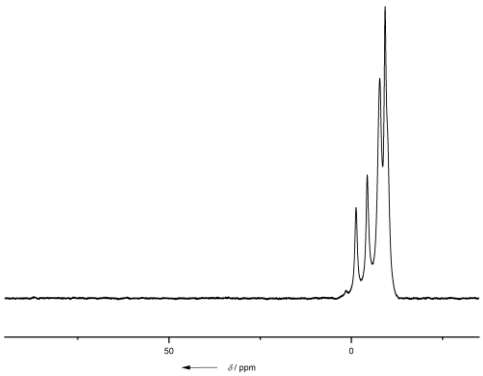


13-CN

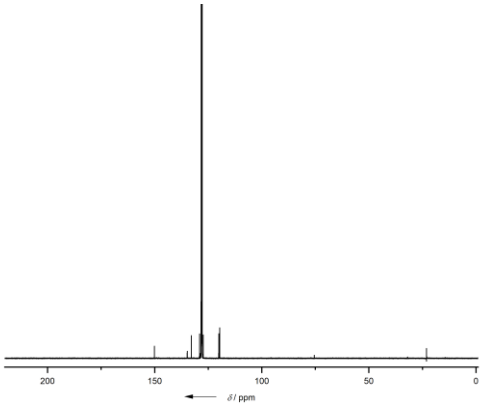
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

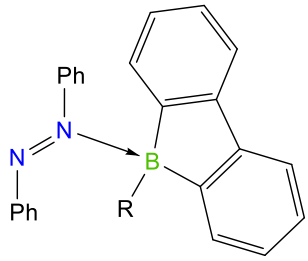


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



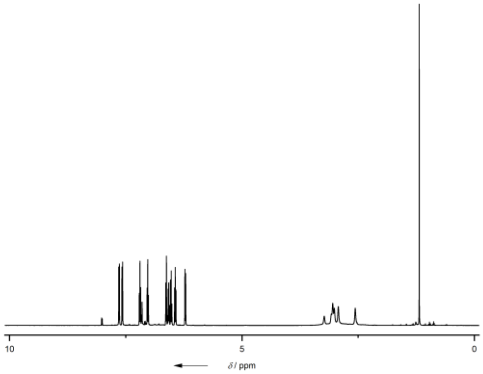
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.12 1D-NMR-Spektren von 13-Azo

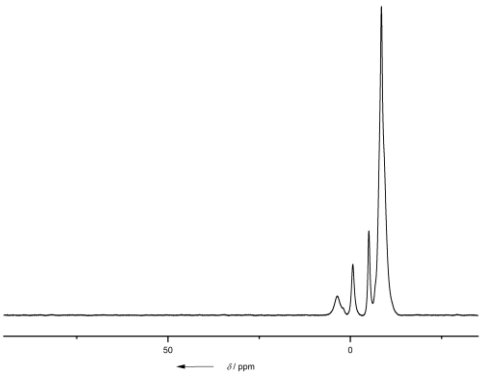


13-Azo

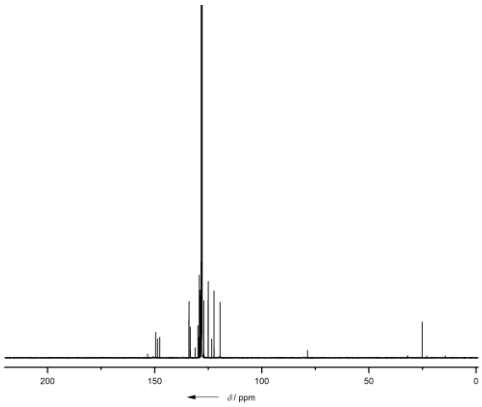
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

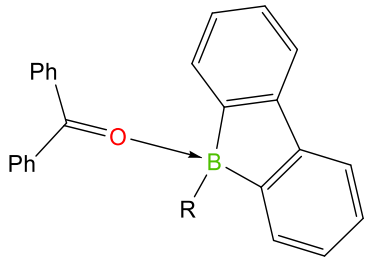


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



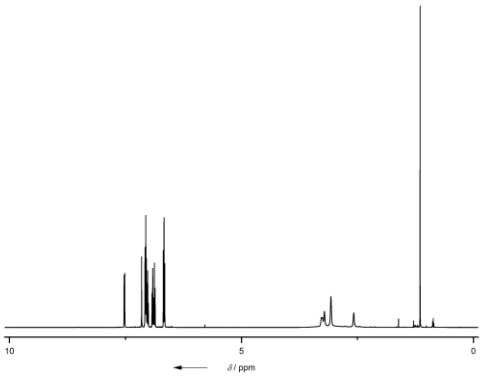
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.13 1D-NMR-Spektren von 13-Benzo

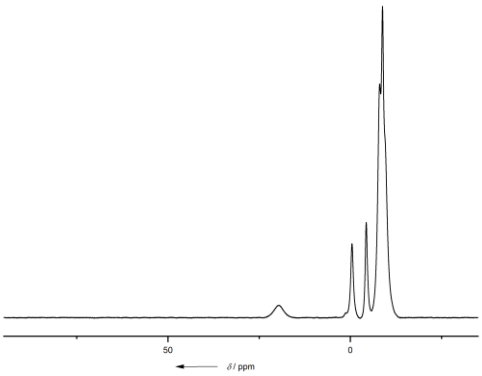


13-Benzo

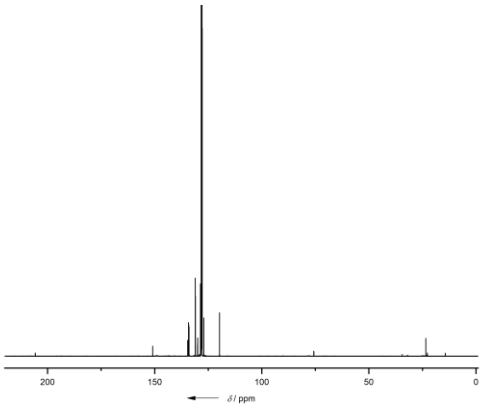
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

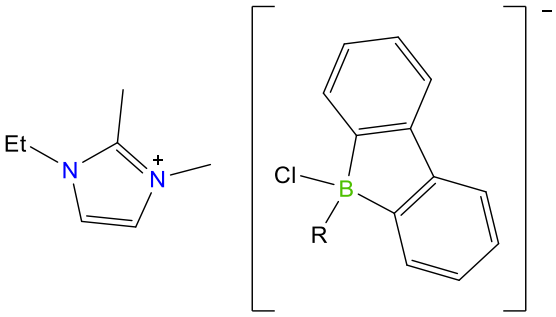


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



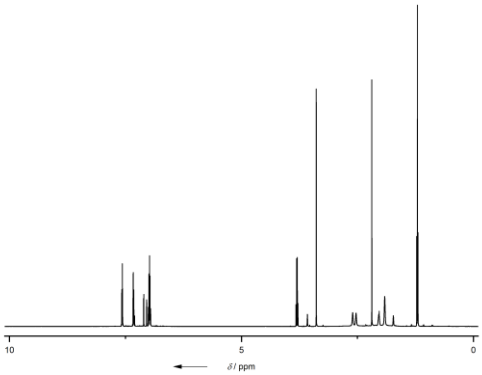
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.14 1D-NMR-Spektren von 14a

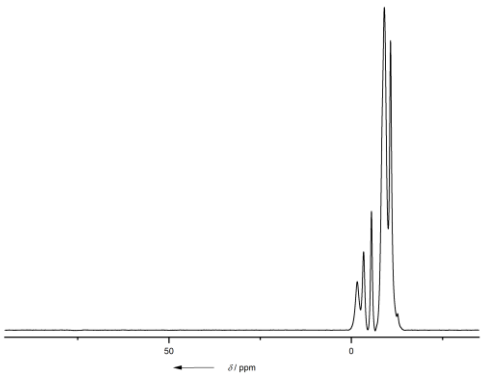


14a

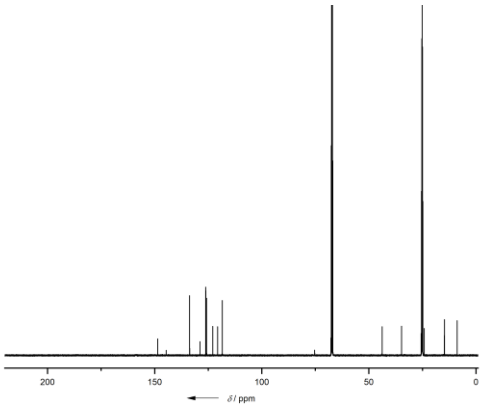
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.



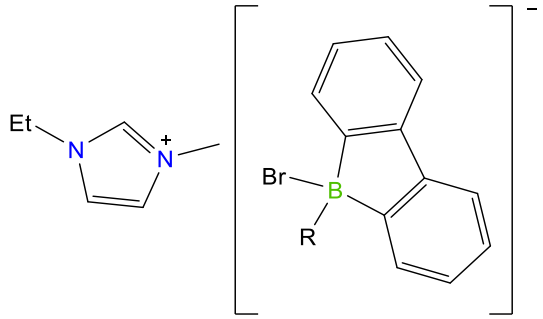
$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.



$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in d_8-THF.

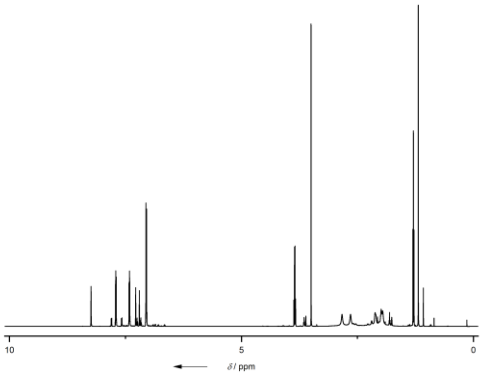
7.2.15 1D-NMR-Spektren von 14b

*Anmerkung: Die NMR-Spektren von **14b** wurden auf Raumtemperatur an einem AVANCE 600 FT-NMR-Spektrometer (^{1}H: 600.2 MHz, ^{11}B: 192.6 MHz, ^{13}C: 150.1 MHz) der Firma Bruker gemessen.*

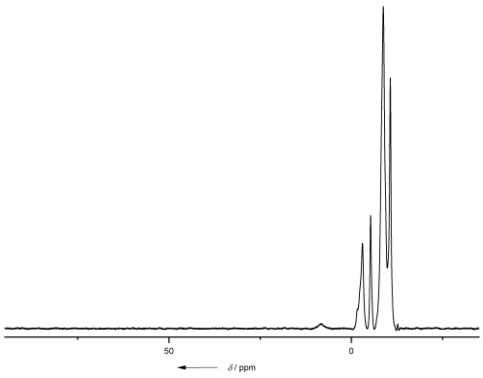


14b

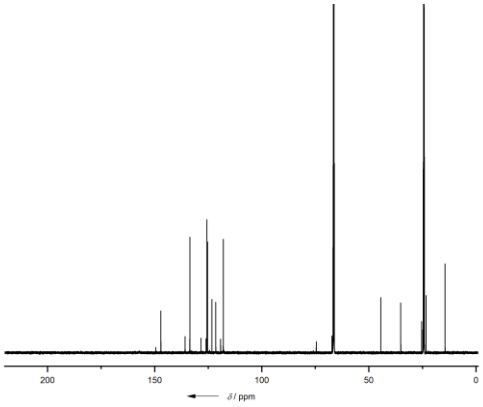
R = 1-Methyl-2-B-1,2-dicarba-closo-dodecaboran



^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

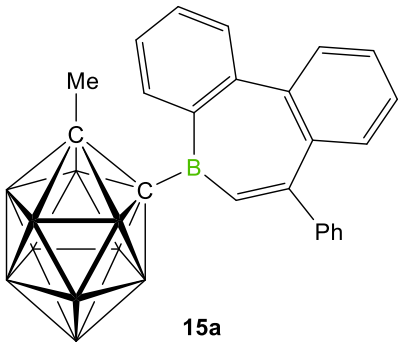


^{11}B{^{1}H}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

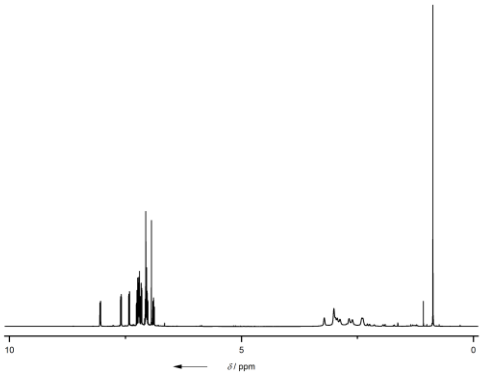


^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum in d_8-THF.

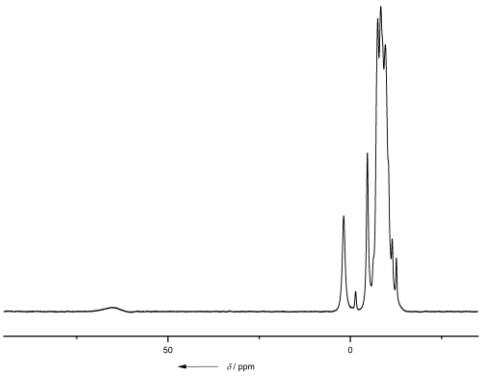
7.2.16 1D-NMR-Spektren von 15a



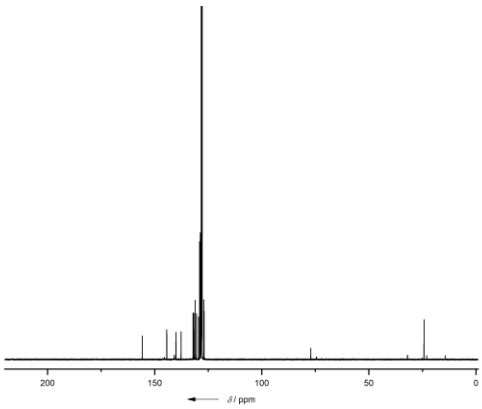
15a



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

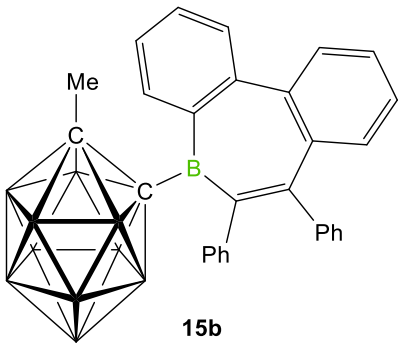


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

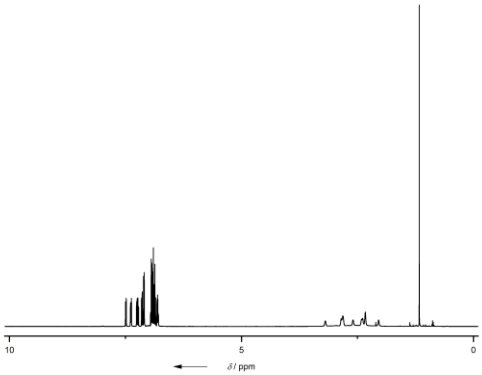


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

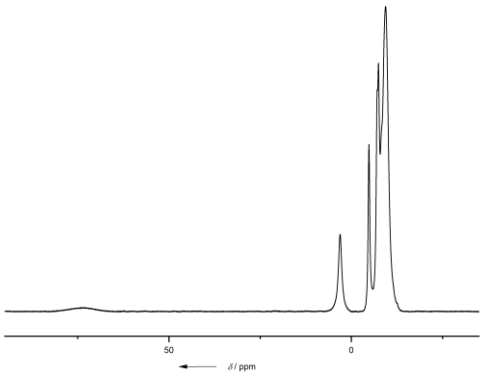
7.2.17 1D-NMR-Spektren von 15b



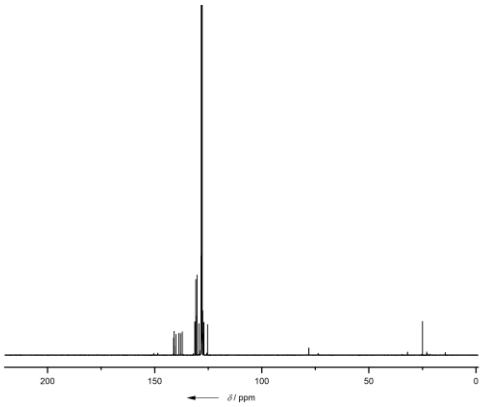
15b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

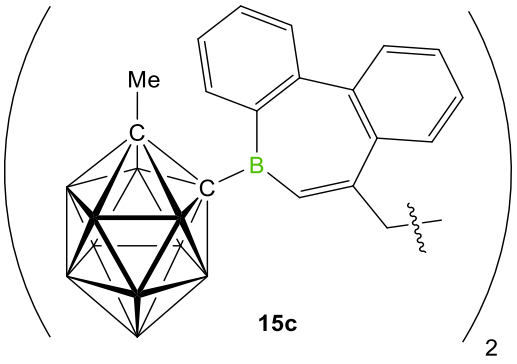


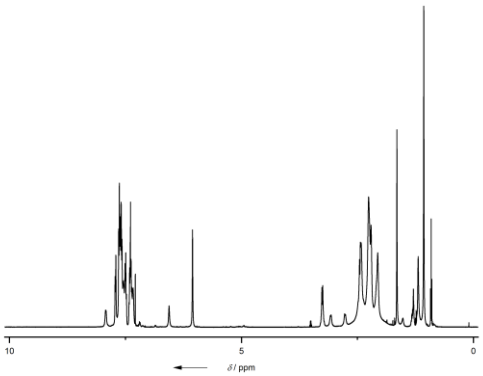
$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



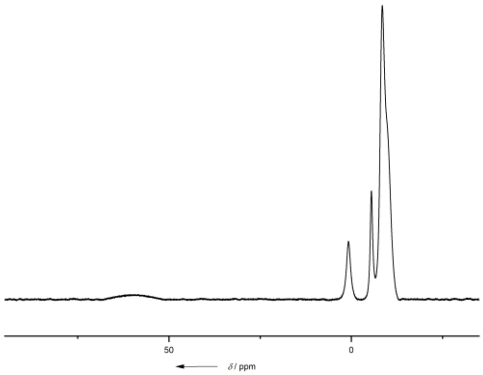
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

7.2.18 1D-NMR-Spektren von 15c

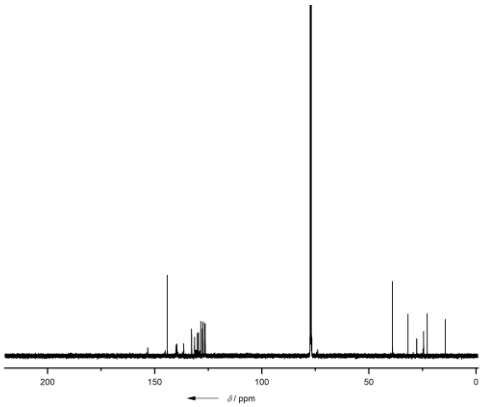




$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

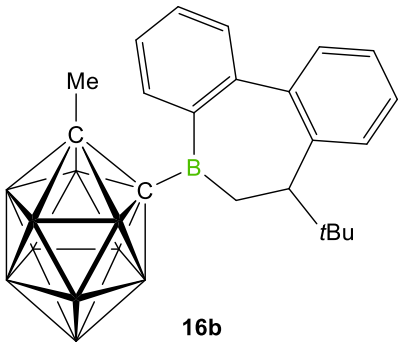


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

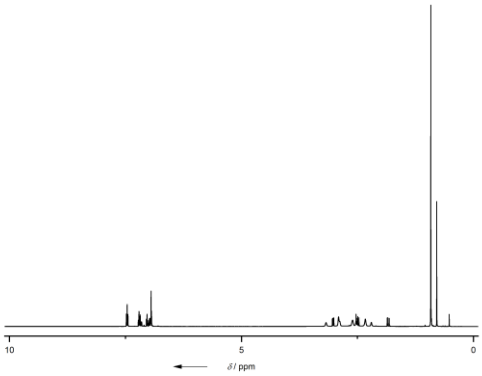


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

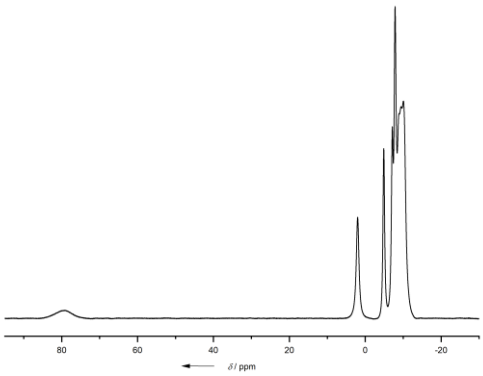
7.2.19 1D-NMR-Spektren von 16b



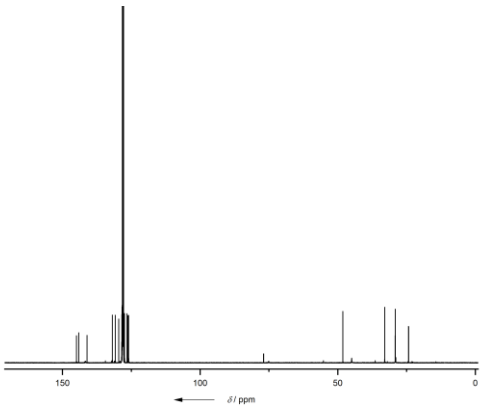
16b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

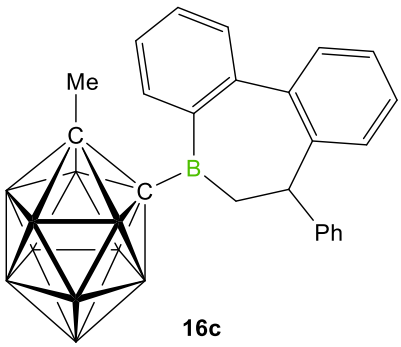


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

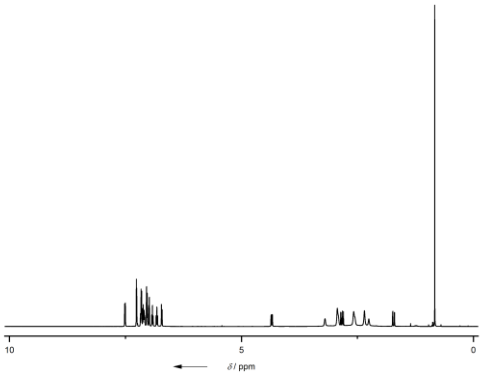


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

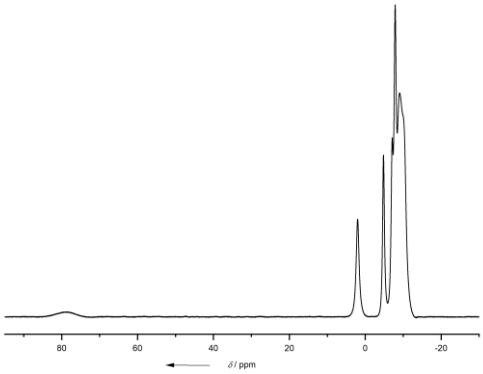
7.2.20 1D-NMR-Spektren von 16c



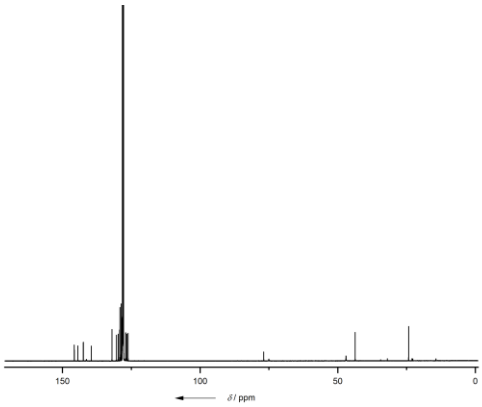
16c



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

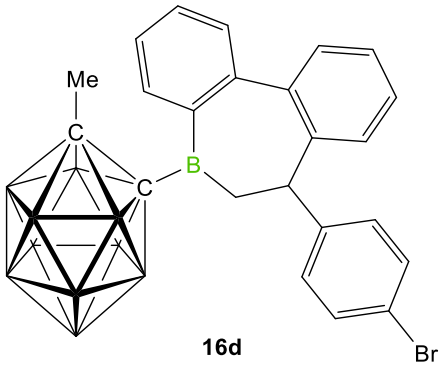


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

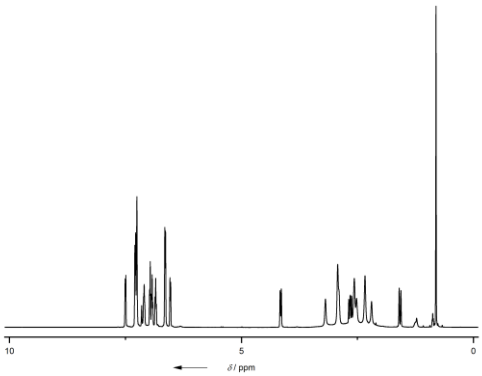


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

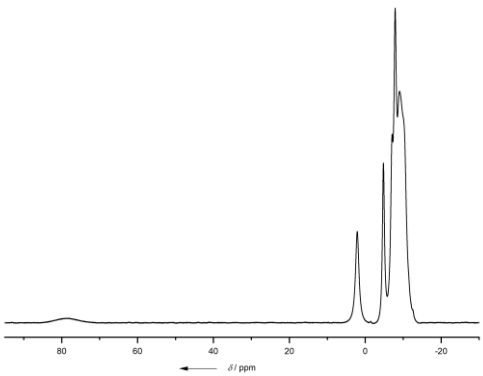
7.2.21 1D-NMR-Spektren von 16d



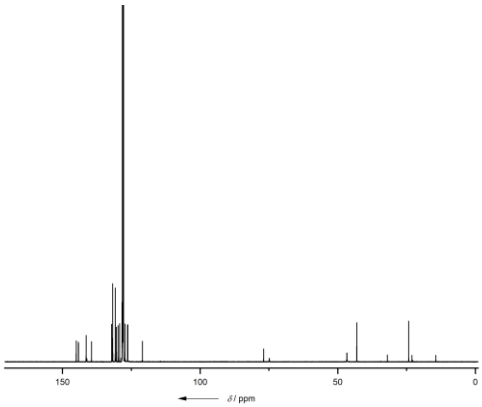
16d



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

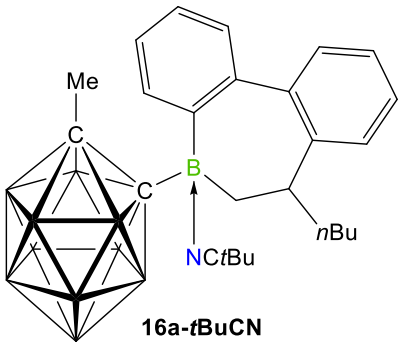


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

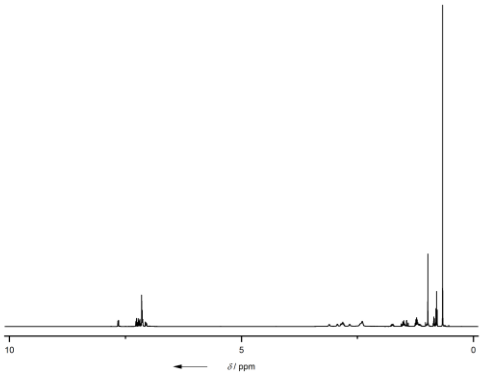


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

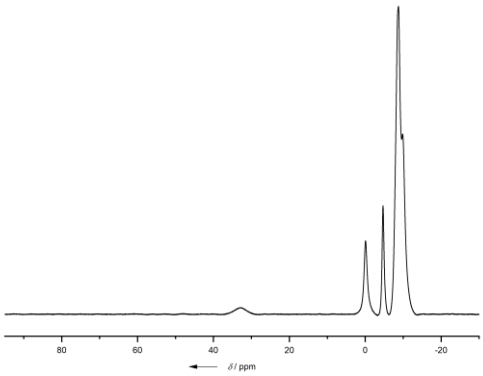
7.2.22 1D-NMR-Spektren von 16a-*t*BuCN



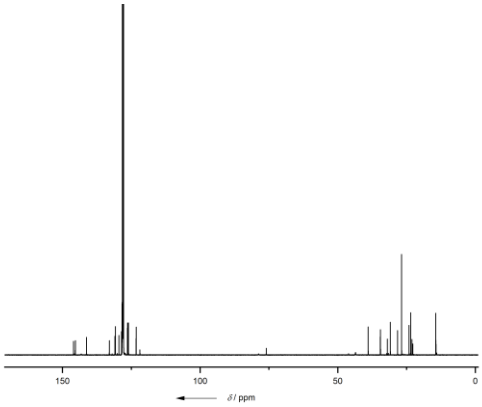
16a-*t*BuCN



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

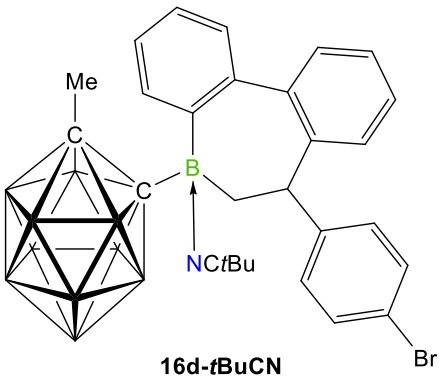


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

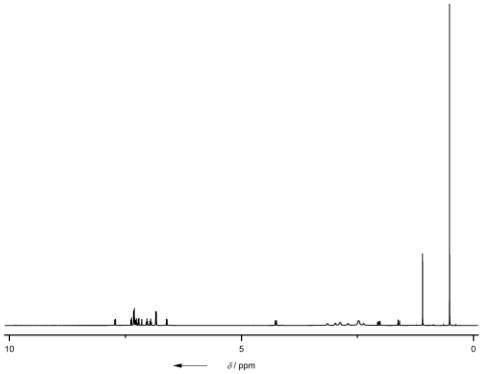


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

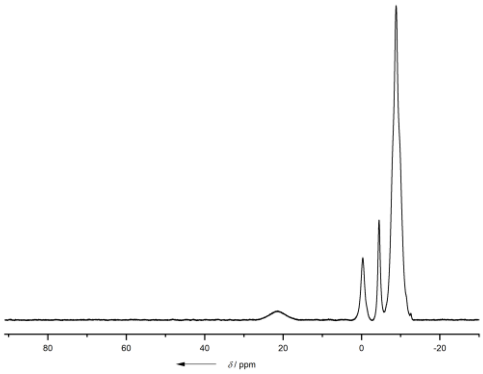
7.2.23 1D-NMR-Spektren von 16d-*t*BuCN



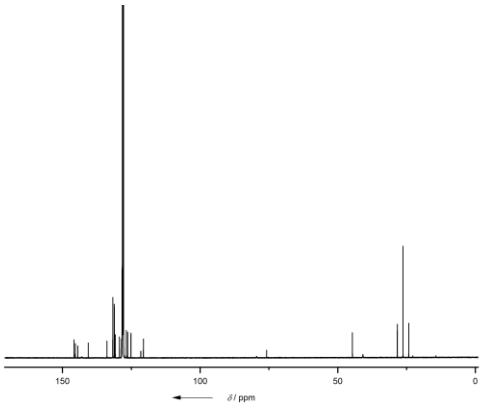
16d-*t*BuCN



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

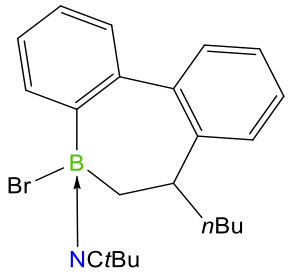


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

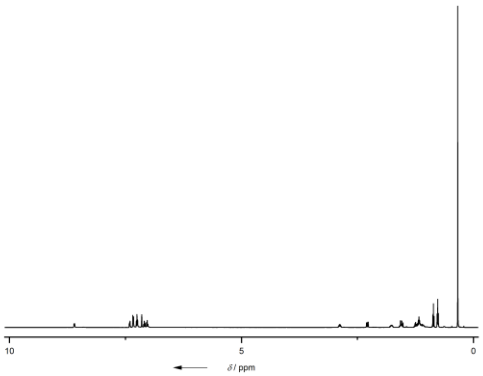


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

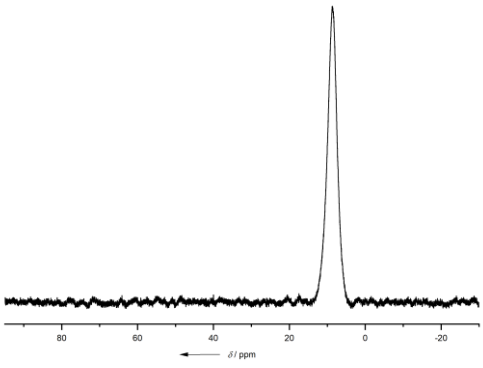
7.2.24 1D-NMR-Spektren von 17a-*t*BuCN



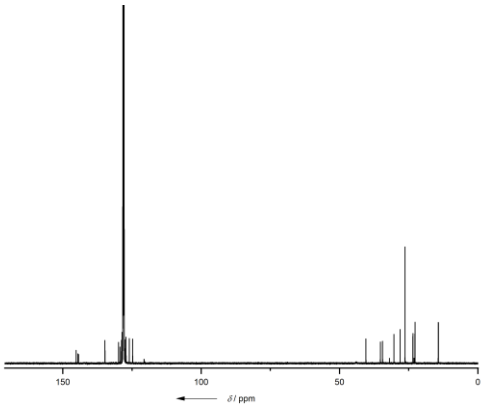
17a-*t*BuCN



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

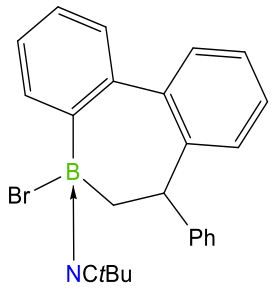


^{11}B-NMR-Spektrum in C_6D_6.

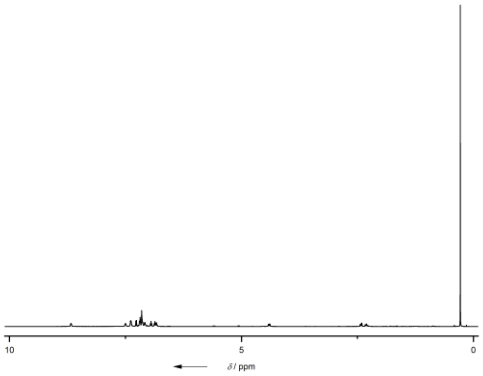


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

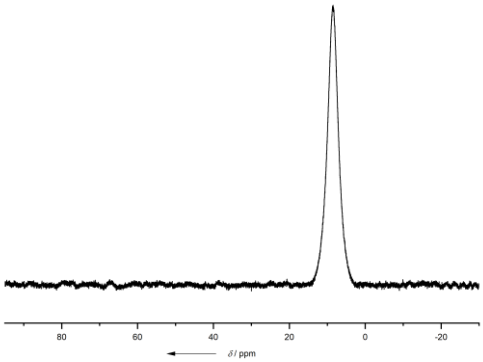
7.2.25 1D-NMR-Spektren von 17b-*t*BuCN



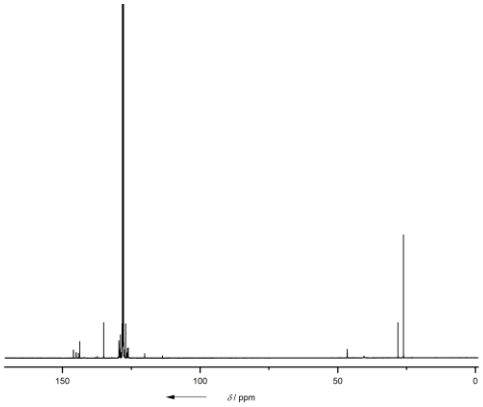
17b-*t*BuCN



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

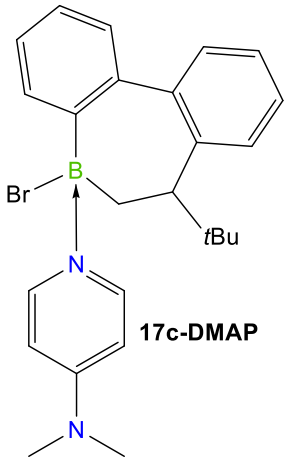


^{11}B-NMR-Spektrum in C_6D_6.

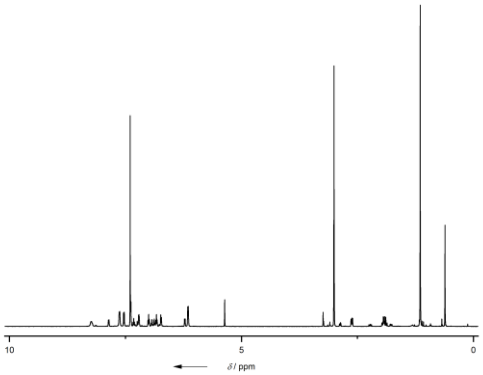


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

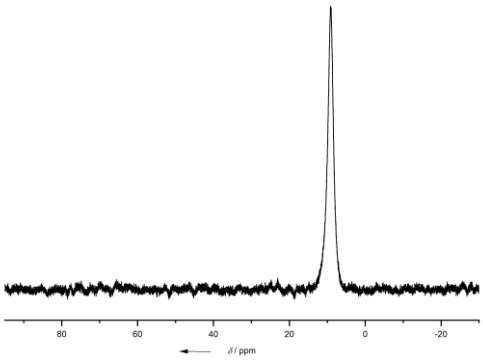
7.2.26 1D-NMR-Spektren von 17c-DMAP



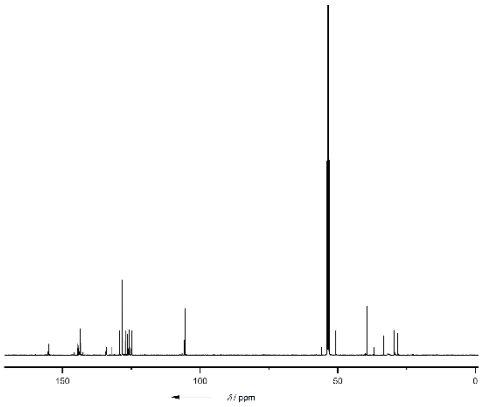
17c-DMAP



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

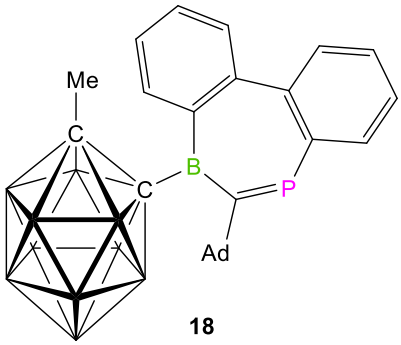


^{11}B-NMR-Spektrum in C_6D_6.

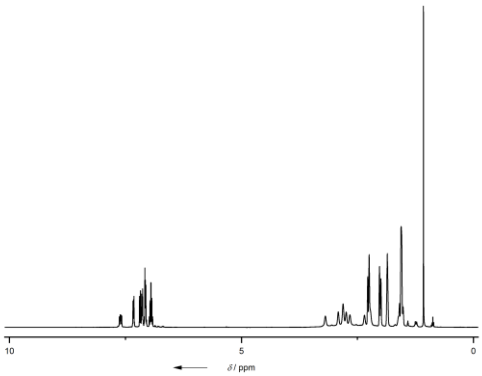


^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

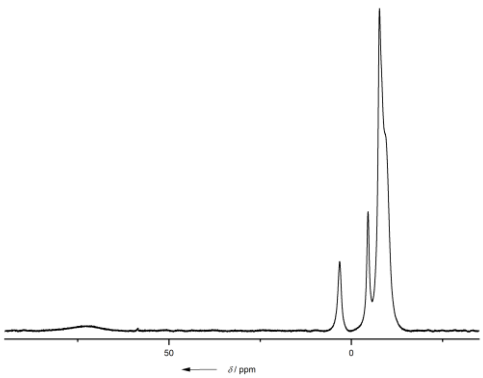
7.2.27 1D-NMR-Spektren von 18



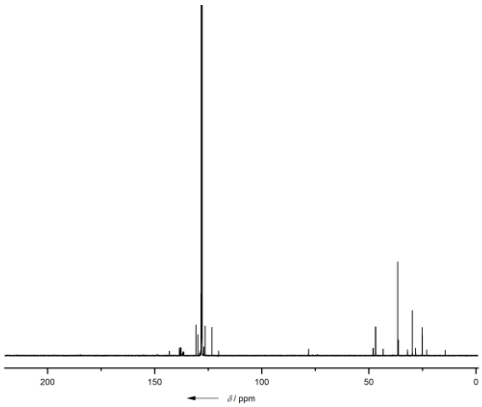
18



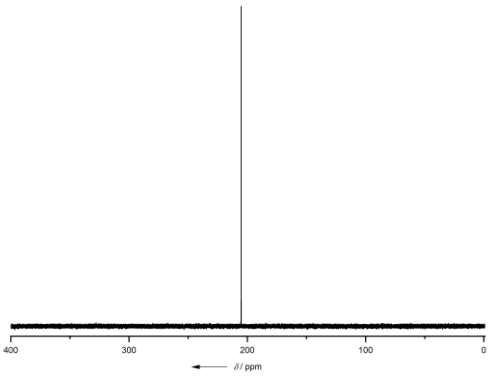
^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektrum in C_6D_6.



^{11}B{^{1}H}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

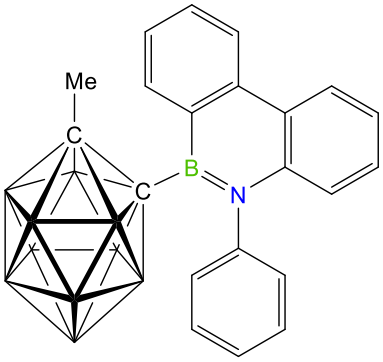


^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

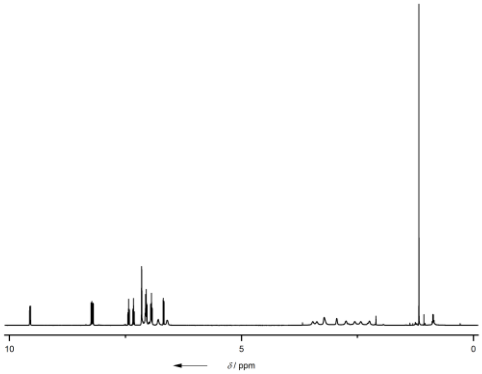


^{31}P-NMR-Spektrum in C_6D_6.

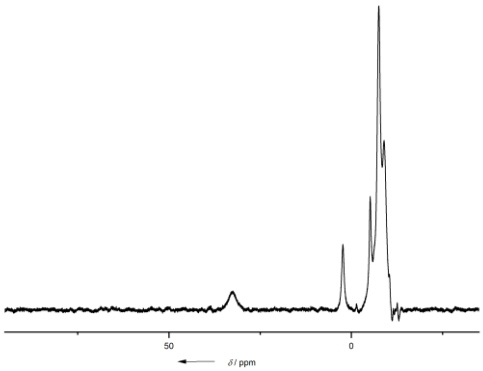
7.2.28 1D-NMR-Spektren von 19a



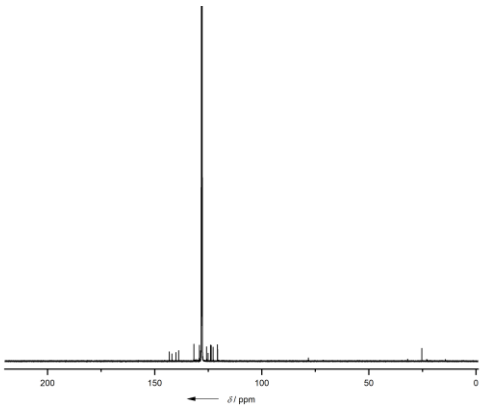
19a



^{1}H{^{11}B}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

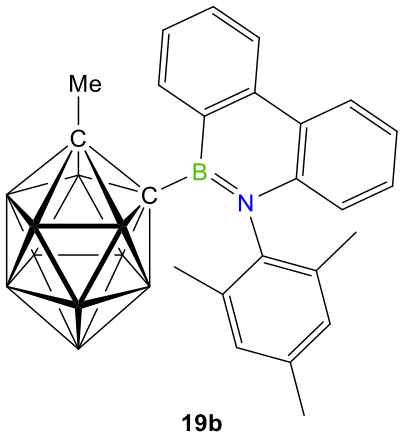


^{11}B{^{1}H}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

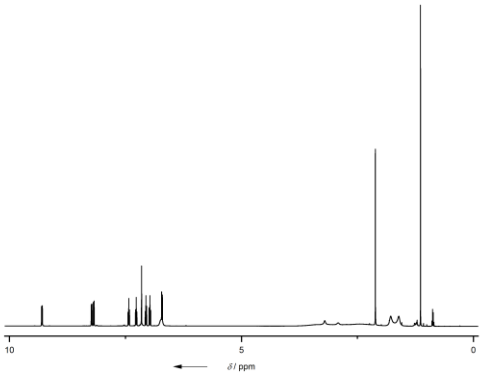


^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum in C_6D_6.

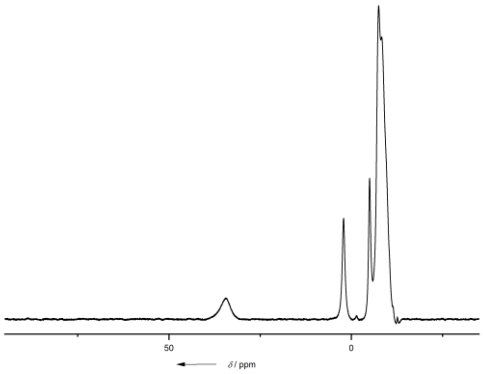
7.2.29 1D-NMR-Spektren von 19b



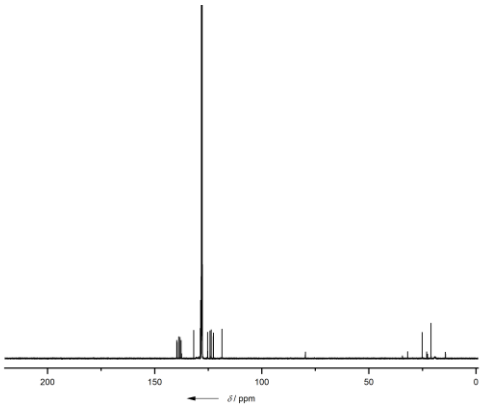
19b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

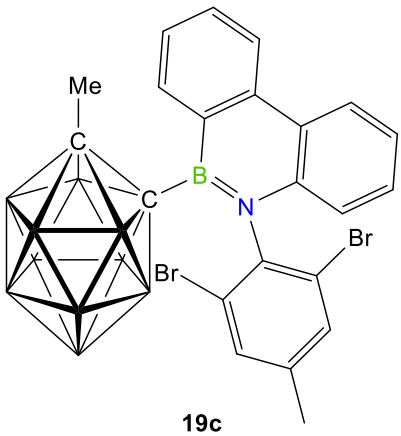


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

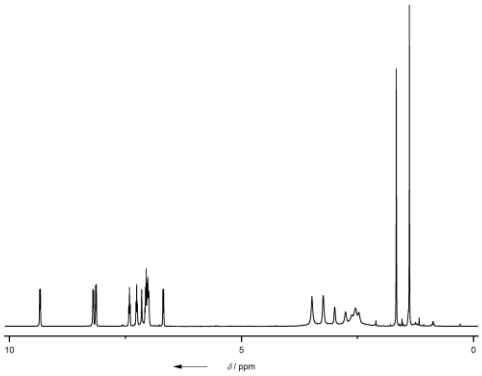


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

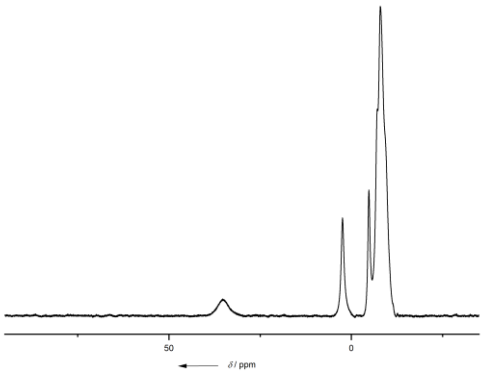
7.2.30 1D-NMR-Spektren von 19c



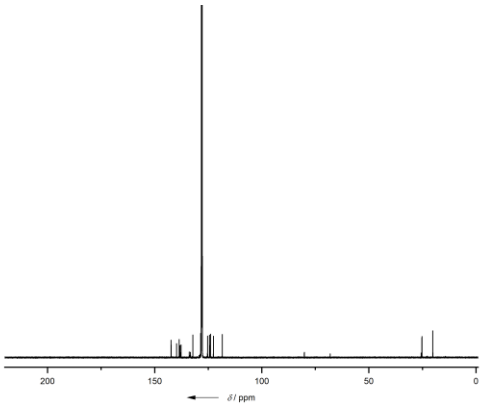
19c



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

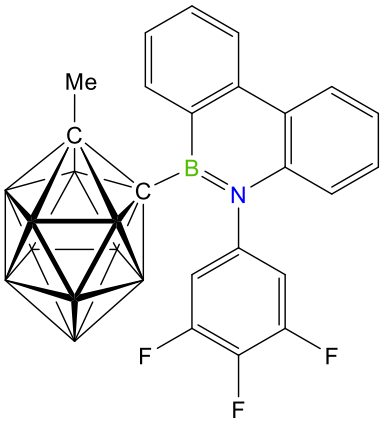


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

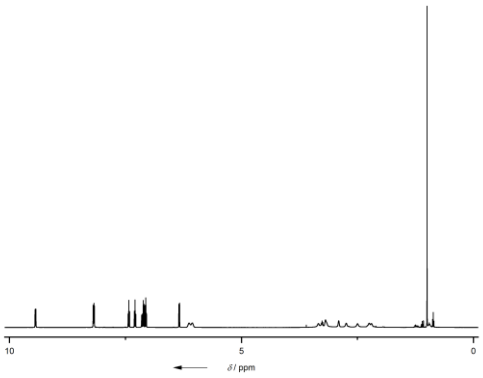


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

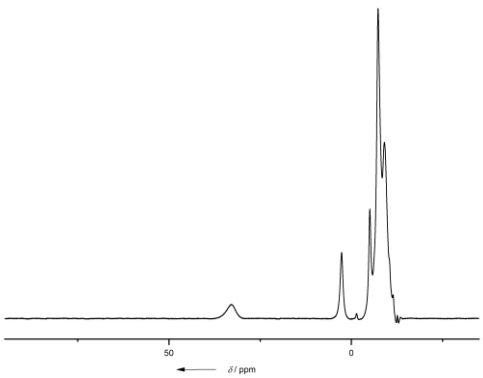
7.2.31 1D-NMR-Spektren von 19d



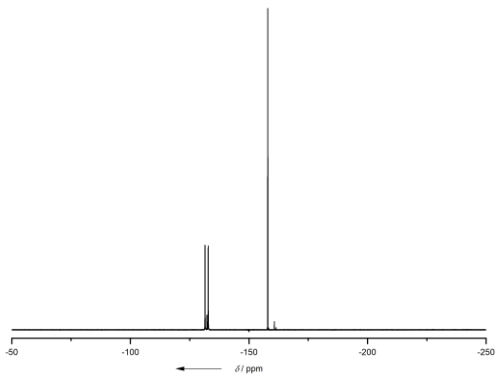
19d



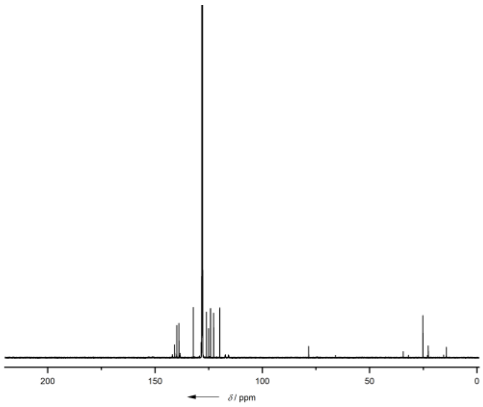
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

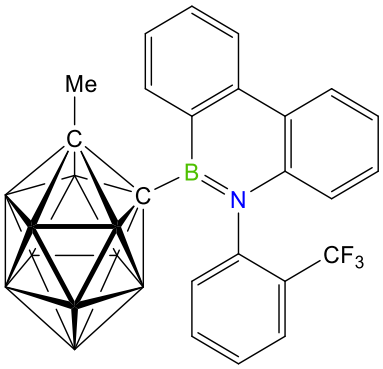


$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

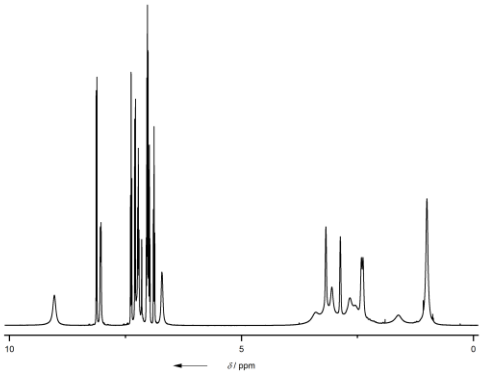


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

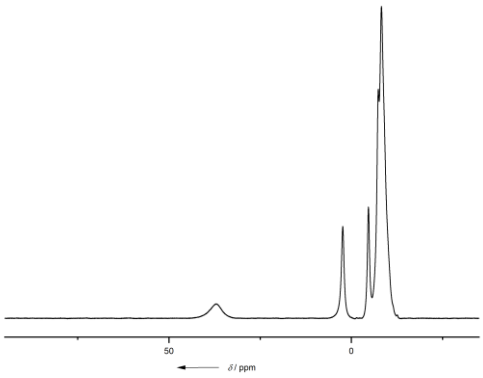
7.2.32 1D-NMR-Spektren von 19e



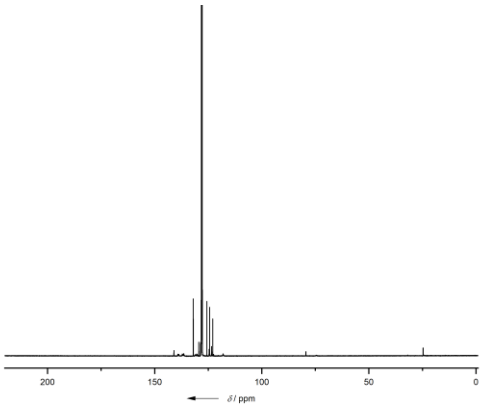
19e



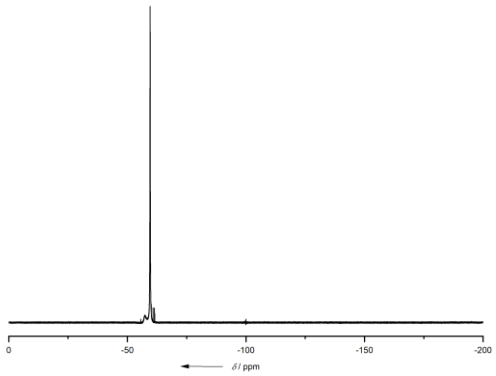
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

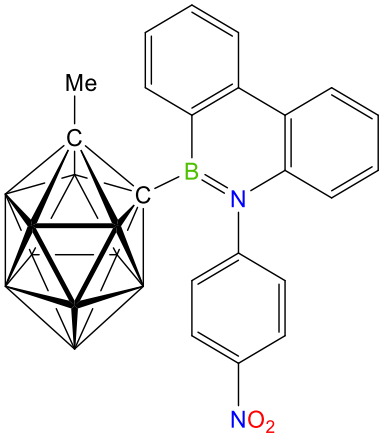


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

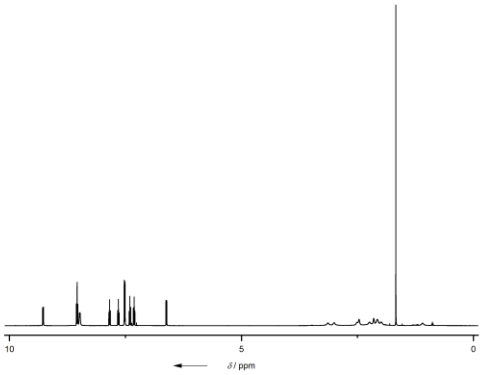


$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

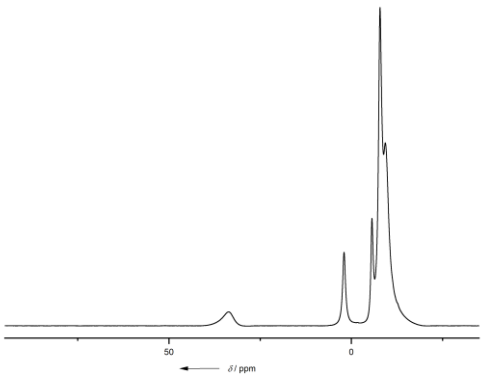
7.2.33 1D-NMR-Spektren von 19f



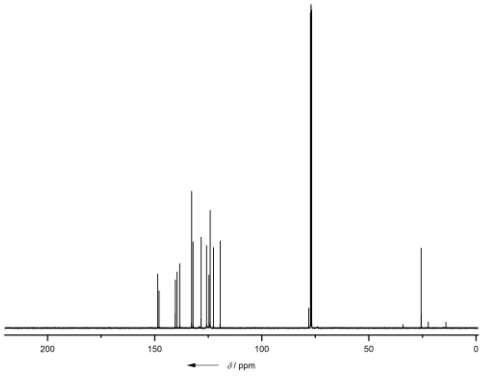
19f



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.

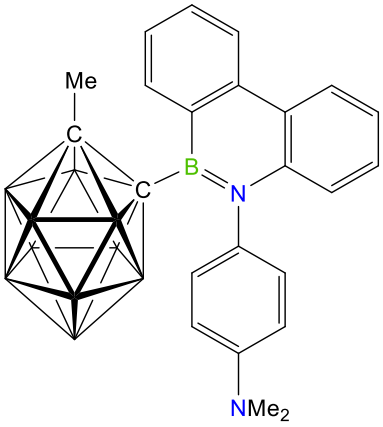


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.

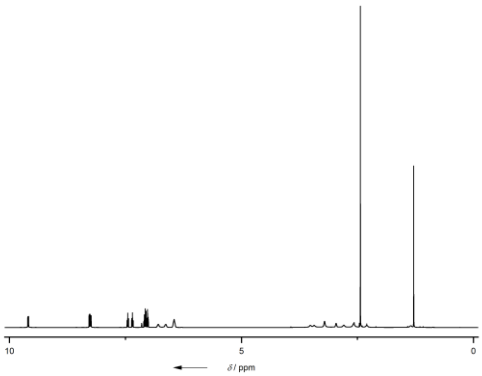


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$.

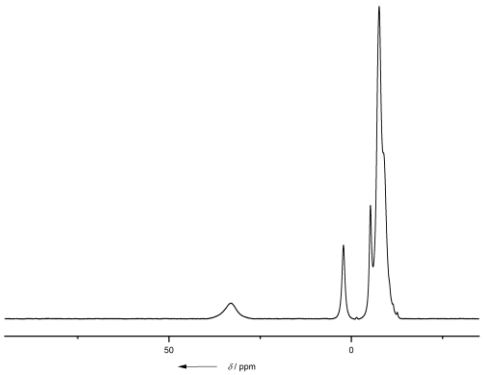
7.2.34 1D-NMR-Spektren von 19g



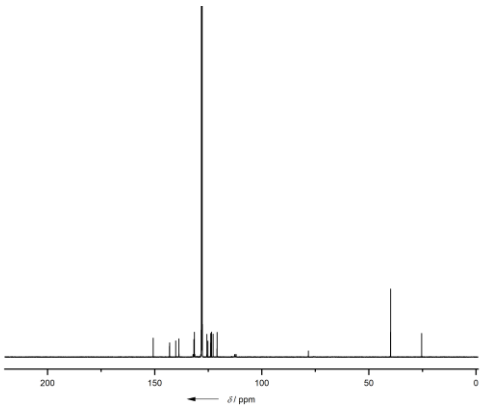
19g



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

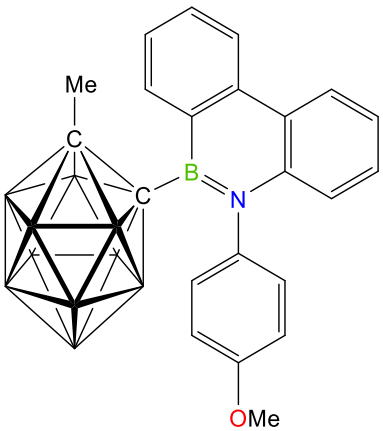


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

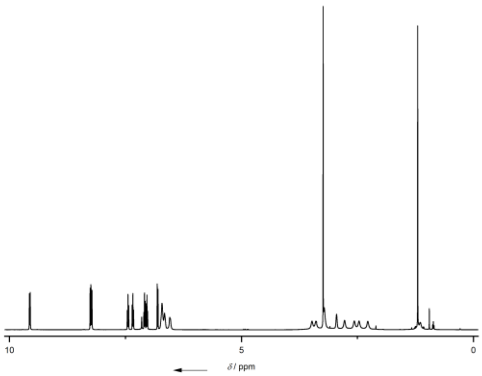


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

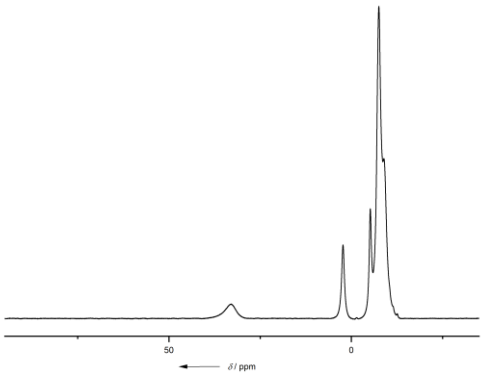
7.2.35 1D-NMR-Spektren von 19h



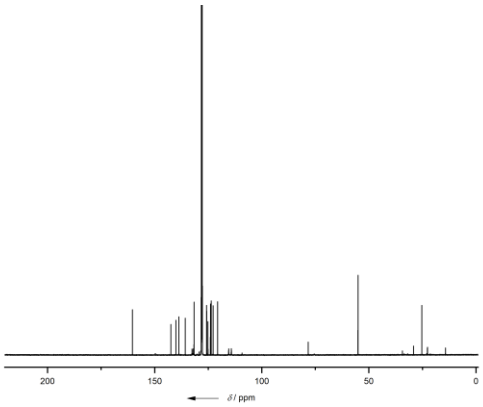
19h



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

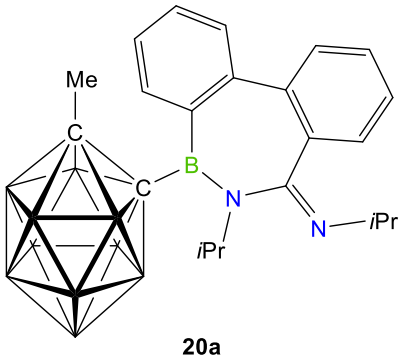


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

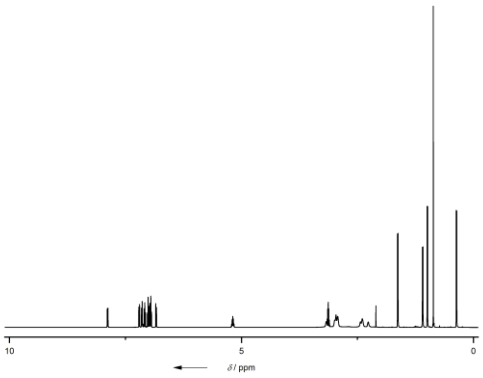


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

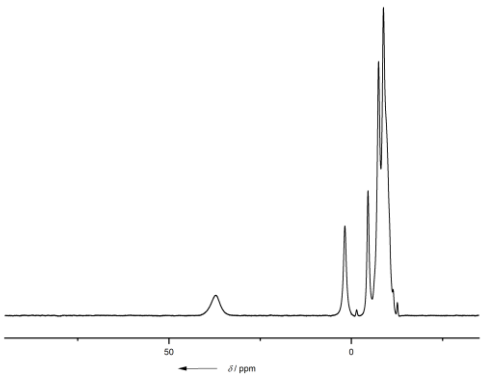
7.2.36 1D-NMR-Spektren von 20a



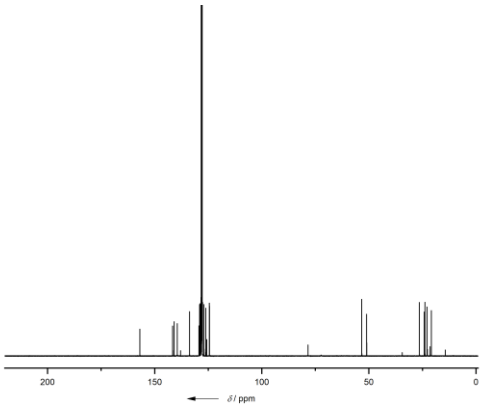
20a



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

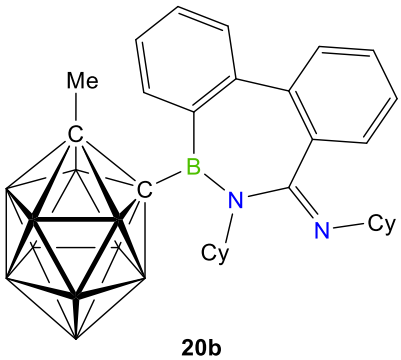


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

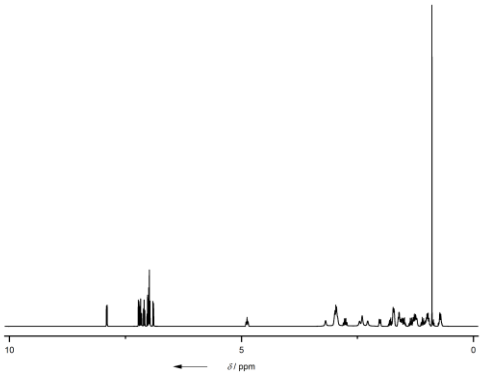


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

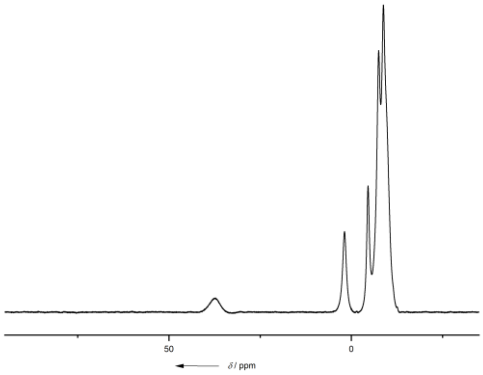
7.2.37 1D-NMR-Spektren von 20b



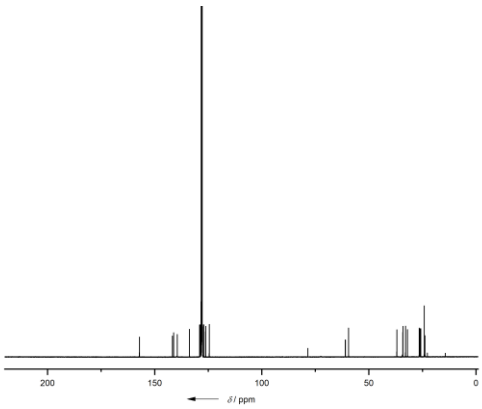
20b



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

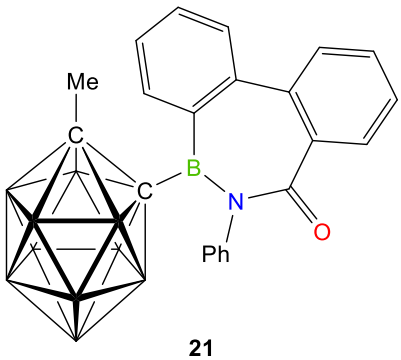


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

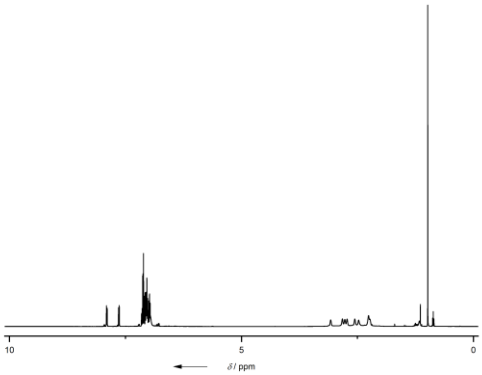


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

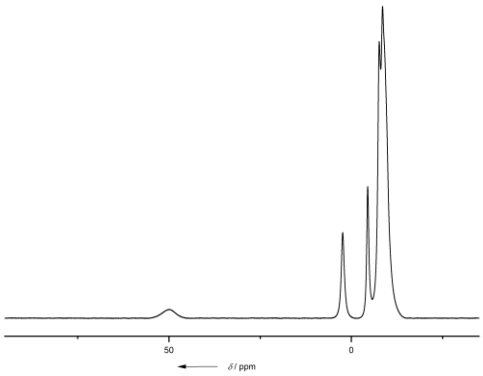
7.2.38 1D-NMR-Spektren von 21



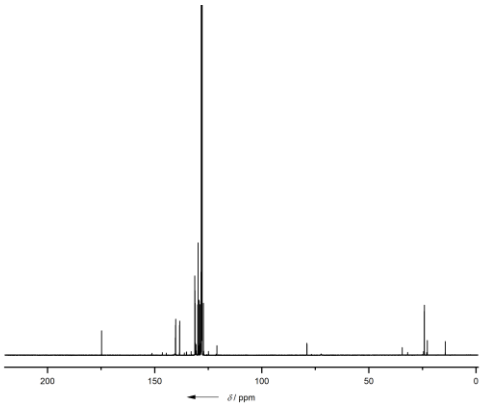
21



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

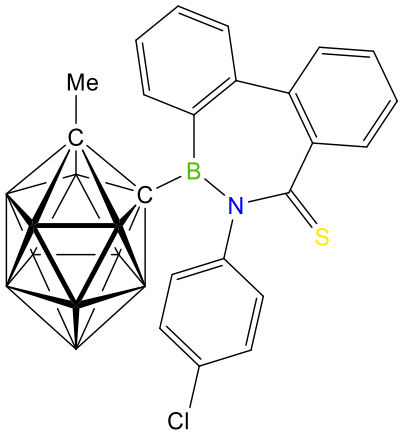


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

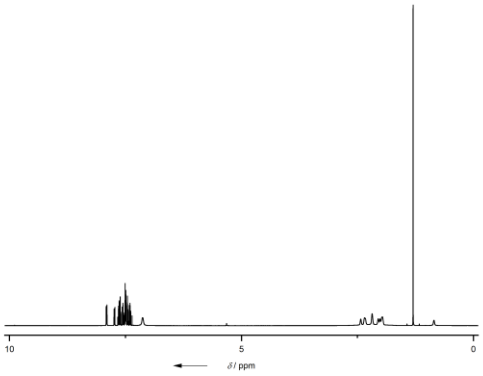


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

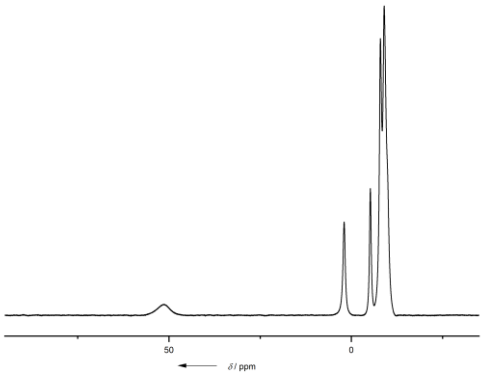
7.2.39 1D-NMR-Spektren von 22



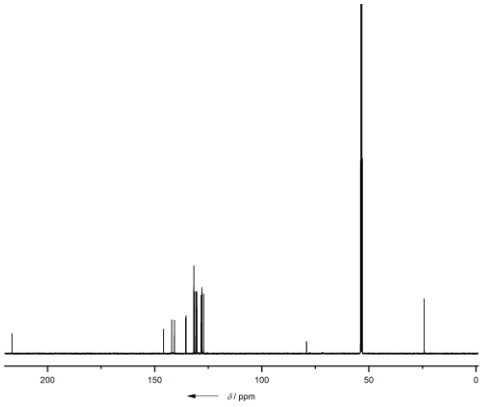
22



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2.

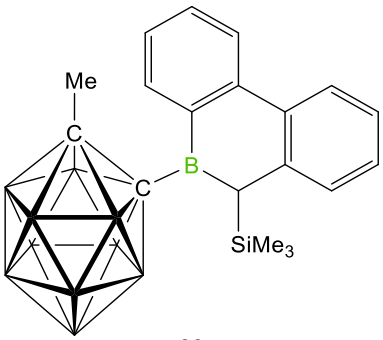


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2.

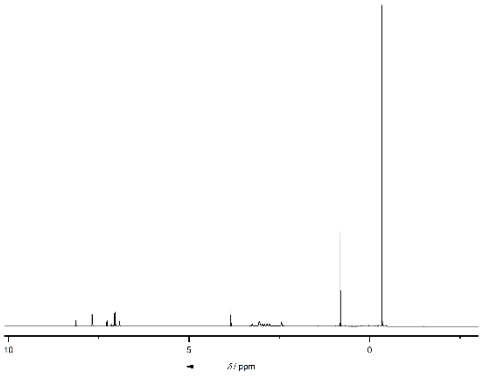


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in CD_2Cl_2.

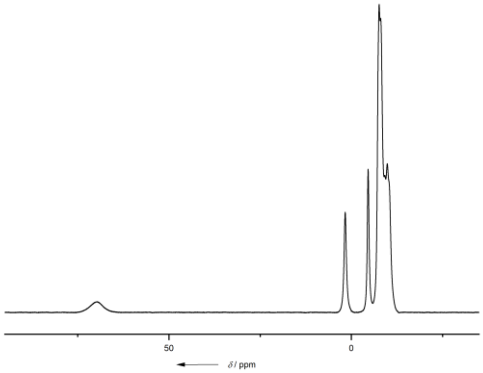
7.2.40 1D-NMR-Spektren von 23



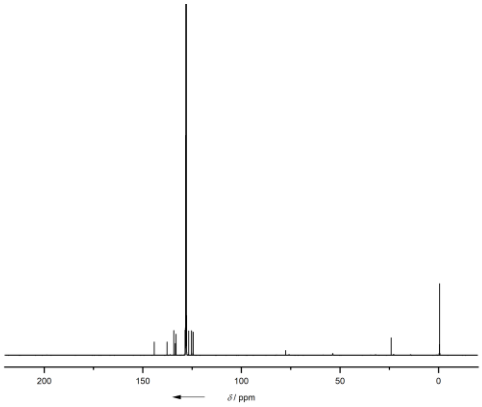
23



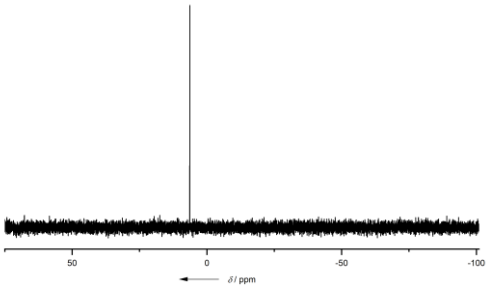
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

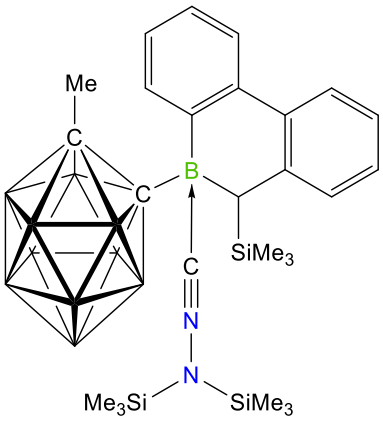


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

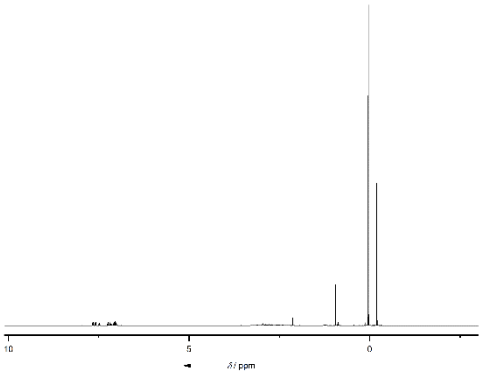


^{29}Si-NMR-Spektrum in C_6D_6.

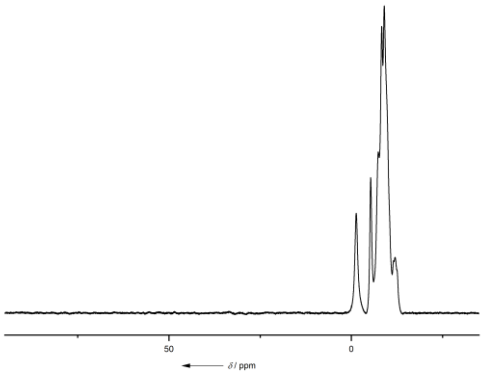
7.2.41 1D-NMR-Spektren von 23-CNN



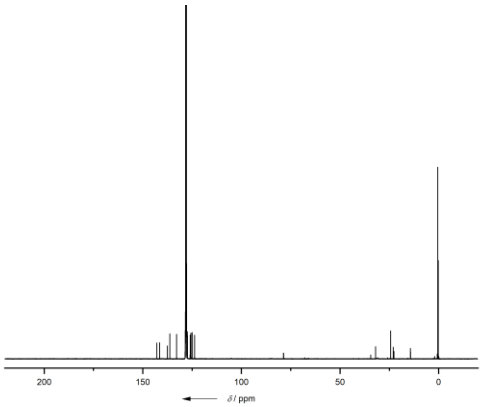
23-CNN



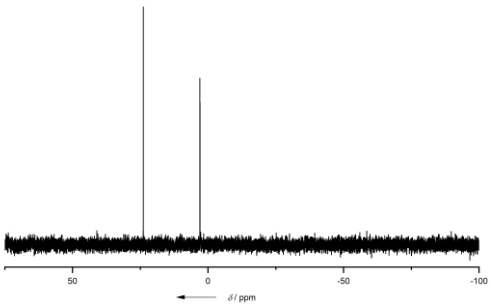
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

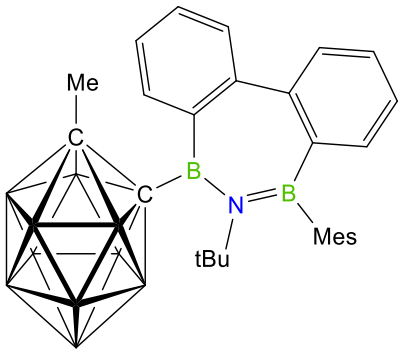


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

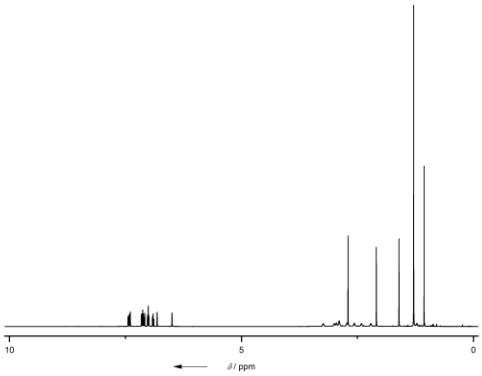


^{29}Si-NMR-Spektrum in C_6D_6.

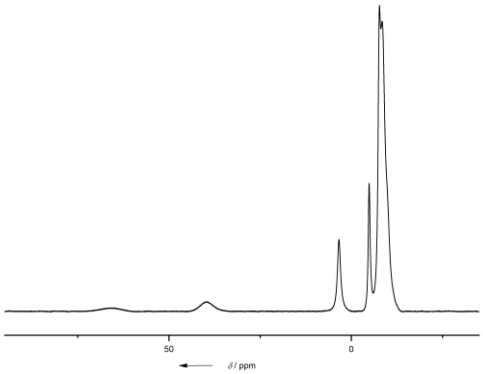
7.2.42 1D-NMR-Spektren von 24



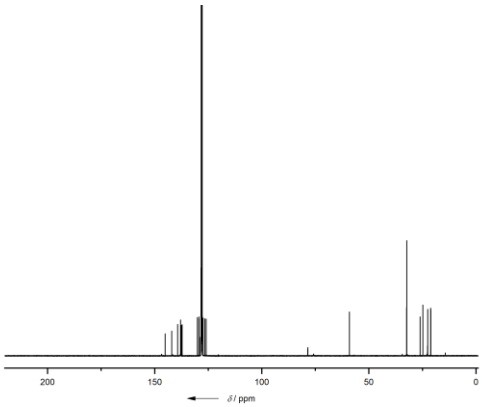
24



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

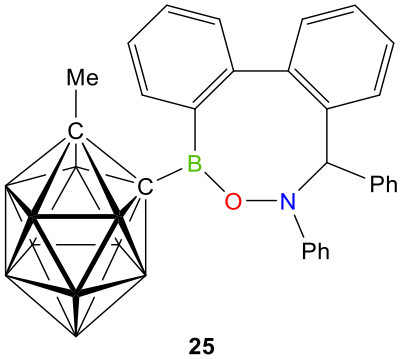


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

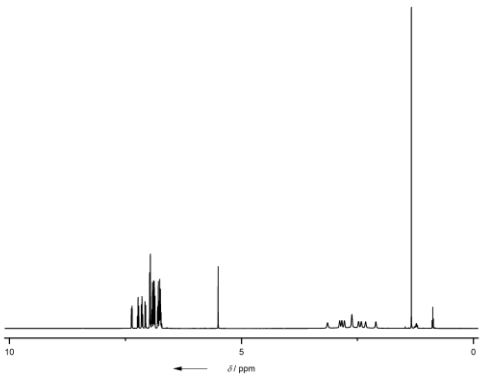


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

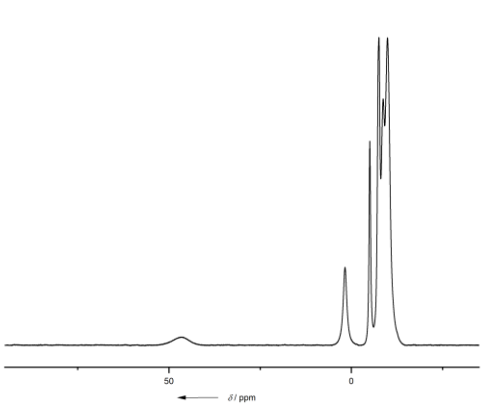
7.2.43 1D-NMR-Spektren von 25



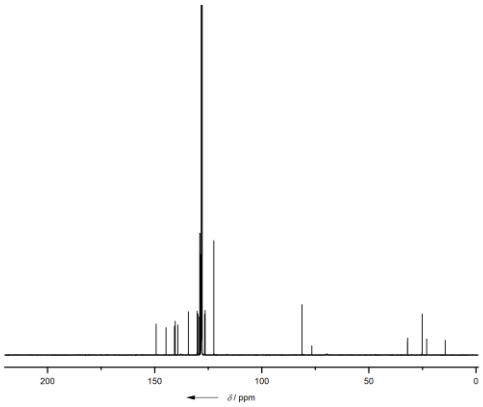
25



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

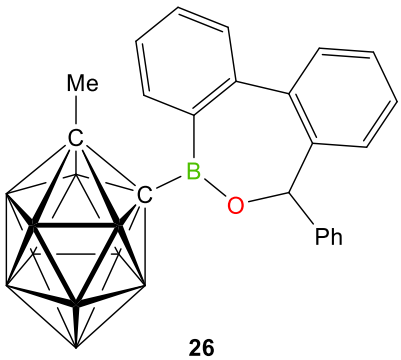


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

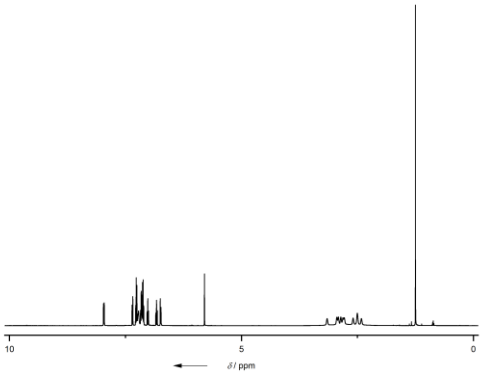


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

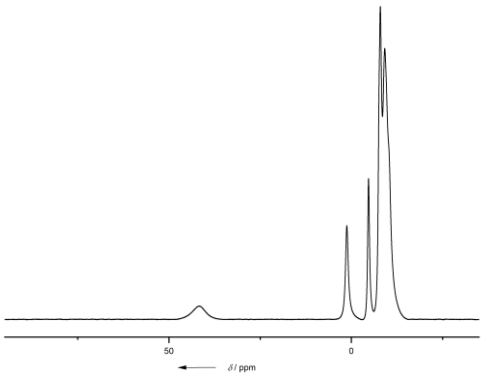
7.2.44 1D-NMR-Spektren von 26



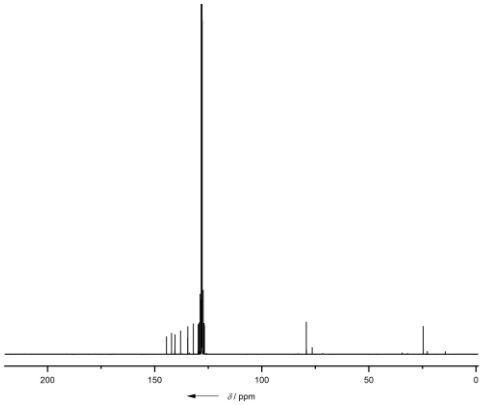
26



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

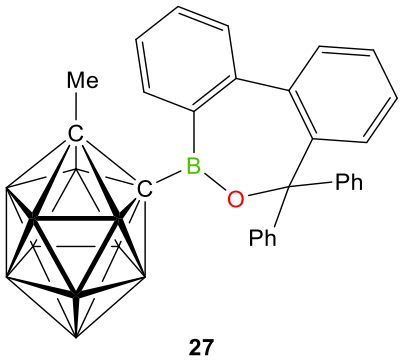


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

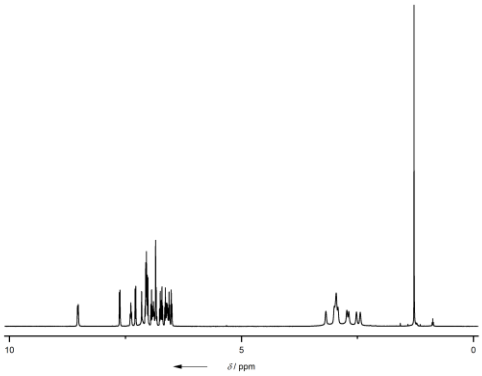


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

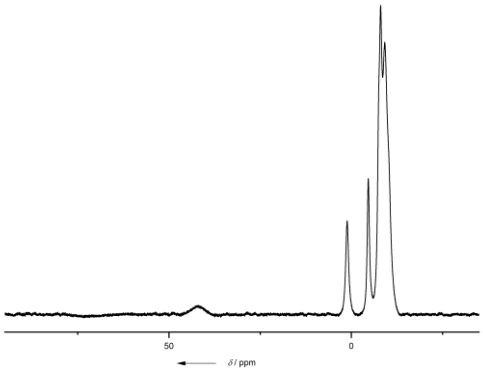
7.2.45 1D-NMR-Spektren von 27



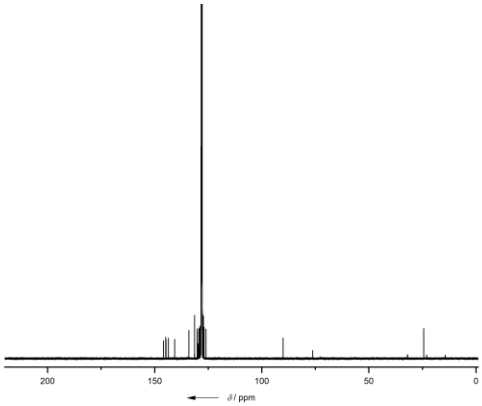
27



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

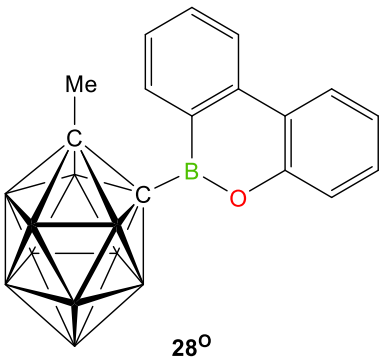


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

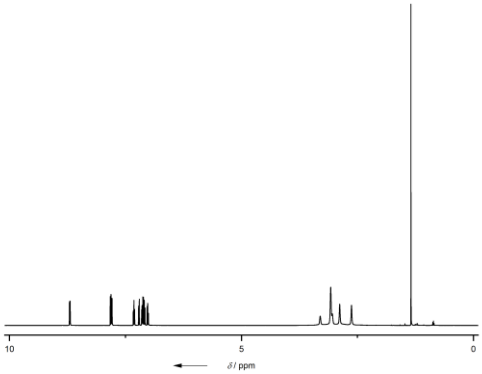


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

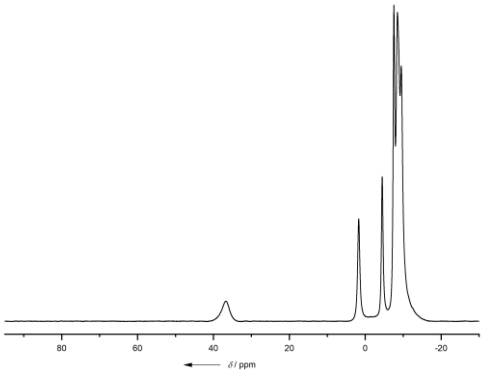
7.2.46 1D-NMR-Spektren von 28°



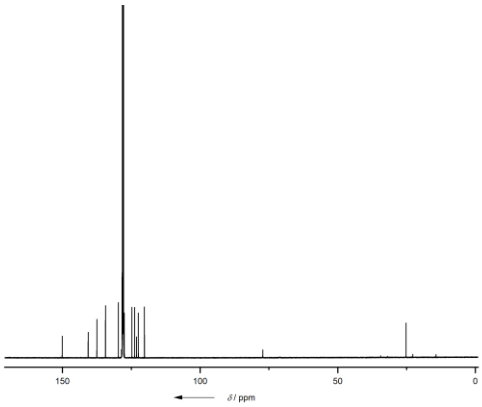
28°



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

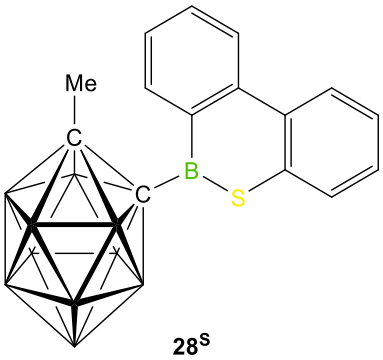


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

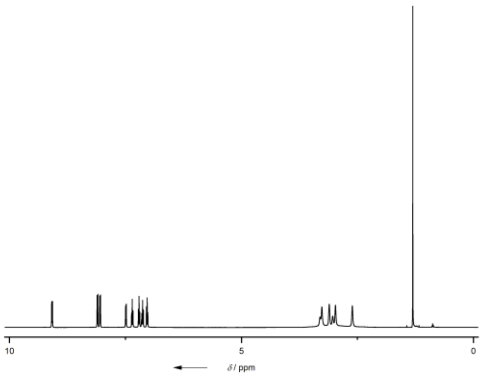


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

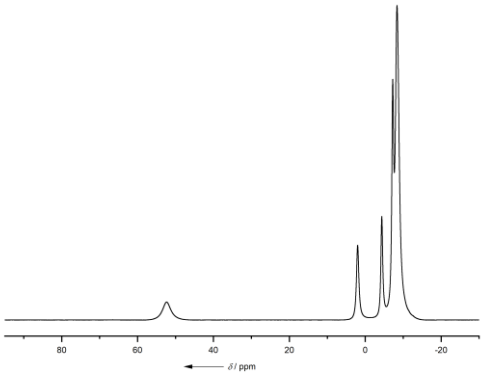
7.2.47 1D-NMR-Spektren von 28^S



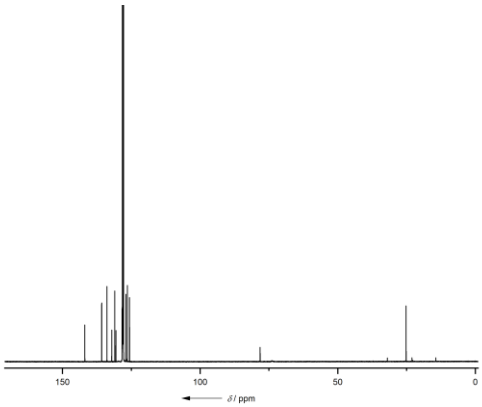
28^S



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

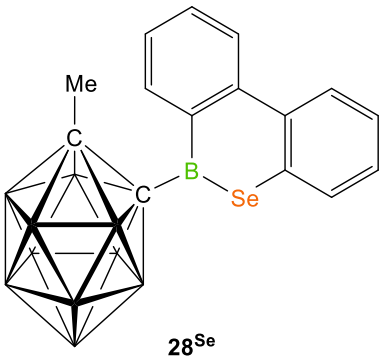


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

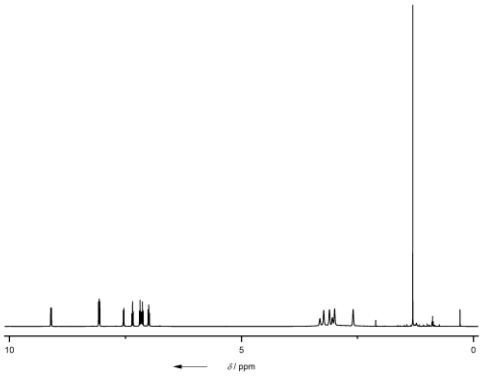


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

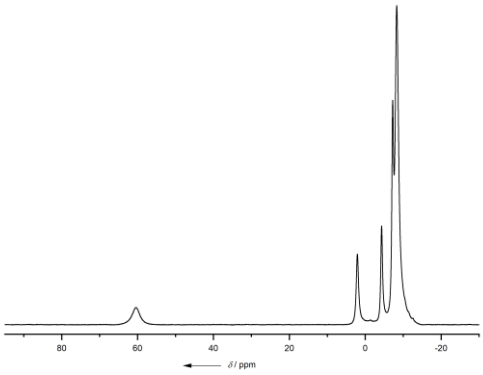
7.2.48 1D-NMR-Spektren von 28^{Se}



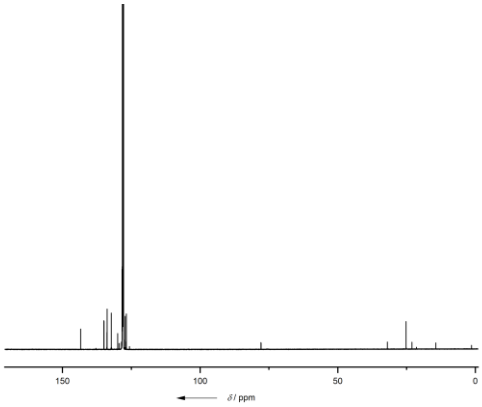
28^{Se}



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

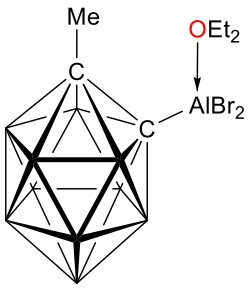


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

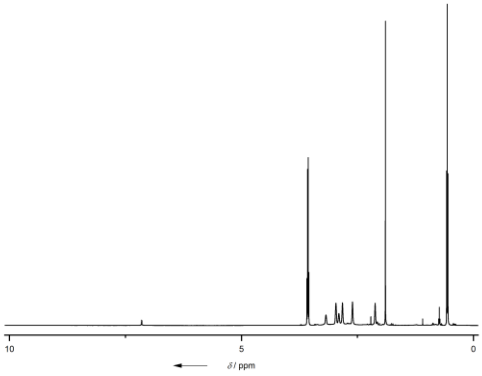


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

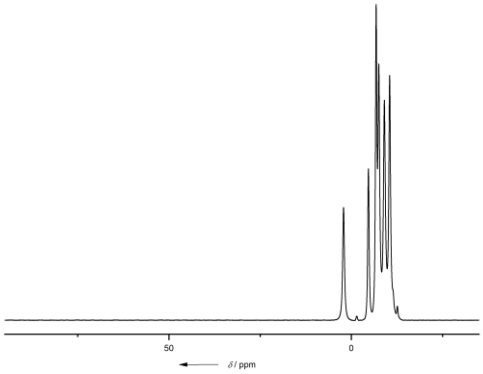
7.2.49 1D-NMR-Spektren von 34



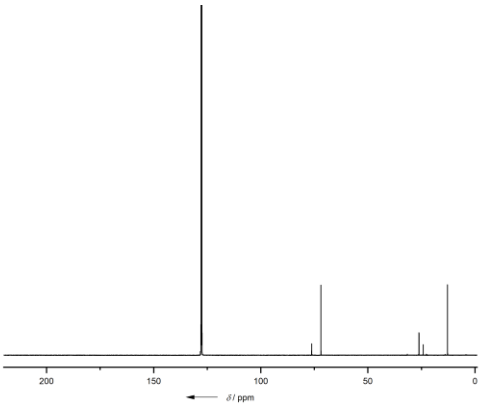
34



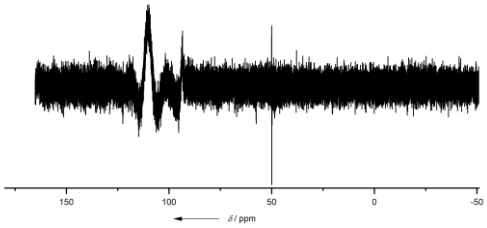
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

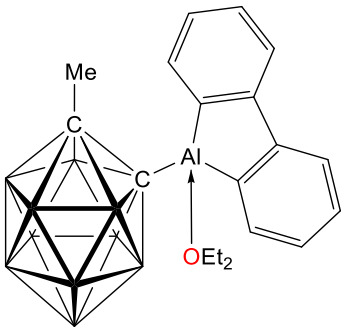


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

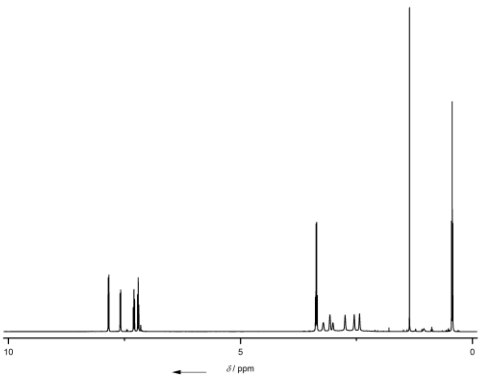


^{27}Al-NMR-Spektrum in C_6D_6.

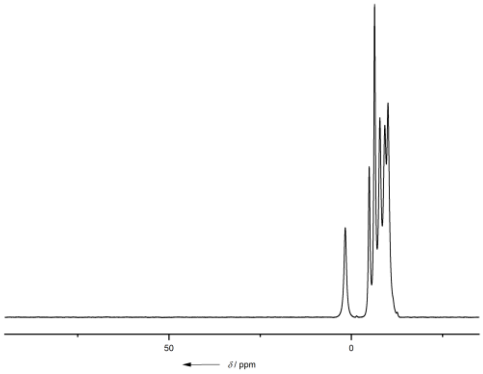
7.2.50 1D-NMR-Spektren von 35



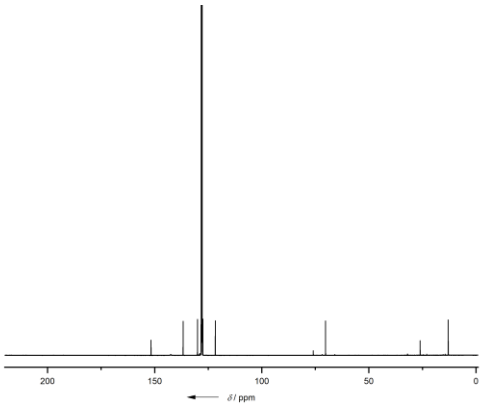
35



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

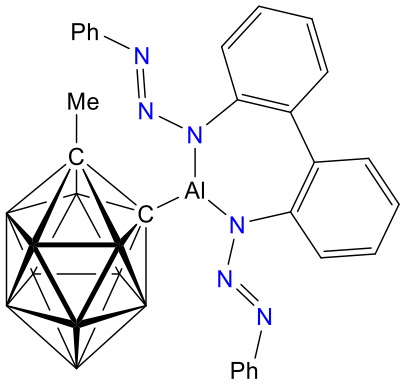


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

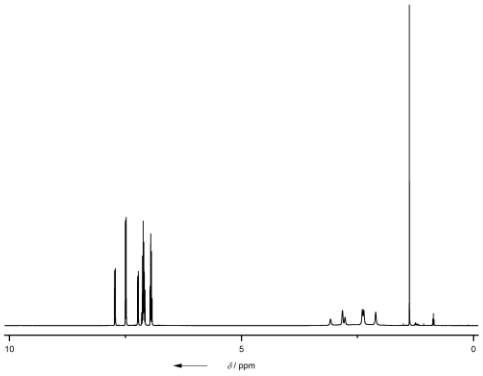


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

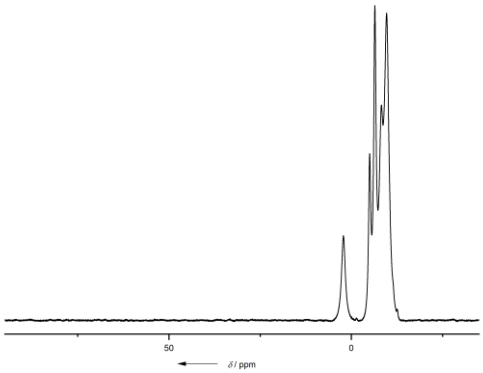
7.2.51 1D-NMR-Spektren von 36a



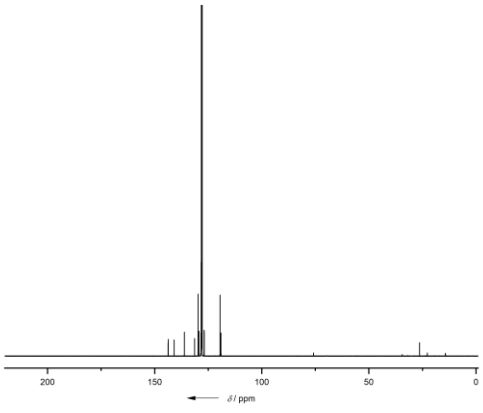
36a



$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

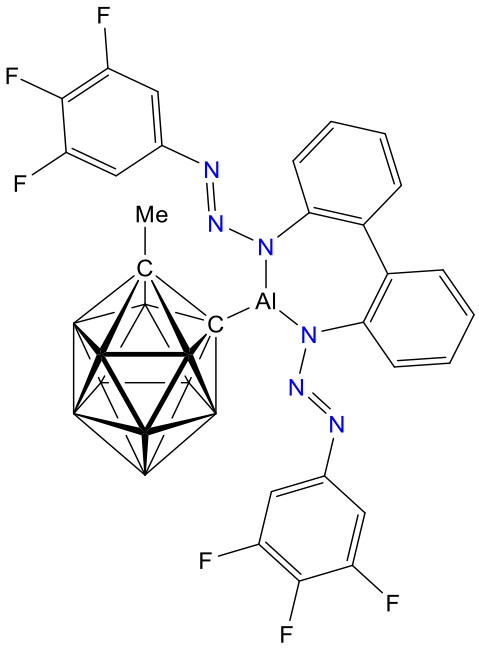


$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

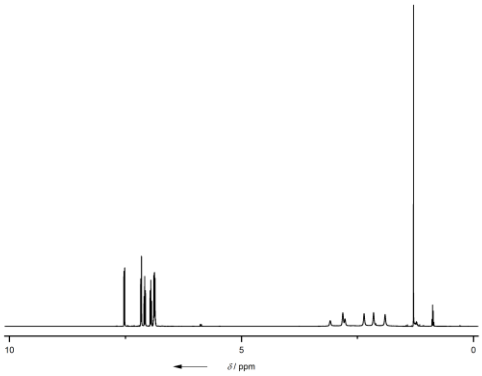


$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.

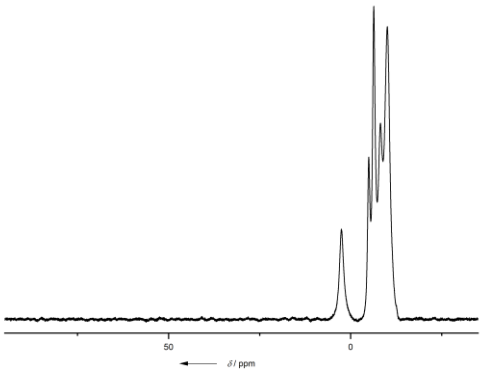
7.2.52 1D-NMR-Spektren von 36b



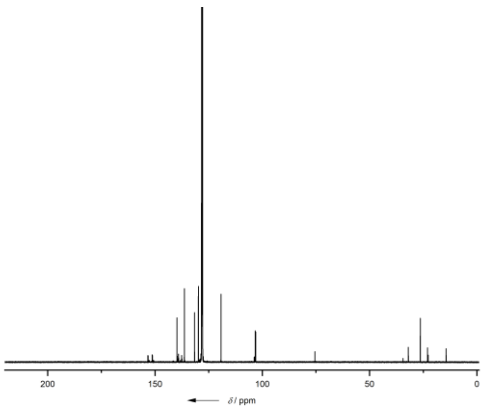
36b



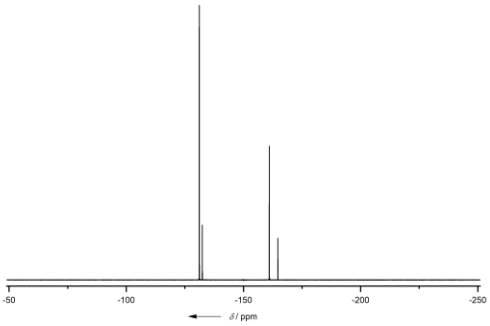
$^{1}H\{^{11}B\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.



$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in C_6D_6.