



**Funktionalisierung organischer Verbindungen**  
**durch**  
**Borylenttransfer**



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

vorgelegt von  
Thomas Herbst  
aus Sao Paulo

Würzburg 2009



Eingereicht am: 04.03.2009  
Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk  
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Prüfer: Prof. Dr. Wolfdieter Schenk  
3. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert  
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 15.05.2009

Doktorurkunde ausgehändigt am:

**Meinen Eltern und meinem Bruder Christian**

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2006 bis November 2008 im Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, R. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, M. A. Celik, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009** zur Publikation eingereicht.

H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, T. B. Marder, A. G. Crawford, R. M. Ward, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, zur Publikation eingereicht.

H. Braunschweig, R. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2008**, *118*, 8036–8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *45*, 2132–2134.

L. Apostolico, H. Braunschweig, A. G. Crawford, T. Herbst, D. Rais, *Chem. Commun.* **2008**, 497–498.

H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627–7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463 (VIP).

## **Mein besonderer Dank gilt**

*Professor Dr. Holger Braunschweig* für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter perfekten Bedingungen meine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen sowie für die interessante Themenstellung, seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft und seine nie nachlassende Begeisterung für die Chemie.

*Dr. Daniela Rais* – in memoriam – die mir die Grundlagen dieser Arbeit vermittelt hat, für ihr immerwährendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

*Prof. Dr. T. B. Marder* für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter hervorragenden Bedingungen einen sechswöchigen Aufenthalt im Rahmen einer Kooperation auszuführen.

*Dr. Melanie Forster* für die sehr gute, sehr lustige Atmosphäre und die tollen Arbeitsbedingungen im Labor 222 sowie die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei chemischen Problemen.

*Dr. Justin Wolf, Dr. Carsten Kollann* und *Dr. David Scheschkewitz* für ihr stetiges Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft.

*Harald Ceymann, Iris Haßlauer* und *Frank Güthlein*, die mich im Rahmen ihres F-Praktikums zuverlässig und erfolgreich unterstützt haben.

*Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki* und *Dr. Fabian Seeler* für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

*Kai Hammond* und *Sascha Stellwag* für die zuverlässige Synthese einiger Eduktverbindungen.

*Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer* für den NMR-Service, *Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie *Berthold Fertig* für die Anfertigung und Reparatur mancher Glasgeräte.

*Dr. Israel Fernandez* und *Dr. Krzysztof Radacki* für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen sowie deren lehrreiche Diskussion.

*Manuela Groß*, *Dr. Melanie Forster*, *Dr. Carsten Kollann* und *Rainer Sigriz* für die kritischen Durchsichten und zuverlässigen Korrekturen dieses Manuskripts.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig für die großartige Arbeitsatmosphäre und die stets sehr gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Meinem Bruder *Christian*, deren stete Gelassenheit immer ein Vorbild für mich ist.  
Ein besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, die mir das Studium nicht nur ermöglicht haben, sondern mich auch während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit, auch in manch schwierigen Tagen, immer unterstützt und ermutigt haben. Danke für alles!

Abschließend möchte ich meiner Freundin *Franziska Lampmann* danken, die mich immer unterstützt hat, mir besonders in den letzten Wochen bei der Erstellung dieses Manuskripts den Rücken frei gehalten hat.

## Abkürzungsverzeichnis:

Abb.	Abbildung
Ar <sup>f</sup>	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
BMB-3T	5,5''-Bis-(dimesitylboryl)-2,2':5',2''-terthiophen
Bu	Butyl
<i>t</i> Bu	Tertiärbutyl
Cat	Catechol
Cat'	3,5-Dimethylcatechol
Cat*	3,5-Ditertiärbutylcatechol
cod	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ELF	Elektronenlokalisationsfunktion
Fc	Ferrocenyl
h	Stunde
HV	Hochvakuum
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
Ph	Phenyl
Pin	Pinakolyl
Py	Pyridyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
Xyl	Xylyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
s	Singulett
d	Dublett

m

Multipllett

br

breit

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1.	BOR ALS BAUSTEIN IN KONJUGIERTEN $\pi$ -ELEKTRONENSYSTEMEN .....	1
1.1.1.	Strukturelle und elektronische Eigenschaften von $\pi$ -konjugierten Organoboranen .....	1
1.1.2.	Borhaltige Polymere .....	5
1.2.	ÜBERGANGSMETALLFREIE BORYLIERUNGEN ORGANISCHER VERBINDUNGEN .....	8
1.2.1.	Die Hydroborierung .....	9
1.2.2.	Darstellung von Organoboranen durch organometallische Reagenzien .....	9
1.2.3.	Eine nucleophile anionische Borylverbindung als Borylierungsreagenz .....	10
1.3.	ÜBERGANGSMETALLVERMITTELTE BORYLIERUNGEN ORGANISCHER VERBINDUNGEN .....	12
1.3.1.	Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung von Alkenen .....	12
1.3.2.	Übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Alkinen .....	13
1.3.3.	C–H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen .....	14
1.4.	BORYLENKOMPLEXE .....	15
1.4.1.	Erzeugung von Borylenen .....	16
1.4.2.	Darstellung von verbrückten Borylenkomplexen .....	17
1.4.3.	Darstellung von terminalen Borylenkomplexen .....	18
1.4.4.	Reaktivität von Borylenkomplexen: Boryltransferreaktionen .....	19
1.4.5.	Mechanismus des intermetallischen Boryltransfers .....	21
1.4.6.	Reaktivität von Borylenkomplexen: Insertionsreaktionen und Metathesereaktionen .....	22
1.5.	ZIELE .....	25
<b>2.</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b> .....	<b>27</b>
2.1.	DARSTELLUNG VON BORIRENEN .....	27
2.1.1.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) .....	30
2.1.2.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylboriren ( <b>68</b> ) .....	31
2.1.3.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-methoxyphenyl)boriren ( <b>69</b> ) .....	32
2.1.4.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-trifluormethylphenyl)boriren ( <b>70</b> ) .....	32
2.1.5.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=B=N(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit tert-Butyl(tert-butylimino)boran ( <b>71</b> ) .....	32
2.2.	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON BENZOBORIRENEN .....	33
2.2.1.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Phthaloylperoxid ( <b>75</b> ) .....	34
2.2.2.	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ; M = Cr, <b>33</b> ; M = Mo) mit Diphenyltitanocen ( <b>74</b> ) .....	35
2.3.	DARSTELLUNG VON BISBORIRENEN .....	36
2.3.1.	Reaktion von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>33</b> ) mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin ( <b>77</b> ) .....	36
2.3.2.	Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin ( <b>79</b> ) .....	38
2.3.3.	Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiin ( <b>80</b> ) .....	38
2.3.4.	Reaktion von $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>33</b> ) mit 2,4-Hexadiin ( <b>83</b> ) .....	40
2.3.5.	Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol ( <b>85</b> ) .....	41
2.3.6.	Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 2,5-Bis(4-N,N-dimethylaminophenylethynyl)thiophen ( <b>87</b> ) .....	43
2.4.	UNTERSUCHUNGEN DER PHOTOPHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON BORIRENEN .....	43
2.5.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON BORIRENEN: UMSETZUNGEN MIT KOORDINATIV UNGESÄTTIGTEN METALLKOMPLEXEN .....	46
2.5.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit $[Ni_2(\eta^5-C_5H_5)_3][BF_4]$ ( <b>89</b> ) .....	47
2.5.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit $[RhCl(PiPr_3)_2]$ ( <b>91</b> ) .....	47
2.6.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON BORIRENEN: VERSUCHE ZUR SUBSTITUTION DER AMINOGRUPPE .....	48
2.6.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit HCl .....	48
2.6.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit $BCl_3$ .....	49
2.6.3.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit $PCl_3$ .....	49
2.7.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON BORIRENEN: UMSETZUNGEN MIT HALOGENEN UND HYDROBORIERUNGSREAGENZIEN .....	50
2.7.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit Iod .....	50
2.7.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit Iod .....	51
2.7.3.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit Brom .....	51
2.7.4.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit Catecholboran .....	52
2.7.5.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit 9-BBN .....	52
2.7.6.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit 9-BBN .....	55
2.7.7.	Umsetzung vom Bisboriren ( <b>84</b> ) mit 9-BBN .....	55

2.8.	UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIVITÄT VON $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ GEGENÜBER C-E-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN (E = O, N).....	56
2.8.1.	Photolyse von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> : M = Cr; <b>33</b> : M = Mo) mit Aceton ( <b>97</b> ) .....	56
2.8.2.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Benzophenon ( <b>98</b> ).....	56
2.8.3.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit tert-Butylcyanid.....	57
2.9.	UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIVITÄT VON $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ GEGENÜBER C=C-DOPPELBINDUNGSSYSTEMEN.....	57
2.9.1.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Ethen ( <b>99</b> ).....	58
2.9.2.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Propen ( <b>100</b> ) .....	58
2.9.3.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Styrol ( <b>101</b> ) .....	59
2.9.4.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit para-Methoxystyrol ( <b>102</b> ) .....	59
2.9.5.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 3,3-Dimethyl-1-buten ( <b>103</b> ).....	60
2.9.6.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 1-Hexen ( <b>108</b> ) .....	63
2.9.7.	Postulierter Reaktionsmechanismus der Borylenübertragung.....	63
3.	ZUSAMMENFASSUNG .....	67
4.	SUMMARY .....	73
5.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	79
5.1.	ALLGEMEINES.....	79
5.1.1.	Arbeitstechnik und Analytik .....	79
5.1.2.	Ausgangsverbindungen.....	79
5.2.	DARSTELLUNG VON BORIRENEN.....	80
5.2.1.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) .....	80
5.2.2.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylboriren ( <b>68</b> ).....	80
5.2.3.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-methoxyphenyl)boriren ( <b>69</b> ) .....	81
5.2.4.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-trifluormethylphenyl)boriren ( <b>70</b> ) .....	81
5.2.5.	Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) .....	82
5.2.6.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit tert-Butyl(tert-butyylimino)boran ( <b>71</b> ).....	82
5.3.	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON BENZOBORIRENEN.....	82
5.3.1.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Phthaloylperoxid ( <b>75</b> ) .....	82
5.3.2.	Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> : M = Cr; <b>33</b> : M = Mo) mit Diphenyltitanocen ( <b>74</b> ) .....	83
5.4.	DARSTELLUNG VON BISBORIRENEN.....	83
5.4.1.	Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bisboriren ( <b>78</b> ).....	83
5.4.2.	Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-diphenyl-2,2'-bisboriren ( <b>81</b> ) .....	84
5.4.3.	Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-2,2'-bisboriren ( <b>82</b> ) .....	84
5.4.4.	Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-dimethyl-2,2'-bisboriren ( <b>84</b> ) .....	85
5.4.5.	Synthese von 1,4-Bis[1'-bis(trimethylsilyl)amino-2'-(trimethylsilyl)boriren]benzol ( <b>86</b> ) .....	85
5.4.6.	Synthese von 2,5-Bis[1'-bis(trimethylsilyl)amino-2'-bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)boriren]thiophen ( <b>88</b> ).....	86
5.5.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT DER BORIRENE: UMSETZUNGEN MIT KOORDINATIV UNGESÄTTIGTEN METALLKOMPLEXEN .....	86
5.5.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-diethylboriren mit $[Ni_2(\eta^5-C_5H_5)_3][BF_4]$ ( <b>89</b> ) .....	86
5.5.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit $[RhCl(PiPr_3)_2]$ ( <b>91</b> ) .....	87
5.6.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT DER BORIRENE: VERSUCHE ZUR SUBSTITUTION DER AMINOGRUPPE .....	87
5.6.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit HCl.....	87
5.6.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit $BCl_3$ .....	88
5.6.3.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit $PCl_3$ .....	88
5.7.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON BORIRENEN: UMSETZUNGEN MIT HALOGENEN UND HYDROBORIERUNGSMITTELN .....	88
5.7.1.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit Iod.....	88
5.7.2.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit Iod .....	89
5.7.3.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit Brom.....	89
5.7.4.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit 9-BBN.....	89
5.7.5.	Umsetzung von Z-(3-Bis(trimethylsilylamino)boranyl)-4-(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)-3-hexen ( <b>96</b> ) mit Methylithium.....	90
5.7.6.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren ( <b>64</b> ) mit 9-BBN.....	90
5.7.7.	Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren ( <b>58e</b> ) mit Catecholboran.....	91

---

5.8.	UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIVITÄT VON $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ GEGENÜBER C–E (E = O, N) MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN .....	91
5.8.1.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Aceton .....	91
5.8.2.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Benzophenon .....	91
5.8.3.	Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit tert-Butylcyanid .....	92
5.9.	UNTERSUCHUNGEN DER REAKTIVITÄT VON $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ GEGENÜBER C=C- DOPPELBINDUNGSSYSTEMEN .....	92
5.9.1.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Ethen ( <b>99</b> ) .....	92
5.9.2.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Propen ( <b>100</b> ) .....	92
5.9.3.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit Styrol ( <b>101</b> ) .....	93
5.9.4.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit para-Methoxystyrol ( <b>102</b> ) .....	93
5.9.5.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 3,3-Dimethyl-1-buten ( <b>103</b> ) .....	94
5.9.6.	Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ ( <b>32</b> ) mit 1-Hexen ( <b>108</b> ) .....	95
<b>6.</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>97</b>
6.1.	ANHANG ZUR UV/VIS SPEKTROSKOPIE .....	97
6.2.	ANHANG ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE .....	100
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>103</b>







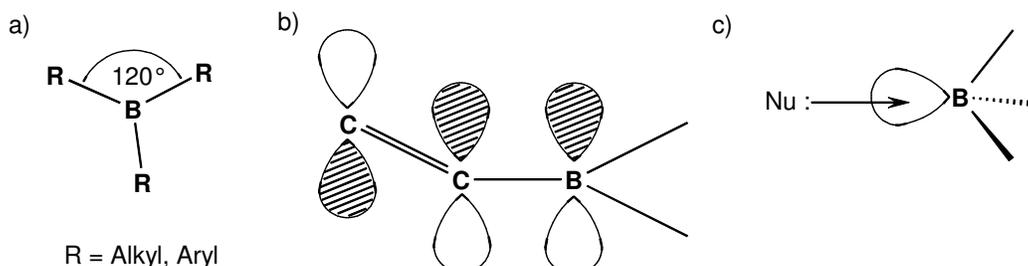
# 1. Einleitung

## 1.1. Bor als Baustein in konjugierten $\pi$ -Elektronensystemen

### 1.1.1. Strukturelle und elektronische Eigenschaften von $\pi$ -konjugierten Organoboranen

Der Einsatz des Gruppe 13 Elementes Bor in nieder- bis höhermolekularen, konjugierten, organischen  $\pi$ -Systemen ist ein Forschungsschwerpunkt stark zunehmender Bedeutung der organischen Synthese, der Materialforschung, der Entwicklung von Chemosensoren und p-Typ organischen Halbleitersystemen.<sup>[1]</sup> Durch die Besonderheiten des Bors in Bezug auf die bevorzugten Koordinationsmodi einerseits und deren elektronische Eigenschaften andererseits, können genau diese Eigenheiten eine besondere Rolle bei der Suche nach neuen Materialien mit besonderen photophysikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel organische Licht emittierende Dioden spielen.<sup>[2]</sup>

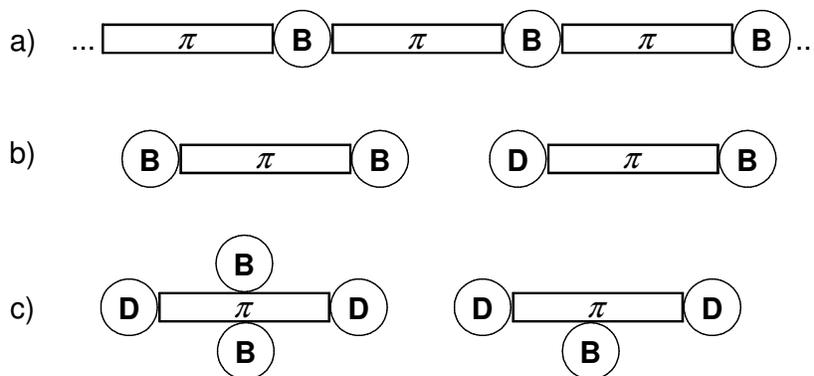
Im Falle des dreifach koordinierten Bors ist ein leeres  $p_z$ -Orbital vorhanden, das in Verbindung mit  $\pi$ -Systemen  $p_\pi$ - $\pi^*$  Konjugation ermöglicht. Durch die trigonal-planare Anordnung der Substituenten um das Borzentrum in Organoboranen (**Abb. 1a**) ist entweder eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen mit einer endständigen Borylgruppe (**Abb. 1b**), oder eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Molekül möglich, was von entscheidender Bedeutung für deren potentielle Eigenschaften als Chromophor ist.<sup>[1]</sup> Charakteristisch für die Reaktivität von Organoboranen ist im Allgemeinen die starke Lewis Acidität, so dass bei Gegenwart von Nucleophilen sofort eine Adduktbildung erfolgt (**Abb. 1c**). Einerseits wird die Reaktivität durch Einführung bestimmter Substituenten gezielt verringert (*siehe weiter unten*), andererseits wird die hohe Lewis Acidität in der Herstellung von selektiven Chemosensoren nutzbar gemacht.<sup>[3]</sup>



**Abb. 1:** Grundlegende molekulare Eigenschaften der Organoborane zur Nutzung der elektrooptischen Eigenschaften: a) trigonal-planare Anordnung; b) Stabilisierung dreifach koordinierten Bors durch  $p_\pi$ - $\pi^*$  Konjugation; c) Bildung von Lewis Säure-Base Addukten.

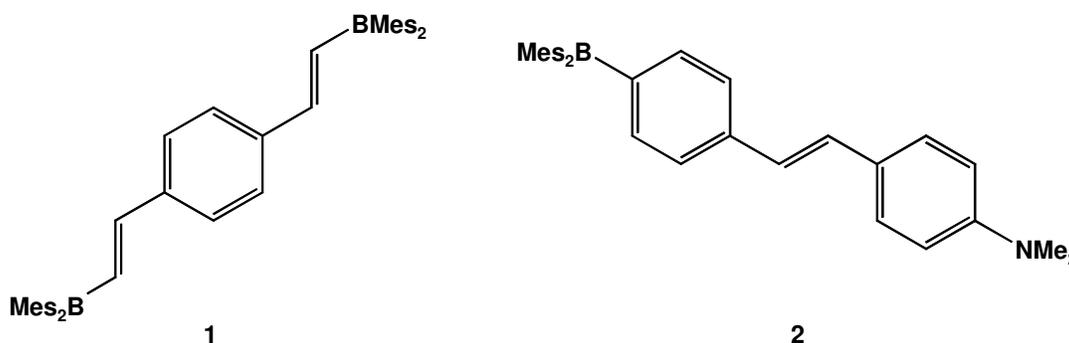
Da dreifach koordiniertes Bor isoelektronisch zu Carbokationen ist, liegt eine Substitution von Kohlenstoffatomen durch Boratome nahe, um gezielt Elektronenmangel in molekularen Systemen zu induzieren.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu ist dreifach koordinierter Stickstoff isoelektronisch zu Carbanionen und der Einsatz der Aminfunktionen zur Erzeugung von elektronischer Sättigung etabliert. So untersuchten Kaim *et al.* im Jahre 1984 die Borylgruppe  $BR_2$  als  $\pi$ -Akzeptorkomponente an aromatischen Verbindungen als Inverses zur Aminfunktion  $NR_2$  im Hinblick auf deren  $\pi$ -Donorverhalten.<sup>[4]</sup> Sie konnten zeigen, dass das  $\pi$ -Akzeptorvermögen der Borylgruppe nur durch das starke  $\pi$ -Akzeptorvermögen von Nitrogruppen  $NO_2$  übertroffen wird. Allerdings üben Borylgruppen im Gegensatz zu Nitrogruppen keinen  $-I$ -Effekt auf Nachbaratome aus, sondern können häufig als  $\sigma$ -Donoren fungieren, was wiederum andere Eigenschaften zur Folge haben kann. Problematisch ist jedoch die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit aufgrund des unvollständigen Elektronenoktetts der Borane, die jedoch durch sterisch anspruchsvolle Substituenten unterbunden werden kann. 1971 konnten Williams *et al.* zeigen, dass durch Mesitylsubstituenten am Boratom kinetisch stabile Borverbindungen zugänglich sind,<sup>[5]</sup> die sich zusätzlich noch durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten in Lösung ( $\Phi$ ) auszeichnen.<sup>[6]</sup> Es folgten in den 1990er Jahren große Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese borhaltiger Chromophore. Der strukturelle Aufbau dieser Verbindungen erfolgt grundsätzlich nach folgenden Prinzipien:<sup>[7]</sup>

1. Das Bor wird in die Hauptkette des  $\pi$ -konjugierten Oligomers als interner Bestandteil eingesetzt (**Abb. 2a**)
2. Die Borylfunktionen befinden sich an den terminalen Positionen des Moleküls. Auf diese Art können sogenannte *push-pull*-Systeme erzeugt werden, bei denen die Borylgruppe das  $\pi$ -System als Akzeptorkomponente erweitert (**Abb. 2b**).
3. Andere Derivate enthalten Borylsubstituenten in den lateralen Positionen, wodurch die molekularen Eigenschaften der Materialien beeinflusst werden (**Abb. 2c**).



**Abb. 2:** Schematische Darstellung borhaltiger  $\pi$ -konjugierter Systeme. a) in der Hauptkette eines Poly- bzw. Oligomers; b) an den terminalen Positionen; c) an den lateralen Positionen. ( D = Donorsubstituent, B = Borylsubstituent)

Inzwischen sind eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, in denen  $\pi$ -Donoren wie Amino- oder Thiofunktionen über planare, aromatische Systeme mit den als  $\pi$ -Akzeptoren eingesetzten Borylfunktionen in Wechselwirkung treten (**Abb. 3, 4, 5**).<sup>[2]</sup>

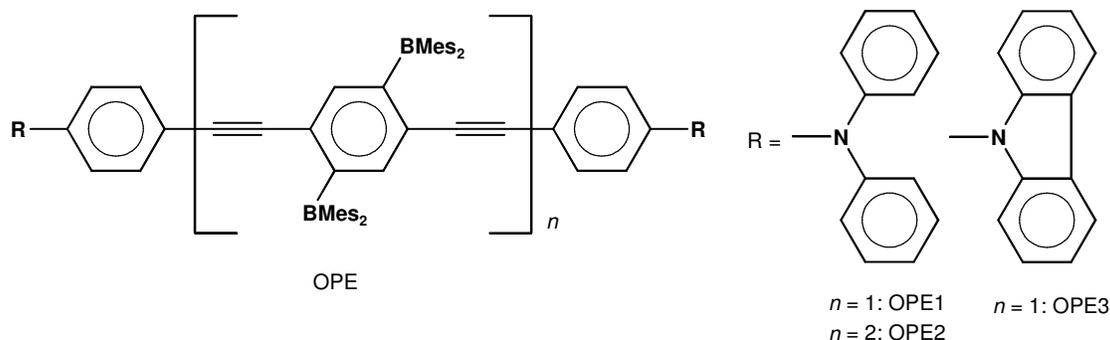


**Abb. 3:** Mit Borylgruppen funktionalisierte  $\pi$ -konjugierte, organische Systeme. Akzeptor- $\pi$ -System-Akzeptor **1**; Akzeptor- $\pi$ -System-Donor **2**

Marder *et al.* untersuchten 1990 u. a. die symmetrische Verbindung **1** und das Donor-Akzeptor substituierte Derivat **2** (**Abb. 3**) im Hinblick auf deren nichtlineare optische Eigenschaften. Diese können mit ihren terminalen  $\text{BMes}_2$ -Substituenten dem in (**Abb. 2b**) dargestellten Strukturprinzip zugeordnet werden. Verbindung **1** hat ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 386$  nm und das Emissionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{em}} = 417$  nm in Chloroform. Die mit einem Donor substituierte *push-pull*-Verbindung **2** hat ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 405$  nm und zeigt zudem eine höhere Hyperpolarisierbarkeit, verglichen mit der Verbindung, die anstelle  $\text{BMes}_2$  eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe als Akzeptorkomponente trägt.<sup>[8]</sup> Die systematische Untersuchung weiterer *push-pull*-Verbindungen mit Donoren wie MeO oder MeS hat ergeben, dass diese in Verbindung mit der Akzeptorgruppe  $\text{BMes}_2$  zu einer signifikanten Erhöhung der Hyperpolarisierbarkeit beitragen. Somit ist  $\text{BMes}_2$  ein geeigneter Substituent

für die gezielte Erzeugung bestimmter nichtlinearer optischer Eigenschaften. Desweiteren wird Verbindung **1** als Baustein für borhaltige Polymere (*siehe weiter unten*) eingesetzt.

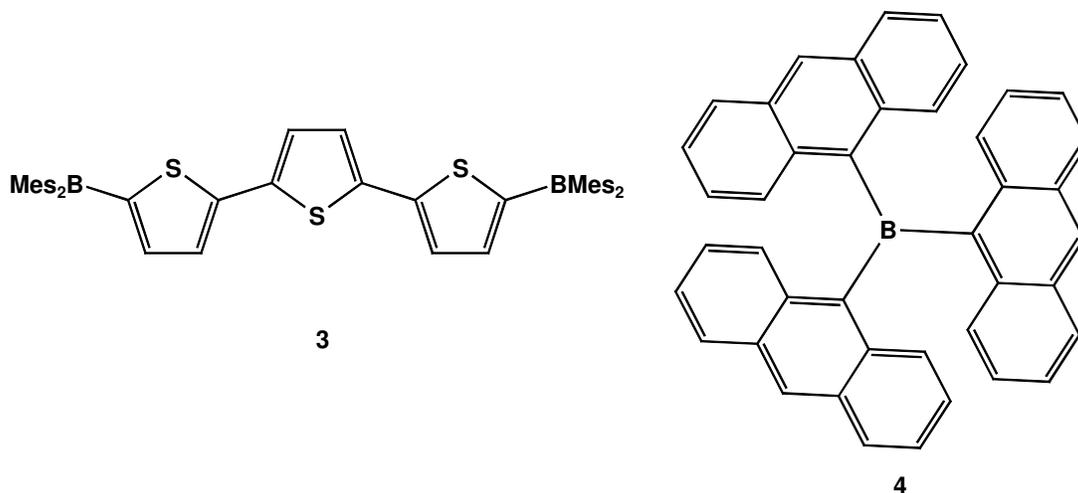
Ein Beispiel für das Aufbauprinzip mit Borylsubstituenten in lateralen Positionen stellen die Oligo(phenylethynyle) von Yamaguchi *et al.* (**Abb. 4**) dar.<sup>[9]</sup> Durch die Modifizierung der terminalen Reste kann die Emissionsfarbe von rot bis grün variiert werden, wobei allerdings derzeit nicht vollständig geklärt ist, inwieweit diese Effekte von Lösungsmitteln beeinflusst werden.



**Abb. 4:** Borylfunktionalisierte Oligo(phenylethynyle).

Diese Materialien sind an Luft und in Wasser stabil und die Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung liegt bei  $\Phi_{\text{LiqF}} = 0.99$ . Durch die sperrigen  $\text{BMe}_2$ -Substituenten werden intermolekulare Abstände vergrößert, was besonders wichtig ist für die Emissionseigenschaften in der festen Phase, da durch intermolekulare Kopplungen eine Selbstlöschung eintreten kann, die bei kleineren Akzeptorsubstituenten wie den Cyanoresten  $-\text{CN}$  beobachtet wird.

Ein neuartiges, amorphes Material ist 1998 von Shirota *et al.* synthetisiert worden. Verbindung **3** (BMB-3T) ist ein Glas mit einer hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bei etwa  $115\text{ }^\circ\text{C}$  und zeichnet sich durch eine hohe Elektronenleitfähigkeit aus (**Abb. 5**).<sup>[10]</sup>



**Abb. 5:**  $\text{Mes}_2\text{B}$ -substituiertes Thiophenderivat (3), Trisanthracenylboran (4).

So sind die meisten bekannten amorphen Materialien, die eine hohe Elektronenleitfähigkeit aufweisen, mit Elektronendonorsubstituenten derivatisiert und es ist wenig bekannt über Materialien, die Elektronentransport in organischen Licht emittierenden Dioden ermöglichen, die (Abb. 5) mit Elektronenakzeptoren versehen sind. Die in 3 endständigen  $\text{BMes}_2$ -Gruppen verhindern durch ihre nicht planare Anordnung eine umgehende Kristallisation der Thiopheneinheiten und fungieren als Elektronenakzeptoren. So ist das 3 für den Elektronentransport in organischen LEDs geeignet und bei 472 nm findet Elektrolumineszenz statt.

Das Trisanthracenylboran (4) (Abb. 5) wurde in der Arbeitsgruppe von Yamaguchi untersucht.<sup>[1]</sup> Die Anordnung dreier identischer  $\pi$ -Systeme um das Boratom soll das niedrigste besetzte Molekülorbital absenken und über das gesamte Molekül delokalisieren. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten machen die Verbindung unempfindlich gegenüber Oxidation und Hydrolyse. Die Anordnung der Substituenten ist allerdings nicht planar und die aromatischen Substituenten ragen mit einem Torsionswinkel von  $53^\circ$  gegenüber der Ebene um das Boratom heraus. Obwohl deswegen signifikante  $\pi$ -Konjugation unterbunden sein sollte, handelt es sich um einen roten Feststoff mit einem zusätzlichen Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm neben denen des Anthracenylsubstituenten.

### 1.1.2. Borhaltige Polymere

Borhaltige Polymere gewinnen zunehmendes Interesse aufgrund des Einsatzes dieser Verbindungen bei der Synthese von funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren, als Katalysatoren oder wegen ihrer lumineszierenden Eigenschaften.<sup>[11]</sup>

Unter milden Bedingungen sind die borhaltigen Strukturanaloga von Poly(*p*-phenylenvinylenen) (PPV) zugänglich. Chujo *et al.* konnten 1998 durch Hydroborierung (siehe weiter unten) von Alkinen mit Mesitylboran eine Reihe von polymeren Verbindungen darstellen (Abb. 6).<sup>[12]</sup>

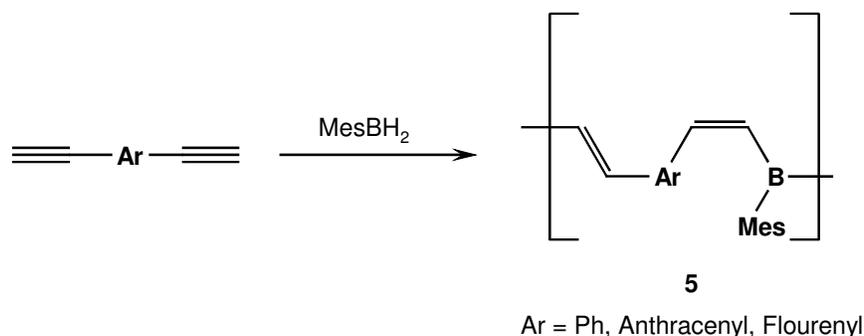


Abb. 6: Synthese von  $\pi$ -konjugierten elektronenarmen Polymeren durch Hydroborierung.

Diese Verbindungen sind bis zu 110 °C thermisch stabil und in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die sterische Abschirmung der Substituenten machen diese Polymere luftstabil. Durch die  $\pi$ -Konjugation der Polymerkette zeigen alle Verbindungen Fluoreszenz und in Chloroform wird Emission von Licht im sichtbaren blauen Bereich beobachtet.

Eine andere Vorgehensweise ist die Einführung einer borhaltigen Seitenkette in das Polymer.<sup>[3]</sup> Zunächst erfolgt die kontrollierte Polymerisation von *p*-Trimethylsilylstyrol (6), das im weiteren Verlauf mit  $\text{BBr}_3$  umgesetzt wird, um den Borylsubstituenten einzuführen (Abb. 7).<sup>[11]</sup>

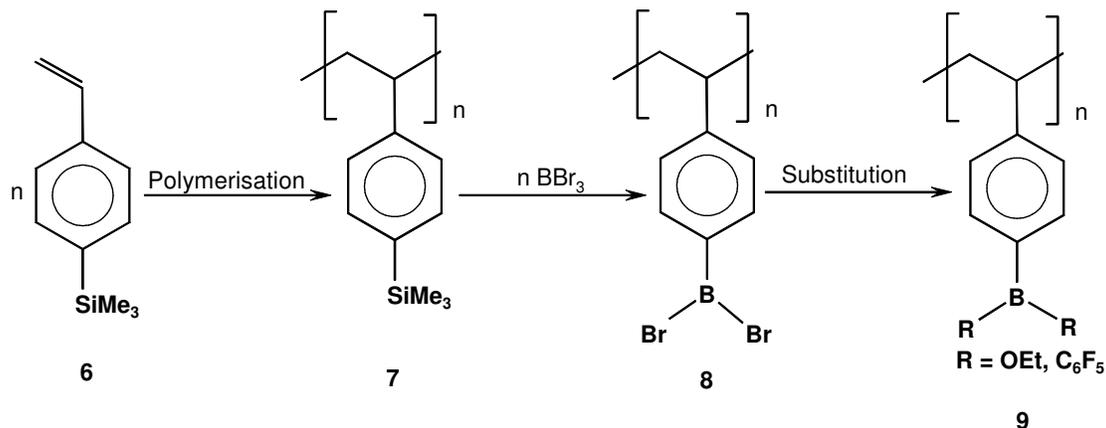


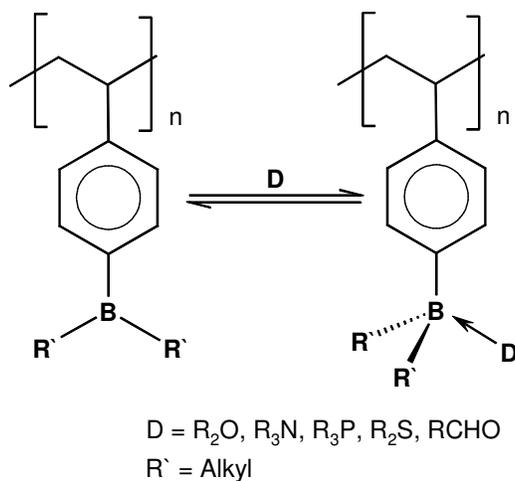
Abb. 7: Darstellung von Polymeren mit borhaltigen Seitenketten.

Die Bromatome in Verbindung 8 können durch verschiedene Substituenten ersetzt werden, wodurch die Lewis Acidität am Borzentrum verändert wird. So sind durch diese Variante Polymere mit variablen Substitutionsmustern am Boratom in guten Ausbeuten darstellbar und

die Lewisäurestärke an der Borylfunktion kann verändert werden, womit die Reaktivität gegenüber Nucleophilen gesteuert werden kann.

Bei der Reaktion von borhaltigen Chromophoren mit Lewisbasen ändert sich die Molekülgeometrie um das Borzentrum von trigonal-planar zu tetraedisch (**Abb. 8**), was eine Modifikation ihrer elektronischen Eigenschaften zur Folge hat. Durch UV/VIS-Spektroskopie ist die Koordinationszahlzunahme anhand eines neuen UV-Absorptionsmaximums messbar und geht häufig mit einer Entfärbung der Verbindung einher.<sup>[13]</sup>

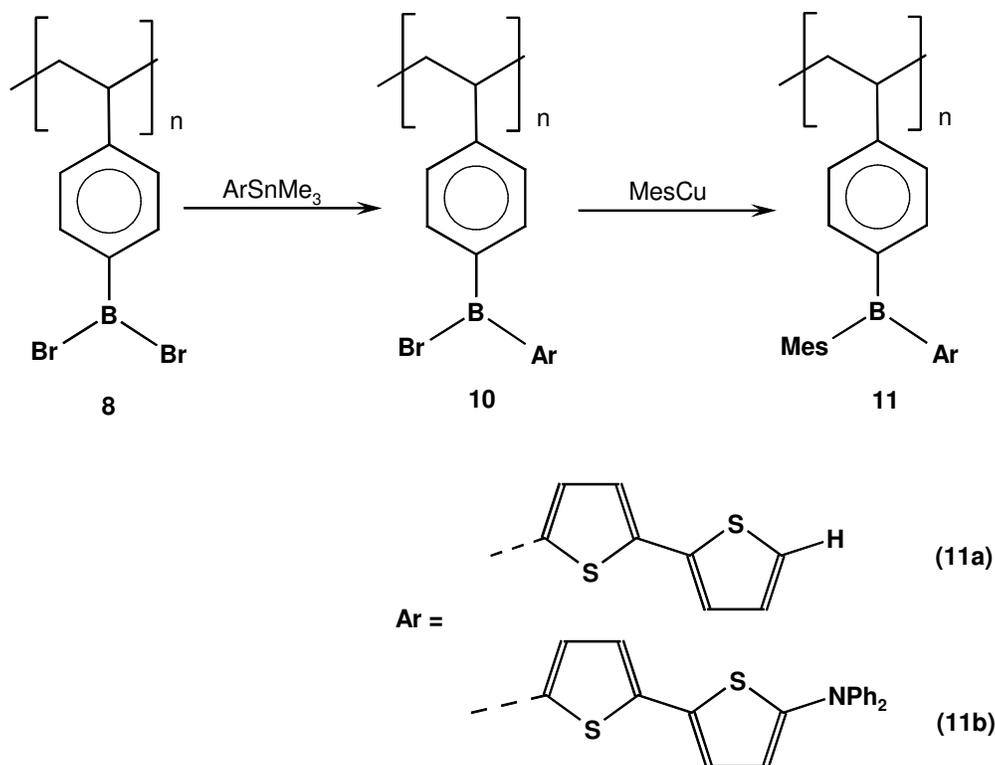
Die Untersuchung der Reaktivität der borylsubstituierten Polymere gegenüber Nucleophilen hat ergeben, dass sich bei die Änderung der Molekülgeometrie um das Borzentrum im Falle von schwach koordinierenden Elektronendonoren (z.B. Ether), eine Gleichgewichtsreaktion einstellt (**Abb. 8**).<sup>[3]</sup>



**Abb. 8:** Bildung von Lewisäure-Baseaddukten.

Die Adduktbildung der Polymere kann durch <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie als Hochfeldverschiebung beobachtet werden.

Jäkle *et al.* haben durch die stufenweise eingeführten aromatischen Substituenten am Boratom die lumineszenten Polymere **11a** und **11b** dargestellt (**Abb. 9**).<sup>[14]</sup> Die Substituenten können mit dem leeren p<sub>z</sub>-Orbital am Boratom wechselwirken, wodurch diese Materialien stark lumineszieren. Bei Verbindung **11a** wird ein Emissionsmaximum bei λ<sub>em</sub> = 461 nm beobachtet bei der Anregung am Absorptionsmaximum von λ<sub>max</sub> = 368 nm und es wird blaues Licht emittiert, hingegen emittiert Verbindung **11b** grünes Licht.



**Abb. 9:** Änderung der Lumineszenzeigenschaften durch elektronreichere bzw. elektronärmere Substituenten an borgebundenen Thiophenen.

In Gegenwart von Nucleophilen wie z. B. Fluoridionen wird eine Verschiebung des Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  zu niedrigeren Wellenlängen beobachtet, in Abhängigkeit ihrer Konzentration. Der Vergleich der Reaktivität mit anderen Nucleophilen (z. B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OAc}^-$ ) hat ergeben, dass nur die Reaktion des Borzentrums mit dem Fluoridion hoch selektiv verläuft. Neben der hohen Affinität des Fluoridions zum Borzentrum ist die hohe Reaktivität auf den geringeren Ionenradius des Anions zurückzuführen, somit können auch sterisch stark abgeschirmte Boratome reagieren. Die Selektivität der Reaktion ist in der Entwicklung von 2-Photon-Chemosensoren von Interesse, da wenig auf dem Gebiet publiziert wurde.<sup>[15]</sup>

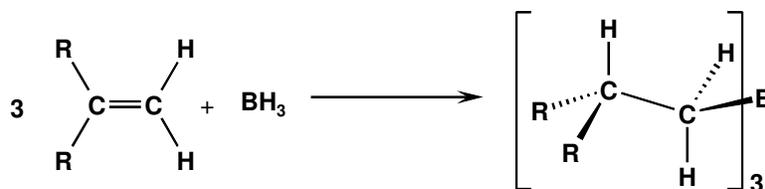
## 1.2. Übergangsmetallfreie Borylierungen organischer Verbindungen

Neben dem Einfluss der Borylgruppe auf molekulare Eigenschaften sind die Bor-Kohlenstoffbindungen in organischen Verbindungen eine der wichtigsten funktionellen Gruppen.<sup>[16]</sup> Die geknüpften Bor-Kohlenstoffbindungen lassen sich einfach in andere funktionelle Gruppen überführen wie z. B. durch Oxidation mit Peroxiden, wodurch Alkohole erhalten werden. Weitere syntethische Bedeutung gewinnen Organoborane durch ihren Einsatz von hydrolyse- und oxidationsunempfindlichen Borsäureestern in

Kreuzkupplungsreaktionen wie z. B. der Suzuki-Kupplung zur Knüpfung neuer C–C-Bindungen. Die geringe Toxizität der Borsäureesterverbindungen gibt ihnen den Vorzug gegenüber anderen Kupplungsreagenzien wie z. B. der giftigen Zinnorganyle, die in der *Stille*-Kupplung eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Um Bor–Kohlenstoffbindungen zu knüpfen, muss die besondere Bindungssituation ( $B^{\delta+} H^{\delta-}$  Polarität) der Borane berücksichtigt werden, die sich aus der niedrigen Elektronegativität des Boratoms ( $EN_B = 2.0$ ;  $EN_H = 2.2$ ) ergibt<sup>[18]</sup> und für die Synthese der Organoborane weitgehend charakteristisch ist (*siehe weiter unten*).<sup>[16]</sup>

### 1.2.1. Die Hydroborierung

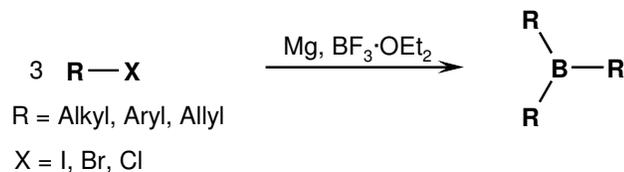
Seit ihrer Entdeckung vor etwa 50 Jahren durch H. C. Brown hat sich die Hydroborierung zur wohl bekanntesten Methode der Funktionalisierung ungesättigter organischer Verbindungen entwickelt. Bei der Reaktion werden Borane regioselektiv an Alkene addiert (**Abb. 10**).<sup>[19]</sup> Das Boratom wird stufenweise an das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Olefins gebunden, bis das Boratom von drei Alkylsubstituenten umgeben ist. Die Wasserstoffatome addieren an das höher substituierte Kohlenstoffatom (anti-Markownikov), wobei diese Bindungen konzertiert mit der Bor–Kohlenstoffbindung in einer *syn*-Addition geknüpft werden.



**Abb. 10:** Hydroborierung von Alkenen.

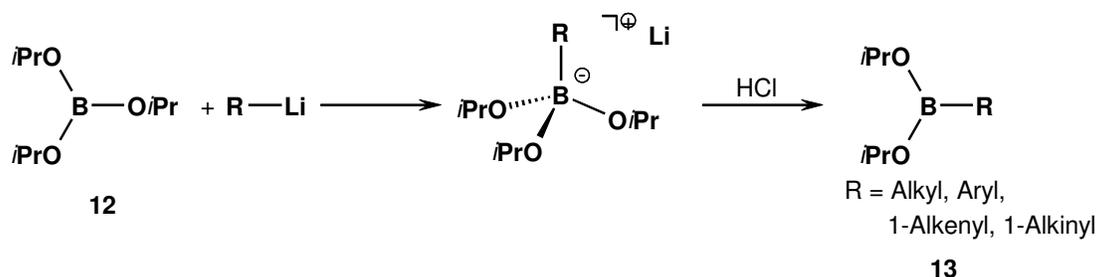
### 1.2.2. Darstellung von Organoboranen durch organometallische Reagenzien

Alternativ zur Hydroborierung lassen sich sowohl Trialkylborane sowie Triarylborane mit Grignardreagenzien synthetisieren.<sup>[20]</sup> So können Alkylhalogenide oder Arylhalogenide direkt mit Magnesium und  $BF_3 \cdot OEt_2$  umgesetzt werden und die entsprechenden Organoborane isoliert werden. Auf diese Weise sind Verbindungen zugänglich, die nicht durch Hydroborierung darstellbar sind (**Abb. 11**).



**Abb. 11:** Synthese von Organoboranen mit Grignardreagenzien.

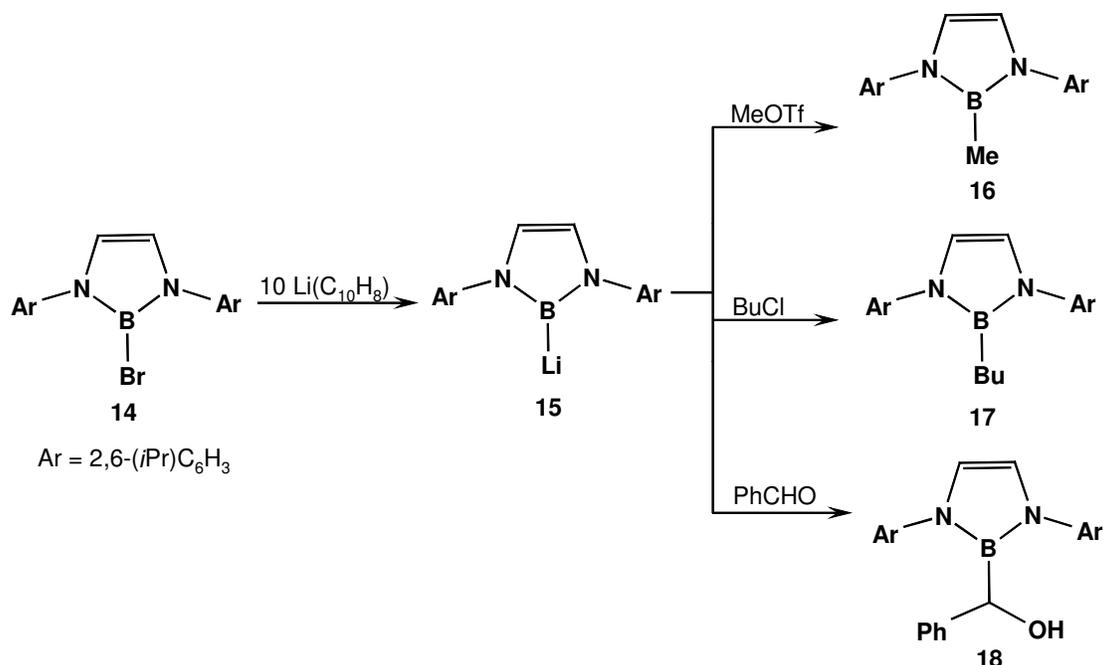
Um selektiv einen organischen Substituenten mit dem Boratom zu verknüpfen, hat sich der Einsatz von Triisopropylborat (**12**) bewährt (**Abb. 12**).<sup>[21]</sup> Auf diese Weise sind monoalkylierte bzw. monoarylierte Borsäureester darstellbar, die gegebenenfalls mit einem weiteren organischen Substituenten derivatisiert werden können.



**Abb. 12:** Darstellung von Borsäureestern mit Lithiumorganyle.

### 1.2.3. Eine nucleophile anionische Borylverbindung als Borylierungsreagenz

Eine in jüngerer Zeit publizierte Arbeit, die großes Aufsehen erregt hat, beschreibt die Isolierung, Charakterisierung und Reaktivität der ersten Boryllithiumverbindung **15** von Nozaki und Yamashita *et al.* im Jahre 2006.<sup>[22]</sup> Verbindung **15**, die isoelektronisch zu den *N*-heterocyclischen Carbenen ist, wurde durch Reduktion der Brom-Borbindung ausgehend von dem Diazaborol **14** dargestellt (**Abb. 13**). Die Struktur des DME-Adduktes von Verbindung **15** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die B-Li-Bindungslänge beträgt 2.291(6) Å und ist somit um 8.5% länger als die Summe ihrer Kovalenzradien. Die beiden B-N-Bindungen [1.465(4) und 1.467(4) Å] sowie der N-B-N-Bindungswinkel von 99.1(4)° stimmen mit den in theoretischen Berechnungen vorrausgesagten Bindungsparametern gut überein (B-N 1.475 Å und N-B-N 97.72°). Die analoge Wasserstoffverbindung mit einer eher kovalenten B-H-Bindung hat verglichen mit **15** kürzere B-N-Bindungen [1.418(3) und 1.423(3) Å] und einen größeren B-N-B-Bindungswinkel [105.25(16)°]. Diese Ergebnisse legen eine stark polarisierte B-Li-Bindung für **15** mit einem anionischen Boratom, anstatt einer eher kovalenten Bindung, nahe.



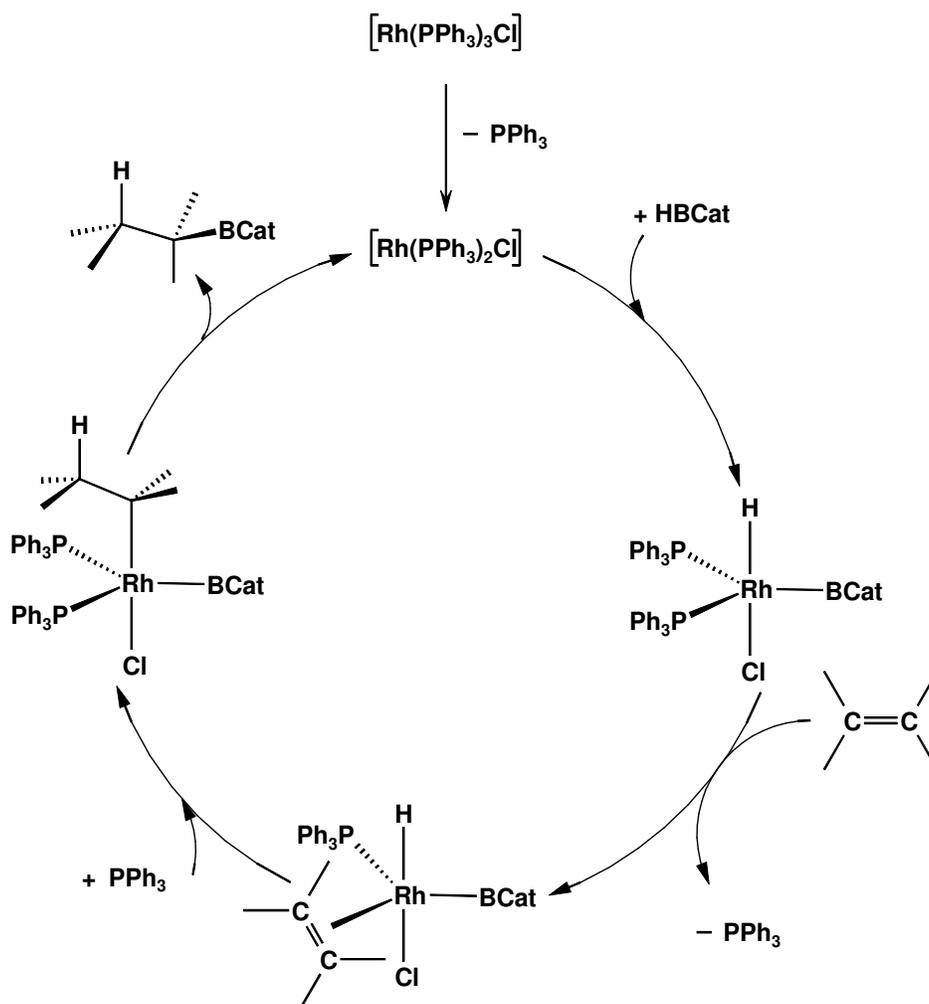
**Abb. 13:** Darstellung von Boryllithium **15** und dessen Reaktivität als nucleophiles Borylierungsreagenz.

Neben dem grundlegenden Interesse an den Boranaloga der Lithiumorganyle, eignet sich Verbindung **15** als Reagenz für nucleophile Substitutionen. So lässt sich die Bor-Lithiumbindung mit Trifloursulfonsäuremethylester zu Verbindung **16** methylieren. Das den Lithiumorganylen ähnliche Reaktionsverhalten wird auch bei der Reaktion mit *n*-Butylchlorid beobachtet. Durch Austausch des Cl-Substituenten durch die Borylgruppe wird das funktionalisierte Alkan **17** erhalten. Desweiteren reagiert die Borlithiumverbindung **15** in Gegenwart von Benzaldehyd als Acylierungsreagenz und es erfolgt die formale Reduktion des Carbonylkohlenstoffs zum Borylalkohol **18**.<sup>[22]</sup> Zusammenfassend stellt die Reaktivität der Borlithiumverbindung **15** als Nucleophil eine Erweiterungsmöglichkeit für die Borchemie dar, in den vorhergehend aufgeführten Beispielen die Borverbindungen ausschließlich als Elektrophile fungierten. Ein limitierender Faktor für die Anwendung ist jedoch die anspruchsvolle Darstellung der Boralkalimetallverbindung. Ganz anders ist der Stand der Entwicklung bei den besser untersuchten Borübergangsmetallverbindungen, die sowohl in der Grundlagenforschung wie auch in der Katalyse etabliert sind (*siehe weiter unten*).<sup>[23,24]</sup>

### 1.3. Übergangsmetallvermittelte Borylierungen organischer Verbindungen

#### 1.3.1. Metallkatalysierte Hydro- und Diborierung von Alkenen

Da die Hydroborierung mit weniger reaktiven Boranen wie z. B. Catecholboran oder Pinakolboran bei milden Bedingungen nicht möglich ist und erst bei höheren Temperaturen abläuft, wurde 1985 von Nöth *et al.* die Hydroborierung in Gegenwart des Wilkinsonskatalysators untersucht.<sup>[25]</sup> Der postulierte Mechanismus ist in **Abb. 14** dargestellt.

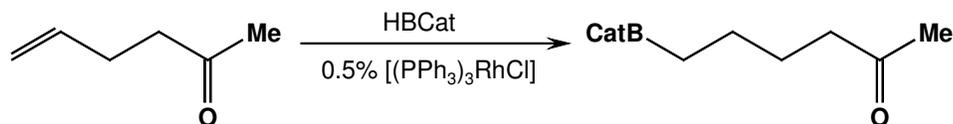


**Abb. 14:** Metallkatalysierte Hydroborierung von Alkenen mit dem Wilkinsonkatalysator.

Im ersten Schritt entsteht die katalytisch aktive Spezies durch Abspaltung eines Phosphanliganden. Im nächsten Schritt erfolgt die oxidative Addition des Catecholborans an das Rhodiumzentrum, wobei die Oxidationszahl des entstandenen Borylkomplexes formal um „2“ erhöht ist. Durch Abspaltung eines weiteren Phosphanliganden wird eine Koordinationsstelle am Komplex frei, an welche das Alken *side-on* koordiniert. Durch

Insertion des Olefins in die Rhodium–Wasserstoffbindung ist es *end-on* an das Metallzentrum gebunden. Die freigewordene Koordinationsstelle am Rhodiumatom wird durch einen Phosphanliganden besetzt. Darauf folgt die reduktive Eliminierung des Alkyliganden mit dem *cis*-ständigen Catecholborylliganden zu dem borylierten Produkt. Der Metallkomplex liegt nach der Eliminierung des Produktes wieder als katalytisch aktive Spezies vor und der Katalysezyklus kann erneut beginnen.

Seit der Entdeckung der metallkatalysierten Hydroborierung ist diese Reaktion intensiv erforscht worden, so können Faktoren wie die Chemo-, Regio- und Stereoselektivität der Produkte entscheidend beeinflusst werden. So kann z. B. eine C=C-Doppelbindung in Gegenwart einer Carbonylgruppe selektiv hydroboriert werden, in Abwesenheit des Katalysators reagiert die reaktivere Ketofunktion mit dem Catecholboran (**Abb. 15**).

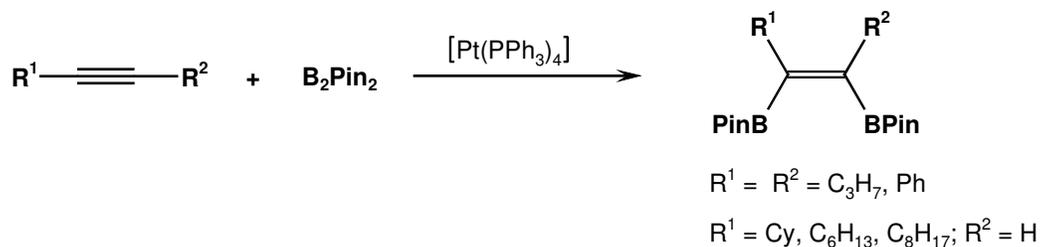


**Abb. 15:** Chemoselektivität der metallkatalysierten Hydroborierung.

Desweiteren sind viele andere, meist Rhodium- oder Iridium-haltige Katalysatoren untersucht worden, durch die direkt die Selektivität der Reaktion gesteuert werden kann.<sup>[26]</sup>

### 1.3.2. Übergangsmetallkatalysierte Diborierung von Alkinen

Eine weitere übergangsmetallvermittelte Reaktion zur Funktionalisierung von organischen Verbindungen ist die Diborierung von Alkinen. Obwohl die Reaktion von Diborantetrahalogeniden mit C–C-Mehrfachbindungssystemen bei Raumtemperatur ohne Gegenwart eines Katalysators bereits publiziert worden ist, begrenzt die schwierige „Handhabung“ der Diborantetrahalogenverbindung deren Anwendung in Hinblick auf variable Ansatzgrößen. Durch Verwendung des leicht zugänglichen Pinakoldiborans, welches eine vergleichsweise geringere Reaktivität aufweist, gelang es 1993 Suzuki *et al.* Alkine in Gegenwart katalytischer Mengen  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$  zu diborieren (**Abb. 16**).<sup>[27]</sup> Die Anwesenheit des Metallkatalysators ist erforderlich um die B–B-Bindung des Diborans zu spalten.<sup>[16]</sup>



**Abb. 16:** Katalytische Diborierung von Alkinen.

Der angenommene Reaktionsmechanismus, bei dem ein Bisborylplatinkomplex gebildet wird, konnte zunächst nur durch spektroskopische Anhaltspunkte gestützt werden. Durch die Reaktion des Platin(0)olefinkomplexes [*cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)] mit Biscatecholdiboran konnten Smith *et al.* einen postulierten Bisborylkomplex [*cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(BCat)<sub>2</sub>] isolieren, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.<sup>[28]</sup> Der Bisborylkomplex konnte als Katalysator für die Diborierung von Alkinen eingesetzt werden, ein weiterer Beleg für den angenommenen Reaktionsmechanismus.

### 1.3.3. C–H-Aktivierung unter photochemischen Bedingungen

Über die intermolekulare Aktivierung der reaktionsträgen C–H-Bindungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Borylkomplexen unter photochemischen Bedingungen ist 1997 von Hartwig *et al.* berichtet worden.<sup>[29]</sup> Durch Bestrahlung von [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>(BCat<sup>•</sup>)] (Cat<sup>•</sup> = 1,2 -O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) in Hexan erfolgt die selektive Borierung in 1-Position, wobei das entsprechende Borylalkan in hohen Ausbeuten erhalten wird (**Abb. 17**).

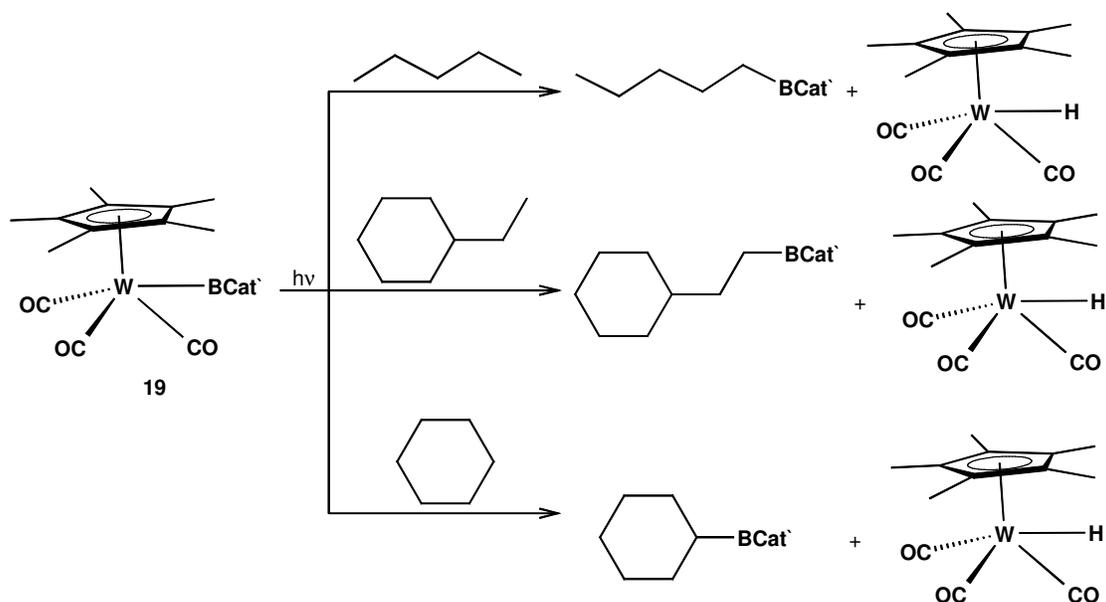


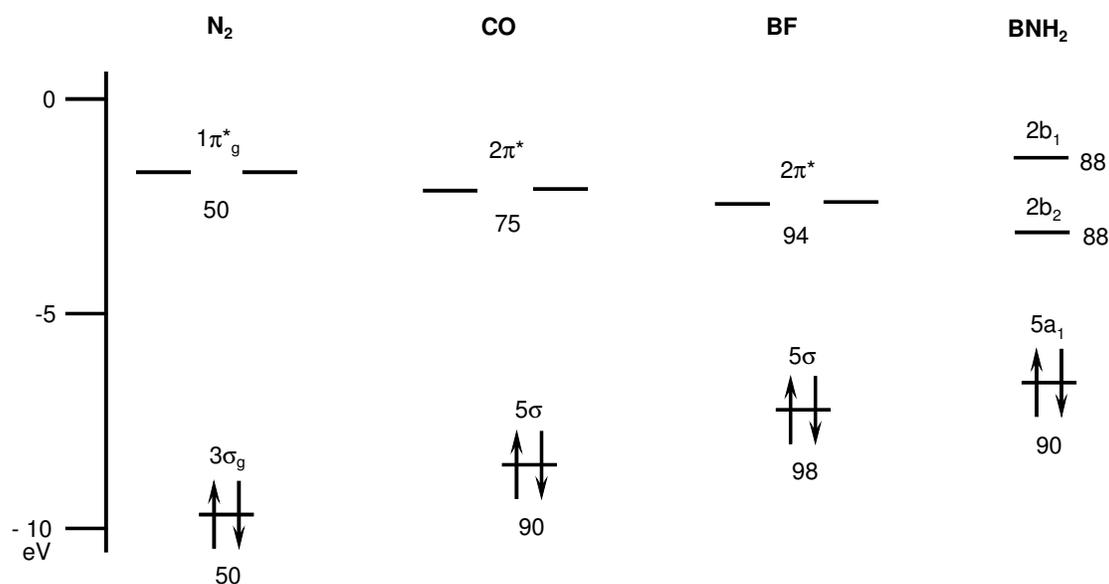
Abb. 17: Funktionalisierung von Alkanen durch die Photolyse von Borylkomplexen.

Neben dem stöchiometrischen Einsatz des Metallkomplexes, gelang auch die durch einen Katalysator vermittelte Borierung von Alkanen. So konnte Octan, in Gegenwart katalytischer Mengen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ , bei der thermischen Umsetzung mit  $(\text{B}_2\text{Pin}_2)$  in 1-Position boriiert werden.<sup>[30]</sup>

#### 1.4. Borylenkomplexe

Im Gegensatz zu der vielseitigen Synthesechemie, die sich von Borylgruppen  $:\text{BR}_2$  ableitet, sind bisher wenige Arbeiten publiziert, die sich mit den niedervalenten Spezies, den Borylenliganden  $:\text{BR}$  als Synthesebaustein beschäftigen. Die freien Borylene  $:\text{BR}$  ähneln durch ihr formal einsames Elektronenpaar den Carbenen  $:\text{CR}_2$ , deren Existenz bereits intermediär in Lösung beobachtet wurde und deren Isolierung in kristalliner Form berichtet wurde.<sup>[31,32]</sup> Borylene hingegen wurden noch nie in freier Form in der kondensierten Phase nachgewiesen.

In theoretischen Arbeiten wurden die potentiellen Bindungseigenschaften von Fluorborylen  $\text{BF}$  untersucht, indem die Grenzorbitalenergien der isoelektronischen Moleküle  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{BF}$  berechnet und verglichen wurden (Abb. 18).<sup>[33]</sup> Demnach sollte  $\text{BF}$  bessere  $\sigma$ -Donor und ähnliche  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften in Metallkomplexen aufweisen wie der seit langem in der Organometallchemie bekannte  $\text{CO}$ -Ligand.



**Abb. 18:** Tendenz der HOMO- und LUMO-Energie der Liganden N<sub>2</sub>, CO, BF und BNH<sub>2</sub>. Die Lokalisierung des jeweiligen MOs am ersten Atom ist in Prozent angegeben.

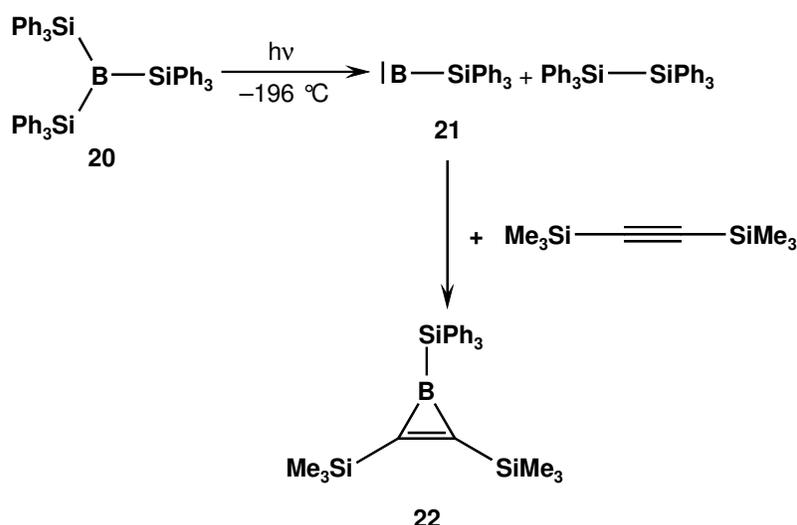
Die Metall–Bor-Bindung in Borylenkomplexen ist thermodynamisch gesehen stabiler als die Metall–Kohlenstoff-Bindung in Carbonylkomplexen.<sup>[34]</sup> Die hohe Polarität der B–F-Bindung allerdings macht den BF-Liganden sehr reaktiv gegenüber nucleophilen Angriffen am Boratom. Bis heute ist kein BF-Komplex bekannt, allerdings können Borylene als Liganden eingesetzt werden, wenn sie eine sterische Abschirmung zur kinetischen Stabilisierung des Boratoms und elektronische Sättigung erhalten (*siehe weiter unten*).

#### 1.4.1. Erzeugung von Borylenen

In den Pionierarbeiten von Timms *et al.* wurde 1967 erstmals von der Existenz des Fluorborylens BF berichtet. Es war möglich, in der Gasphase bei Temperaturen über 2000 °C in Gegenwart von elementarem B und BF<sub>3</sub> die Erzeugung von BF zu beweisen.<sup>[35]</sup> Durch den Nachweis des B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (neben anderen erhaltenen Produkten) konnte auf eine Insertionsreaktion des gebildeten und äußerst kurzlebigen Fluorborylens in eine Bor–Fluor-Bindung von BF<sub>3</sub> geschlossen werden.

Einen anderen Ansatz verfolgte West 1984 indem er durch Bestrahlung von B(SiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in der Kohlenwasserstoffmatrix bei –196 °C Triphenylsilylborylen erzeugte, das durch eine Abfangreaktion mit Bis(trimethylsilyl)acetylen nachgewiesen werden konnte (**Abb. 19**).<sup>[36]</sup> Das in einer [2+1] Cycloaddition der Borylenspezies an eine C≡C-Dreifachbindung gebildete Produkt, das Boriren **22**, ist isoelektronisch zu dem Cyclopropenyliumkation und sollte durch

zwei  $\pi$ -Elektronen nach der Hückelregel aromatisch stabilisiert sein. **22** wurde durch NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie charakterisiert. Neben der Addition des Borylens berichtete West von einem Insertionsprodukt der Borylenverbindung in eine Kohlenwasserstoffverbindung, das ebenfalls durch Massenspektroskopie nachgewiesen werden konnte, wobei dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von den Autoren nicht genauer zugeordnet wurden.



**Abb. 19:** Erzeugung von Triphenylsilylborylen (**21**) in der Matrix und dessen Abfangreaktion zum Boriren **22**.

Diese beiden Beispiele der Borylenerzeugung sind durch die drastischen Reaktionsbedingungen nicht für die Anwendung in der Synthesechemie geeignet, allerdings wurde eine Stabilisierung der Borylene durch die Koordination an Übergangsmetalle postuliert.

#### 1.4.2. Darstellung von verbrückten Borylenkomplexen

Die ersten Übergangsmetallborylenkomplexe konnten 1995 von Braunschweig *et al.* synthetisiert werden.<sup>[37]</sup> Bei der Umsetzung von  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiMePh}_2)]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mit den Diboranen  $\text{B}_2\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{NMe}_2, t\text{Bu}$ ) wurden unter Spaltung der B–B-Bindung die homodinuklearen, verbrückten Borylenkomplexe **25-27** durch Salzeliminierung in ca. 35%iger Ausbeute erhalten (**Abb. 20**). Durch Verwendung des Hydridokomplexes **24** anstelle des Silylkomplexes **23** konnte die Ausbeute verbessert werden und die Stöchiometrie der Reaktion eindeutig geklärt werden, da der Verbleib der Silylgruppe von **23** ungeklärt ist.<sup>[38]</sup>

Die Verbindungen **25** und **26** weisen eine außergewöhnliche Inertheit gegenüber Luft und Wasser auf.

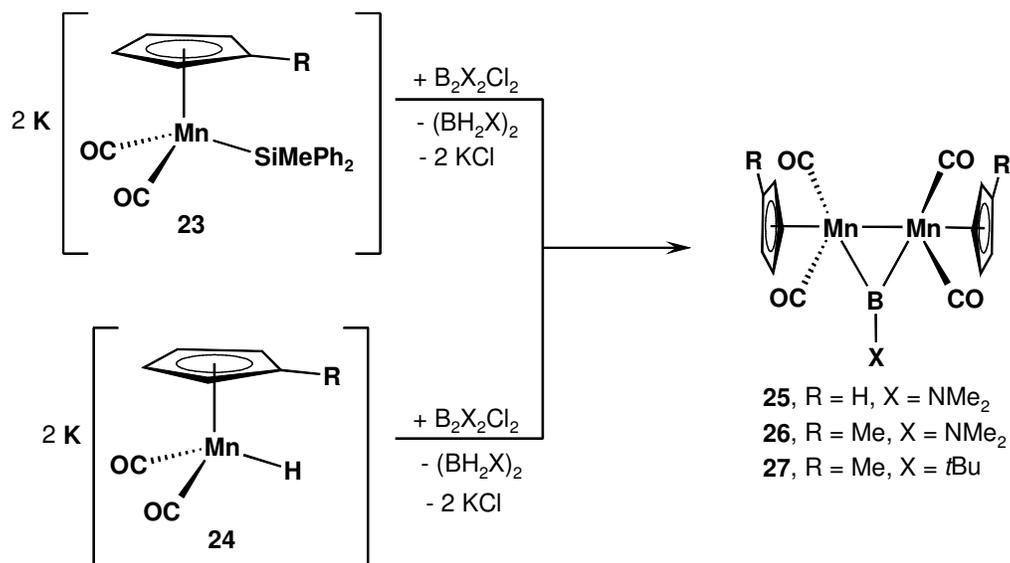


Abb. 20: Synthese der verbrückten Borylenkomplexe aus Diboranen.

### 1.4.3. Darstellung von terminalen Borylenkomplexen

Die Synthese der ersten terminalen Borylenkomplexe wurde 1998 von Braunschweig *et al.* berichtet. Sie können durch doppelte Salzeliminierung von den beiden Gruppe 6 Metallaten Na<sub>2</sub>[M(CO)<sub>5</sub>] [M = Cr (**28**), W (**30**)] mit dem Dichlor(amino)boran Cl<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dargestellt werden (Abb. 21).<sup>[39]</sup>

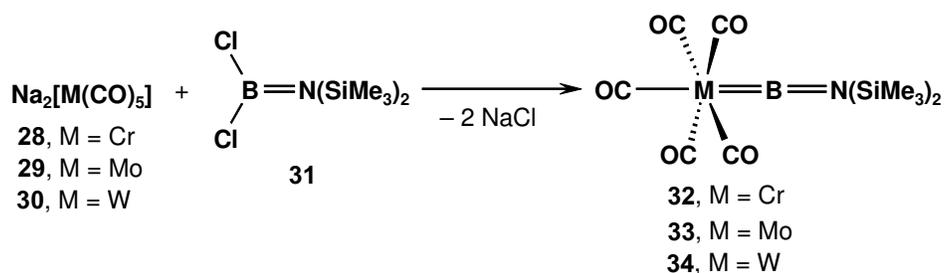
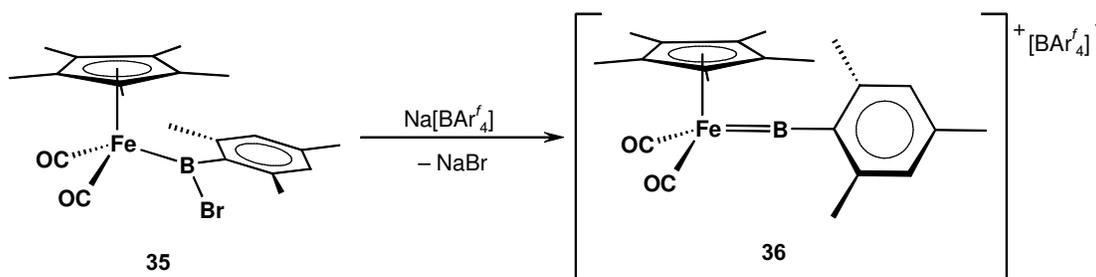


Abb. 21: Synthese der terminalen Borylenkomplexe durch doppelte Salzeliminierung.

Die Darstellung des Molybdänanalogons **33** erfolgte später durch dieselbe Synthesemethode.<sup>[40]</sup> Alle Komplexe zeigen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung [ $\delta = 92.3$  (**32**),  $\delta = 89.7$  (**33**),  $\delta = 86.6$  (**34**)] im Vergleich mit den <sup>11</sup>B-NMR-Signalen von aminosubstituierten Borylkomplexen. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der Komplexe **32-34** ergab eine nahezu lineare M–B–N-Einheit [**32**: 177.4(4)°;

**33**: 177.81(11)°; **34**: 177.9(5)°] und kurze B–N-Abstände [**32**: 1.353(6) Å; **33**: 1.3549(18) Å; **34**: 1.338(8) Å], die zusammen mit der trigonal-planaren Geometrie an den Stickstoffatomen das Vorliegen einer Bor–Stickstoff-Doppelbindung belegt. Die vorliegenden M–B-Bindungsängen [**32**: = 1.996(6) Å; **33**: 2.1519(15) Å; **34**: 2.151(7) Å] zeigen die erwarteten Unterschiede entsprechend der Kovalenzradien der Gruppe 6 Metalle.<sup>[40]</sup>

Eine weitere etablierte Methode für die Synthese von terminalen, kationischen Borylenkomplexen ist 2003 von Aldridge *et al.* publiziert worden (**Abb. 22**).<sup>[41]</sup> Ausgehend von **35** wurde in Gegenwart von Na[BAr<sup>f</sup><sub>4</sub>] Bromid abstrahiert und der Borylenkomplex **36** erhalten.



**Abb. 22:** Darstellung eines kationischen Borylenkomplexes durch Halogenidabstraktion

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **36** ist ein stark tieffeldverschobenes Signal detektiert worden ( $\delta = 145$ ). Die Röntgenstrukturanalyse ergab für die Verbindung ein lineares Fe–B–C-Fragment [178.3(6) °] und einen kleinen Fe–B-Abstand [1.792(8) Å], der auf das Vorliegen einer Fe=B-Doppelbindung hinweist.

#### 1.4.4. Reaktivität von Borylenkomplexen: Borylenttransferreaktionen

Charakteristisch für die Reaktivität der terminalen Aminoborylenkomplexe ist der Transfer des Borylenliganden auf andere Übergangsmetallkomplexe. So konnten Braunschweig *et al.* 2001 zeigen, dass durch die Photolyse von **34** in Gegenwart von [(OC)<sub>5</sub>CrNMe<sub>3</sub>] der Chromborylenkomplex **32** dargestellt werden kann.<sup>[42]</sup> So bietet der photolytische Borylenttransfer, neben der Salzelimierungsreaktion, eine Alternative zur Synthese von Borylenkomplexen.

Durch die Photolyse von **34** mit einer äquimolaren Menge [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>], wurde der verbrückte Borylenkomplex **37** in 20% Ausbeute erhalten (**Abb. 23**). Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von Verbindung **37** zeigt ein im Vergleich mit **34** ( $\delta = 86.6$ ) tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 100.4$ .<sup>[42]</sup>

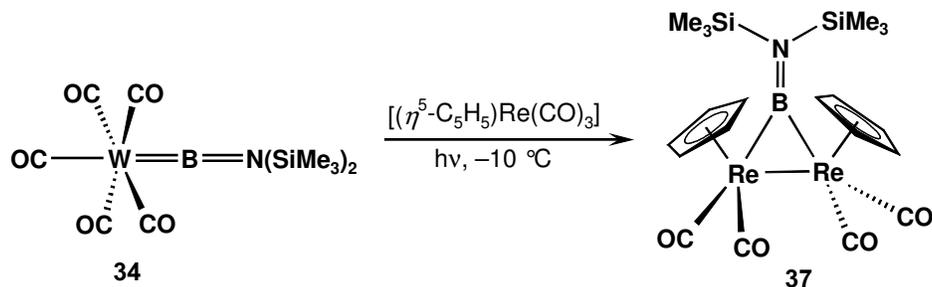


Abb. 23: Darstellung vom verbrückten Borylenkomplex **37** durch Boryltransfer.

Die Boryltransferreaktion ist bislang die einzige Möglichkeit zur Darstellung eines frühen Übergangsmetallaminoborylenkomplexes. Die Photolyse von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) mit einem Überschuss  $[(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4]$  lieferte die erste Halbsandwichverbindung mit Borylenliganden in 42% Ausbeute, die durch die Salzeliminierungsreaktion nicht zugänglich ist (Abb. 24).<sup>[43]</sup>

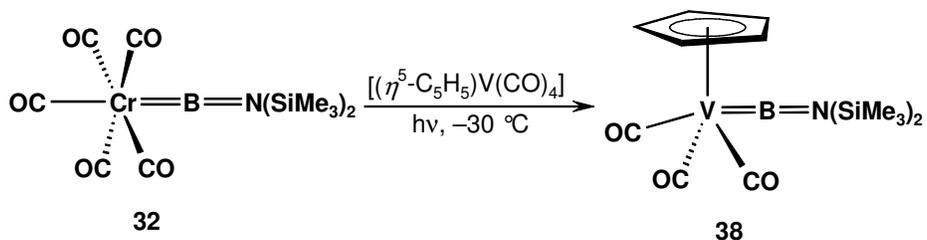


Abb. 24: Synthese eines Halbsandwichborylenkomplexes **34**.

Das breite Singulettsignal im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von Verbindung **38** wurde bei  $\delta = 98.3$  detektiert und liegt im erwarteten Bereich für terminale Borylenkomplexe. Durch Röntgenstrukturbestimmung von **38** wurde eine nahezu lineare M–B–N-Einheit  $[177.9(4)^\circ]$ , eine V–B-Bindungslänge von  $1.959(6) \text{ \AA}$  und ein kurzer B–N-Abstand  $[1.378(7)\text{\AA}]$  gemessen, was in guter Übereinstimmung mit den terminalen Borylenkomplexen **32-34** steht. Der erste verbrückte Bisborylenkomplex **39** konnte durch thermische Borylenübertragung dargestellt werden.<sup>[44]</sup> Der zweikernige Rhodiumkomplex  $[\{RhCl(CO)_2\}_2]$  wurde ohne photochemische Aktivierung bei Raumtemperatur mit den Aminoborylenkomplexen **32** oder **34** umgesetzt und der tetranukleare, verbrückte Bisborylenkomplex **39** in 41 bzw. 43%iger Ausbeute erhalten (Abb. 25).

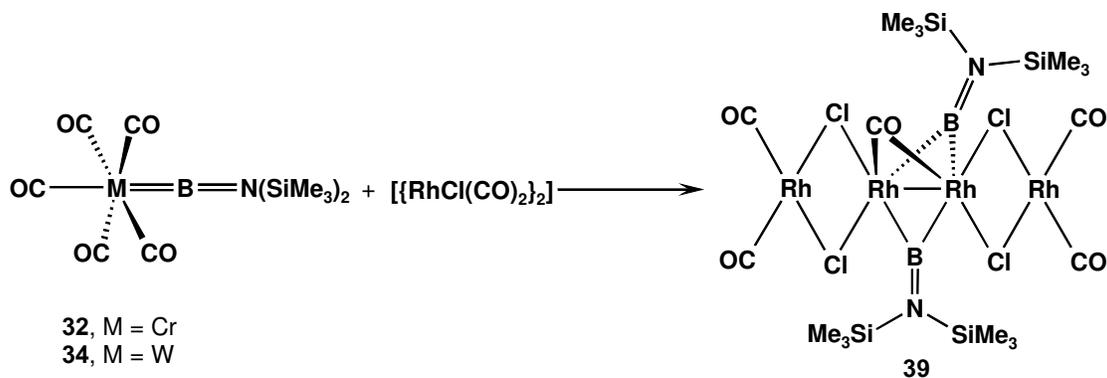


Abb. 25: Darstellung eines Bisborylenkomplexes (39) durch thermische Borylenübertragung.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **39** ist ein breites Signal bei  $\delta = 74.0$  beobachtbar, das verglichen mit den Edukten [ $\delta = 92.3$  (**32**),  $\delta = 86.6$  (**34**)] hochfeldverschoben ist. Die Verschiebung zu hohem Feld ist für verbrückte Borylenkomplexe ungewöhnlich, da diese normalerweise tieffeldverschoben ( $\delta = 98$  bis  $120$ ) sind.<sup>[45]</sup>

#### 1.4.5. Mechanismus des intermetallischen Borylentransfers

Hinweise auf den Mechanismus des Borylentransfers auf andere Übergangsmetallkomplexe konnten bei der Synthese von ein- oder zweikernigen Cobaltborylenkomplexen gefunden werden.<sup>[46]</sup> Bei der Photolyse von **34** mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  wurde zunächst der heterodinukleare, verbrückte Borylenkomplex **40** erhalten (Abb. 26).

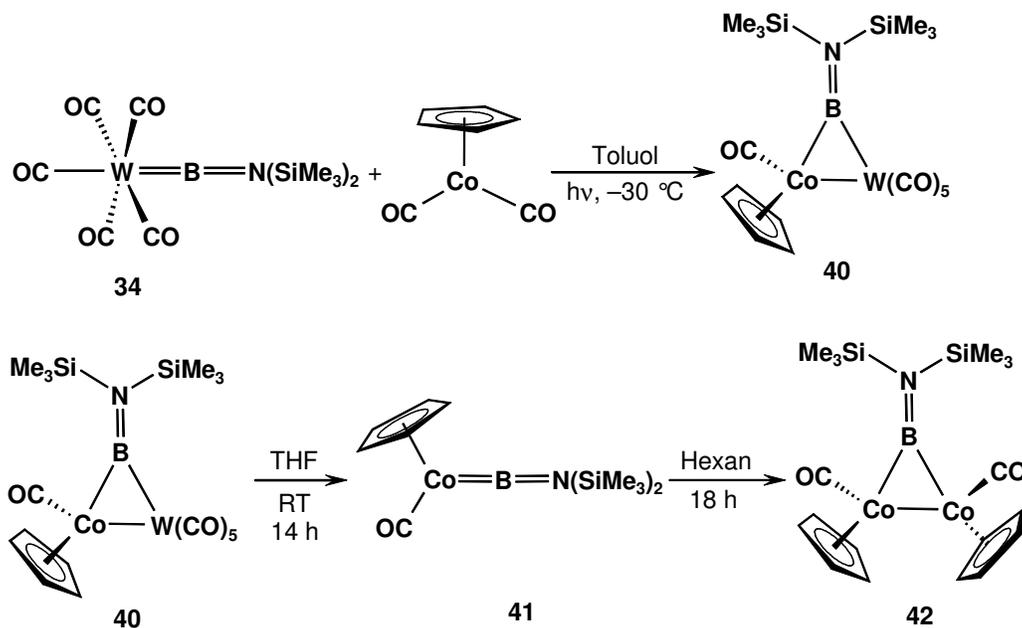


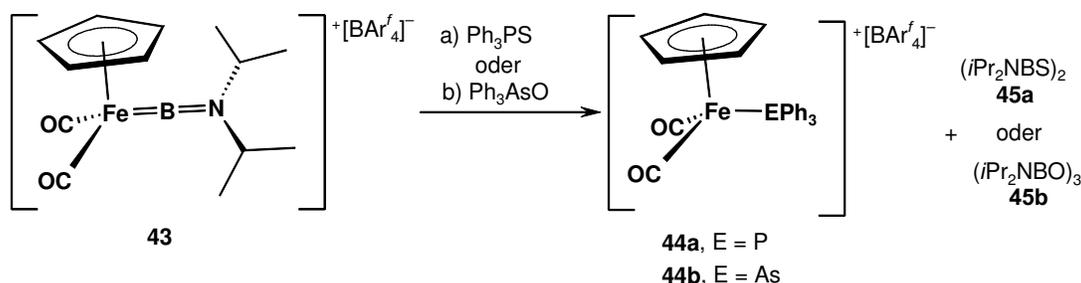
Abb. 26: Synthese von verbrückten Borylenkomplexen über einen assoziativen Mechanismus.

Verbindung **40** wurde bei Raumtemperatur in THF gelöst und es wurde ein neues  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 79.0$  detektiert, das verglichen mit dem Signal von **40** ( $\delta = 103$ ) stark hochfeldverschoben ist. Das Signal bei  $\delta = 79.0$  wurde dem terminalen Cobaltborylenkomplex **41** zugeordnet, dessen gemessene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung in guter Übereinstimmung mit der für **41** berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung ( $\delta = 83.0$ ) steht.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**41**) ist instabil und reagiert zu dem dinuklearen, verbrückten Cobaltborylenkomplex **42**, dessen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta = 106$  im erwarteten Bereich für  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})\text{Co}]_2(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)$  liegt. Die Synthese dieser neuartigen Borylenkomplexe hat gezeigt, dass die Darstellung des terminalen Cobaltborylenkomplexes **41**, im ersten Schritt über eine zweikernige Zwischenstufe **40** verläuft. Somit findet die Borylenübertragung über einen assoziativen Prozess statt und nicht durch Dissoziation des Borylenliganden, der frei in Lösung auf das Substrat übertragen wird.

#### 1.4.6. Reaktivität von Borylenkomplexen: Insertionsreaktionen und Metathesereaktionen

Bis auf den Borylenttransfer auf Übergangsmetallkomplexe (*siehe weiter oben*), ist die Reaktivität der Aminoborylenkomplexe bisher weitgehend unerforscht. Im Gegensatz dazu ist die Reaktivität der analogen Systeme des Kohlenstoffs  $[\text{M}=\text{C}]$ , den Carbenkomplexen, weitreichend untersucht worden. Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Olefinmetathese haben dazu beigetragen, dass im Bereich der C–C-Knüpfungsreaktionen in der organischen Synthese die  $\text{M}=\text{C}$ -Doppelbindungssysteme vor allem als Katalysatoren unverzichtbar geworden sind.<sup>[47]</sup>

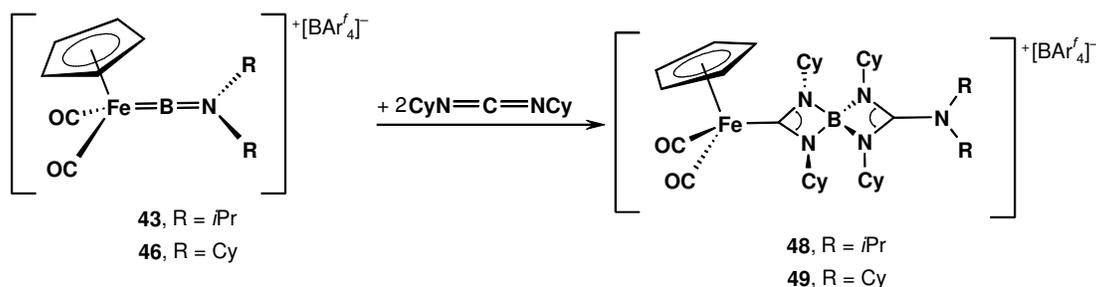
Durch die  $[\text{M}=\text{B}=\text{N}]$ -Bindungen sind die Aminoborylene isoelektronisch mit den Vinylidenkomplexen  $[\text{M}=\text{C}=\text{C}]$ , allerdings unterscheiden sie sich durch ihren starken Elektronegativitätsunterschied zwischen Bor und Stickstoff in ihrer Polarität von dem Kohlenstoffsystem. 2005 konnten Aldridge *et al.* bei der Reaktion des kationischen Borylenkomplexes **43** in Gegenwart von Phosphinsulfiden bzw. Arsenoxiden einen Austausch bezüglich  $[\text{L}_n\text{M}=\text{BNR}_2]^+$  (**43**) und  $\text{Ph}_3\text{E}=\text{X}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) zu  $[\text{L}_n\text{ME}]$  (**44a, b**) und  $[\text{BNX}]_n$  (**45a, b**) berichten (**Abb. 27**).<sup>[48]</sup> Der angenommene Reaktionsmechanismus ist ein nucleophiler Angriff von  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  auf das Boratom in **43**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse eines isolierten B–O-Addukts gestützt werden konnte.



**Abb. 27:** Metathesereaktion von kationischen Aminoborylenkomplexen mit E = S oder E = O Doppelbindungssystemen.

Nach der Adduktbildung erfolgt die Substitution am Metall durch den Phosphan- bzw. Arsanliganden zu **44a** bzw. **44b** und die Eliminierung von **45a** bzw. **45b**, was einer formalen Metathese entspricht.

Weitere Reaktivitätsuntersuchungen der kationischen, terminalen Borylenkomplexe sind 2007 von Aldridge *et al.* berichtet worden. Die kationischen Borylenkomplexe **43** und **46** wurden mit zwei Äquivalenten DCC umgesetzt und es erfolgte eine doppelte Insertion in die M=B und B=N-Bindungen zu den kationischen Komplexen **48** und **49** (**Abb. 28**).<sup>[49]</sup>



**Abb. 28:** Insertionsreaktion in die Fe–B und B–N-Bindung.

Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt eine B–N-Adduktbildung ausgehend von einem nucleophilen Angriff des Stickstoffatom vom DCC an den Borylenliganden und darauf erfolgt die Insertion eines Moleküls DCC in die M=B-Bindung. Die Zwischenstufe konnte isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Der zweite Insertionsschritt in die B=N-Bindung erfolgt rasch in Gegenwart eines weiteren Äquivalents DCC zu den spirocyclischen Komplexverbindungen **48** bzw. **49**.

Eine analog dem Chauvinmechanismus ablaufende Metathesereaktion ist von Braunschweig *et al.* 2007 beschrieben worden.<sup>[50]</sup> Der terminale Alkylborylenkomplex **50** reagierte in Gegenwart von Benzophenon nach einer [2+2] Cycloaddition zu der dem Metallacyclobutan ähnlichen Zwischenstufe **51**, die dem ersten Schritt der Olefinmetathese entspricht (**Abb. 29**).<sup>[47]</sup>

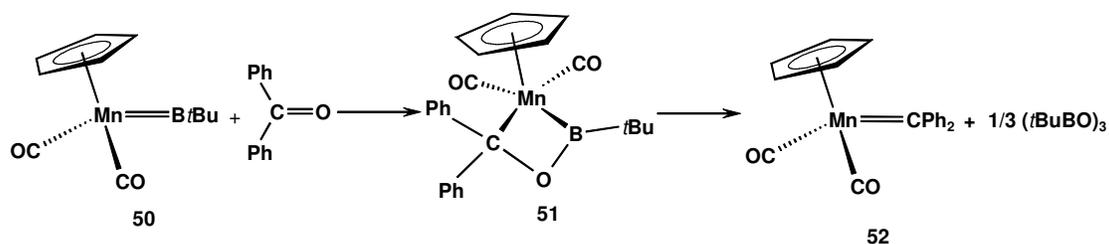


Abb. 29: Metathesereaktion des terminalen *t*Bu-Borylenkomplexes **50** mit Benzophenon.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist das Signal von **51** bei  $\delta = 72$  deutlich hochfeldverschoben gegenüber **50** ( $\delta = 144$ ). Der Mangankomplex **51** reagiert bei Raumtemperatur in Lösung unter Cycloreversion zu dem Carbenkomplex **52** und der entsprechenden Menge an Boroxin. Die Struktur von Verbindung **51** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Der C–Mn–B-Winkel beträgt  $59.7(6)^\circ$  und ist somit relativ klein im Vergleich zu den aufgeweiteten weiteren Winkeln im viergliedrigen Ring [O–C–Mn  $97.22(8)^\circ$ , B–O–C  $99.20(10)^\circ$ , O–B–Mn  $103.67(10)^\circ$ ]. Der Mn–B-Abstand ist mit  $2.1274(16)$  Å wesentlich größer als in **46** [ $1.809(9)$  Å], was den geringeren Mn–B-Mehrfachbindungsanteil widerspiegelt.

Unter analogen Bedingungen reagiert der terminale Borylenkomplex **50** mit DCC zu dem [2+2] Cycloadditionsprodukt **53**.<sup>[50]</sup> Allerdings entstehen bei der Reaktion keine Metatheseprodukte und die cyclische Verbindung bleibt auch bei Raumtemperatur unverändert (Abb. 30).

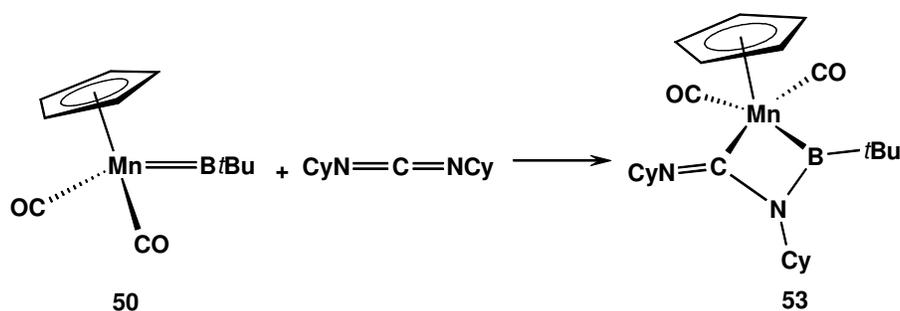


Abb. 30: [2+2] Cycloaddition *t*Bu-Borylenkomplexes **50** mit DCC.

**53** zeichnet sich durch einen spitzen C–Mn–B-Winkel von  $61.75(16)^\circ$  und den entsprechend aufgeweiteten Winkeln des Ringssystems [N–C–Mn  $101.2(2)^\circ$ , B–N–C  $101.2(3)^\circ$ , N–B–Mn  $95.7(3)^\circ$ ] aus. Die Mn–B-Bindung im viergliedrigen Ring ( $2.185(5)$  Å) ist der von **51** ähnlich. Die in Abb. 29 und 30 dargestellten Reaktionen sind die ersten Beispiele einer konzertierten [2+2] Cycloaddition von Borylenkomplexen, wobei hier auf die abweichende Reaktivität von

---

borgebundenen Alkylsubstituenten gegenüber borgebundenen Aminogruppen hingewiesen werden muss.

### 1.5. Ziele

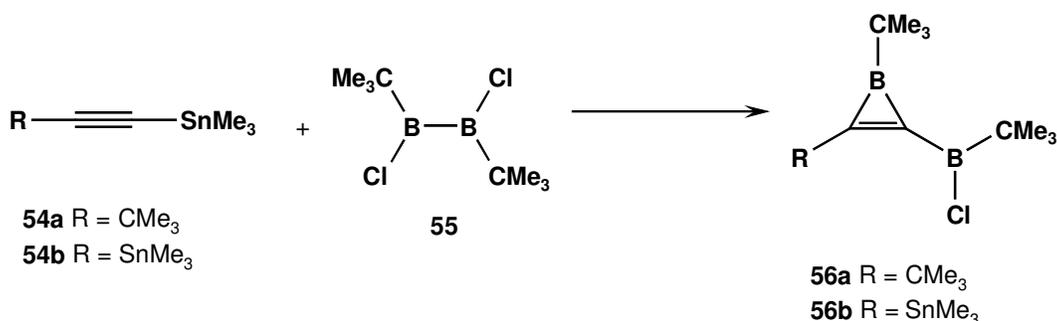
Ziel dieser Arbeit ist die Funktionalisierung ungesättigter organischer Verbindungen durch die Gruppe 6 Aminoborylenkomplexe  $[(OC)_5M=B=N(SiMe_3)_2]$  (**32**: M = Cr, **33**: M = Mo, **34**: M = W). Mittels systematischer Reaktivitätsuntersuchungen der Komplexe **32-34** in Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen wie Alkinen, Alkenen u.a. sollen neuartige borhaltige organische bzw. metallorganische Moleküle dargestellt werden. Die Reaktivitätsstudien von Borylenen aus anderen Publikationen, die unter Matrixbedingungen durchgeführt worden sind, sollen hier gezielt auf die kondensierte Phase übertragen werden. Die erhaltenen Produkte sollen zunächst vollständig charakterisiert werden und die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden untersucht. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Reaktivitätsuntersuchung neuartiger borhaltiger organischer Verbindungen.



## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Darstellung von Borirenen

Borirene (Boracyclopropene) sind isoelektronisch zu dem Cyclopropenylkation und sollten nach der Hückel-Regel die kleinsten aromatischen Systeme darstellen, die durch zwei  $\pi$ -Elektronen Resonanzstabilisierung erfahren.<sup>[51]</sup> Ab-initio-MO-Rechnungen haben ergeben, dass die Resonanzenergie der Borirene 70% von der des Cyclopropenylumkations beträgt.<sup>[52]</sup> Für die Synthese dieser Verbindungen war bisher jedoch keine allgemeine Methode bekannt, bei der befriedigende Ausbeuten erhalten werden. Eine Variante von Berndt *et al.* ist die Umsetzung von den Stannylalkinen **54a** und **54b** mit 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichlordiboran (**55**) (**Abb. 31**).<sup>[53]</sup>



**Abb. 31:** Synthese der Borirene **56a** und **56b** durch Stannylalkine.

Das im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum detektierte, tieffeldverschobene Signal von Verbindung **56a** bei  $\delta = 72.0$  wurde dem chlore gebundenen Boratom, das bei  $\delta = 43.0$  dem im Ringsystem enthaltenen Boratom zugeordnet (**56b** bei  $\delta = 72$  und  $49$ ). Die im Ringsystem borgebundenen Kohlenstoffatome von **56a** sind stark tieffeldverschoben bei  $\delta = 186.6$  und  $184.3$  im Falle von **56b** bei  $\delta = 215.3$ ,  $183.8$ . Das Boriren wurde in quantitativer Ausbeute erhalten, allerdings blieb die Synthese dieser Verbindungen auf die mit den sperrigen *tert*-Butyl-Resten substituierten Derivate **56a** und **b** beschränkt.

Eine andere Methode für die Synthese von Borirenen ist von Meller *et al.* publiziert worden.<sup>[54]</sup> Durch die Reduktion von den Dithiaborolen **57a-f** mit einem Überschuß Natrium konnten verschiedene Aminoborirene dargestellt werden, in einer maximalen Ausbeute von 7% (**Abb. 32**).

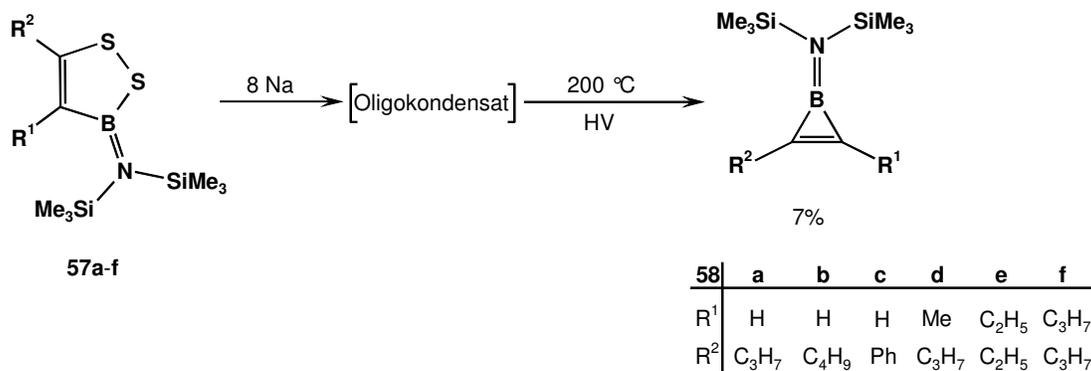


Abb. 32: Synthese der Aminoborirene **58a-f** durch Reduktion von Dithiaborolen.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **58a-f** zeigen jeweils ein Signal im Bereich von  $\delta = 26.5\text{-}27.6$ , die im Vergleich mit den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen der Signale von **56a, b** ( $\delta = 43$  bzw.  $49$ ) hochfeldverschoben sind. Die Signale der am  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom gebundenen H-Atome von **58a** und **58b** sind tieffeldverschoben ( $\delta = 8.07$  und  $\delta = 8.03$ ), was mit der postulierten Aromatizität dieser Verbindungen in Übereinstimmung steht. Die borgebundenen Kohlenstoffatome von **58a-f** wurden bei Raumtemperatur in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht beobachtet, allerdings wurden die Signale im Bereich von  $\delta = 149.6 - 173.3$  bei  $-54\text{ °C}$  detektiert.

Das erste strukturell charakterisierte Boriren (Trimesitylboriren) ist von Eisch *et al.* gemäß der in (Abb. 33) dargestellten Methode synthetisiert worden.<sup>[55]</sup> Durch die dreifache Fehlordnung im Kristall von Trimesitylboriren ist nur die Auswertung bzw. die Diskussion der Bindungsparameter des darauf veröffentlichten Derivats **60** geeignet. Bei der Photolyse von Dimesityl((2,6-dimethylphenyl)ethinyl)boran (**59**) wurde 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-dimesitylboriren (**60**) in 65% Ausbeute erhalten (Abb. 33).<sup>[56]</sup>

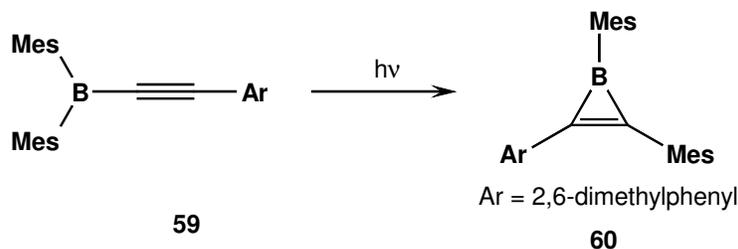
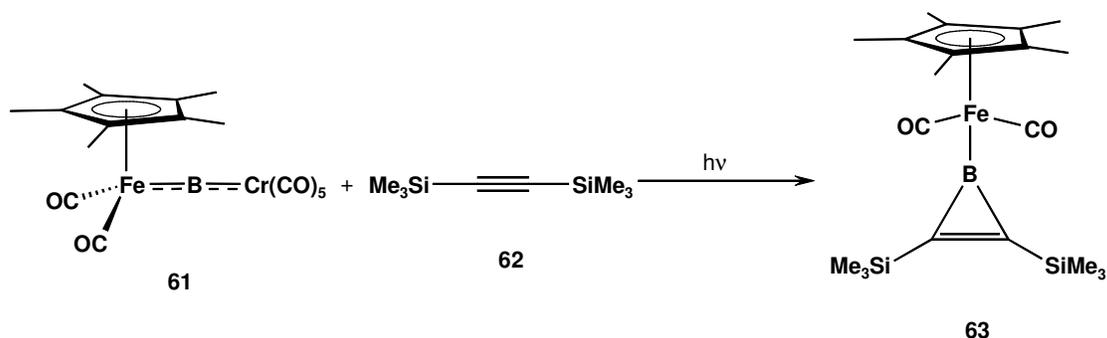


Abb. 33: Darstellung von 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-dimesitylboriren (**60**) durch Photolyse von Dimesityl((2,6-dimethylphenyl)ethinyl)boran (**59**).

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **60** wurde ein Signal bei  $\delta = 34.8$  detektiert. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von Verbindung **60** ergab für die Atomabstände im Ringsystem C–C  $1.380(9)\text{ Å}$ , B–C  $1.450(1)\text{ Å}$  und B–C  $1.464(1)\text{ Å}$ . Die geringe

Bindungsaufweitung gegenüber der C=C-Doppelbindung im Cyclopropenylkation (1.30 Å) von 0.08 Å und die nahezu identischen Bindungslängen der beiden B–C-Bindungen, die ca. 0.07 Å länger sind als die C–C-Bindung, sind als Indiz für eine vorhandene Aromatizität in **60** interpretiert worden.<sup>[56]</sup>

Durch die Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>Cr=B–Fe(CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] (**61**) in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen (**62**) ist die Addition des Borylenfragments {B–[Fe(CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)]} an eine C≡C-Dreifachbindung realisiert worden (**Abb. 34**).<sup>[57]</sup> Die Synthese des Metalloborirens **63** wurde 2007 von Braunschweig *et al.* berichtet und stellt neben dem Borylenttransfer auf Übergangsmetallkomplexe (*siehe weiter oben*) ein weiteres Beispiel dar, in dem Borylenkomplexe als Borylenquelle bei milden Bedingungen eingesetzt werden.



**Abb. 34:** Borylenttransfer durch photolytische Aktivierung.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **63** zeigt gegenüber dem Edukt **61** ( $\delta = 204.6$ ) ein deutlich hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 63.5$ . Die B–C-Bindungslängen von **61** [1.490(4) Å und 1.493(4) Å] und die gemessene C–C-Bindungslänge des dreigliedrigen Rings von 1.371(3) Å, stehen in guter Übereinstimmung mit denen von **60** [C–C 1.380(9) Å, B–C 1.450(1) Å bzw. B–C 1.464(1) Å].

Die Fe–B-Bindungslänge [1.979(3) Å] liegt im unteren Bereich für neutrale Halbsandwichborylkomplexe (1.94–2.04 Å), was ein Indiz für einen beträchtlichen Fe(dπ)–B(pπ)-Rückbindungsanteil ist. Allerdings ergaben die IR-spektroskopischen Daten der Carbonylbanden von **63** (1983, 1927 cm<sup>-1</sup>) nahezu identische Werte zu denen des entsprechenden Eisenmethylkomplex [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>Me] (1988, 1936 cm<sup>-1</sup>). Dies ist wiederum ein Hinweis für eine andersartige Bindungssituation ohne Fe-B-dπ-pπ-Wechselwirkungen, die von einer deutlichen π-Delokalisierung im Borirenring ausgehen könnte.

Da die bisherigen Syntheserversuche von Borirenen entweder geringe Ausbeuten liefern oder nur auf wenige Beispiele beschränkt sind bzw. schwer zugängliche Edukte erforderlich sind, wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, durch die Aminoborylenkomplexe **32-34** den Borylenliganden auf Alkine zu übertragen. Durch die formale [2+1] Addition, sollen Borirene in guten Ausbeuten synthetisiert werden.

### 2.1.1. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**)

Die photochemische Umsetzung (UV-Licht) von **32** mit einer äquimolaren Menge Bistrimethylsilylacetylen (**62**) in THF bei RT führt zu einer Rotfärbung der Reaktionsmischung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal für eine neue borhaltige Verbindung bei  $\delta = 33.2$  beobachtet, während das Signal von **32** ( $\delta = 92.1$ ) schwächer wird.

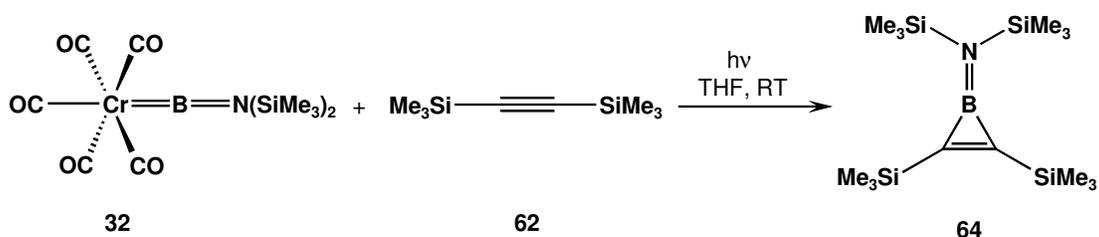
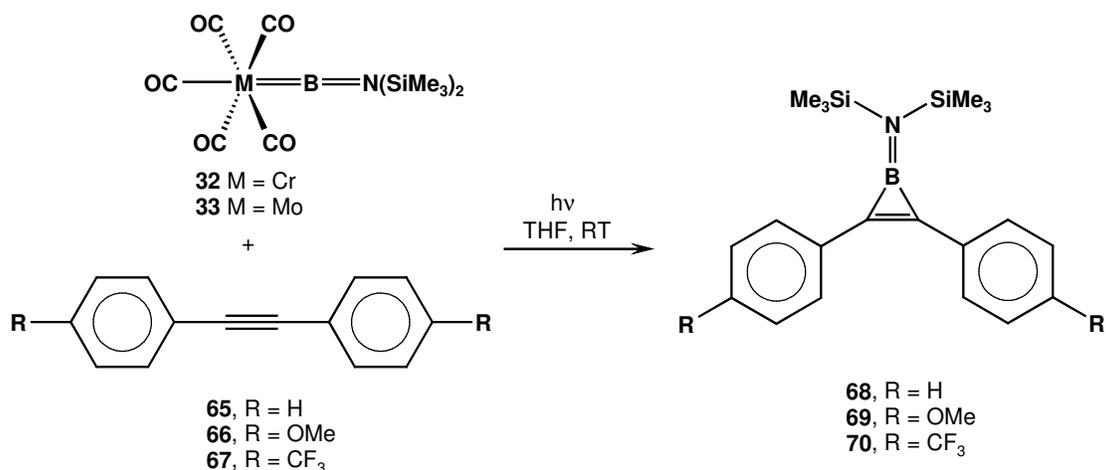


Abb. 35: Synthese vom Aminoboriren **64** durch Borylenttransfer.

Innerhalb von 3.5 h ist die Reaktion vollständig abgelaufen und es wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich das Signal von **64** detektiert. Die Konstitution von **64** ist in völliger Übereinstimmung mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = 0.32$  und  $\delta = 0.30$  zeigt. Die Signale der borgebundenden Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 199.0$  detektiert, was verglichen mit den von Meller *et al.* beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen ( $\delta = 149.6$ - $173.3$ ) tieffeldverschoben ist. Die Entschirmung ist wahrscheinlich auf den Einfluss der Siliziumatome der Trimethylsilylgruppen zurückzuführen. **64** ist eine bemerkenswert stabile Verbindung, die nach ungefähr 1 h Handhabung an der Luft keine Anzeichen von Zersetzung zeigt. In gängigen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Hexan, THF, Benzol und Toluol ist der hellbraune, kristalline Feststoff gut löslich.

### 2.1.2. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylboriren (68)

Bei der Umsetzung von **32** bzw. **33** in Gegenwart einer äquimolaren Menge Diphenylacetylen kann die Übertragung des Borylenliganden photochemisch bei RT (wie in **Abb. 36** dargestellt) oder thermisch bei 80 °C erreicht werden. Im Falle der photochemischen Aktivierung beobachtet man eine Rotfärbung der Reaktionsmischung, wenn THF als Lösungsmittel verwendet wird; eine Reaktionsdurchführung in Benzol oder Toluol führt zu einer Schwarzfärbung der Reaktionslösung.



**Abb. 36:** Boryltransfer auf Diarylalkyne.

Nach zwei Stunden Bestrahlung ist die Umsetzung komplett und im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist ein neues Signal von **68** bei  $\delta = 25.0$  beobachtbar. Aus dem schwarzen, öligen Rohprodukt werden in Hexan ca. 0.2 Äquivalente [M(CO)<sub>6</sub>] (M = Cr, Mo) bei -60 °C kristallisiert. Bei der Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol entsteht bei der Photolyse der entsprechende Arenkomplex [ $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_3$ ], der durch weitere Kristallisation entfernt werden kann. Verbindung **68** wird als braunes Öl erhalten, das bis 170 °C thermisch stabil ist und in Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol, Benzol und THF gut löslich ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **68** wird ein neues Signal der Trimethylsilylprotonen bei  $\delta = 0.36$  detektiert, das zu den Multipletts der aromatischen Wasserstoffatome (bei  $\delta = 7.60$ , 7.15 und 7.05) im erwarteten Integrationsverhältnis 18:10 steht. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt die borgebundenen C-Atome bei  $\delta = 161.1$  als breites Signal mit geringer Intensität.

### 2.1.3. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-methoxyphenyl)boriren (69)

Gibt man zu einer hellgelben Lösung von **32** in THF ein Äquivalent **66** und bestrahlt die Lösung erfolgt eine Rotfärbung der Reaktionsmischung nach wenigen Minuten (**Abb. 36**). Nach vier Stunden Photolyse ist die Reaktion vollständig verlaufen. Durch Kristallisation in Hexan bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird ein hellgelber Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 24.8$ , im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal für die Methoxygruppen bei  $\delta = 3.28$  beobachtbar, neben dem der Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.42$ , im erwarteten Integrationsverhältnis von 6:18. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal geringer Intensität bei  $\delta = 160.2$ , das den borgebundenen C-Atomen zugeordnet werden kann. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der in (**Abb. 36**) dargestellten Konstitution von **69**.

### 2.1.4. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-trifluormethylphenyl)boriren (70)

Die analoge Reaktionsdurchführung wie bei der Synthese von **69** ergibt in Gegenwart von **67**, das entsprechende Boriren **70** (**Abb. 36**). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 23.7$  detektiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für die Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.31$ , welches im erwarteten Integrationsverhältnis von 18:8 mit den bei  $\delta = 7.30$  und  $\delta = 7.24$  detektierten Multipletts der aromatischen Wasserstoffatome steht. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal geringer Intensität der borgebundenen C-Atome bei  $\delta = 161.4$ .

### 2.1.5. Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**32**) mit *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**71**)

Die Synthese von *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**71**) ist von Paetzold *et al.* 1984 berichtet worden.<sup>[58]</sup> Aufgrund der Reaktivität der Gruppe 6 Aminoborylenkomplexe (**32** und **33**) gegenüber Alkinen, wird das Reaktionsverhalten der Komplexe mit dem der C $\equiv$ C-Dreifachbindung isoelektronischen B $\equiv$ N-Dreifachbindungssystem **71** untersucht. Das *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**71**) wird mit einer äquimolaren Menge  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) in einem Toluol-THF-Gemisch bestrahlt (**Abb. 37**).

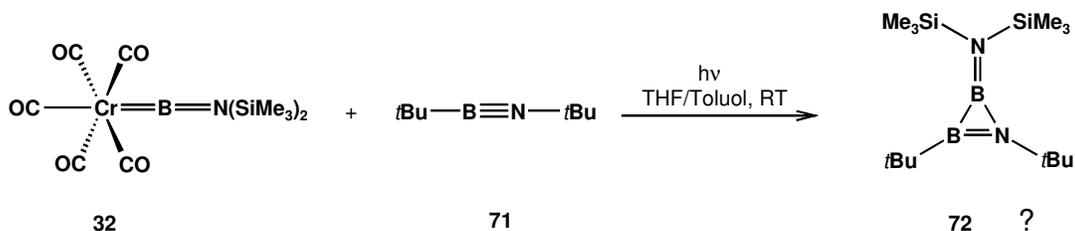


Abb. 37: Photolyse von **32** mit *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**71**).

Eine Reaktionskontrolle durch <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie unmittelbar nach dem Zusammengeben der Edukte zeigt die Entstehung zweier neuer Signale bei  $\delta = 38.9$  und  $\delta = 30.0$ , neben den Signalen der Edukte [ $\delta = 92.1$  (**32**) und  $\delta = 2.4$  (**71**)]. Nach einer Stunde Photolyse ist das Signal von **71** nicht mehr detektierbar, jedoch ungefähr ein Drittel des Signales von **32** im Vergleich zu Beginn der Reaktion. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum sind folgende neue <sup>11</sup>B-NMR-Signale sichtbar: ein breites Signal bei  $\delta = 49.1$ , ein Signal bei  $\delta = 41.0$  das auf das Dimer (Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin) von **71** hindeutet, ein breites Signal bei  $\delta = 38.9$ , ein Signal bei  $\delta = 30.0$  und ein hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 22.4$  das auf ein Zersetzungsprodukt hindeutet. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt mehrere überlagernde Signale im Bereich für die *tert*-Butylprotonen ( $\delta = 1.50-1.00$ ) und Trimethylsilylprotonen ( $\delta = 0.50-0.13$ ) die nicht zugeordnet werden können. Eine Reinigung des Produktgemisches durch Umkristallisation aus Hexan bei verschiedenen Temperaturen oder Umkondensation gelingt nicht.

## 2.2. Versuche zur Darstellung von Benzoborirenen

Aufgrund der charakteristischen Reaktivität der Aminoborylenkomplexe **32-34** gegenüber Alkinen, die formale [2+1] Addition des Borylenliganden an die C≡C-Dreifachbindung, liegt eine Reaktivitätsuntersuchung gegenüber dem *ortho*-Didehydrobenzol nahe. Die Bindungsverhältnisse im *ortho*-Didehydrobenzol werden durch eine Überlappung der beiden freien sp<sup>2</sup>-Orbitale beschrieben. So kommt zwischen den C-Atomen, die ihre beiden Wasserstoffatome abstrahiert haben, eine verstärkte Bindung zustande.<sup>[59]</sup>

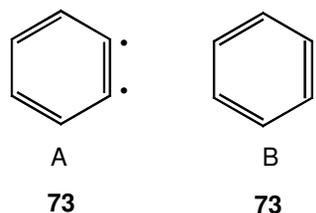
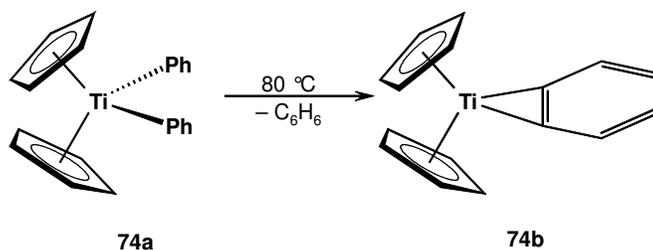


Abb. 38: Die Bindungsverhältnisse im *ortho*-Didehydrobenzol (**73**) liegen zwischen denen einer Diradikalspezies A und einem Arin mit Dreifachbindung B.

Die Bindung in *ortho*-Didehydrobenzol (**73**) wird als schwächere C≡C-Dreifachbindung beschrieben (**Abb. 38**), die eine gewisse Ähnlichkeit zu einem Diradikal hat, da die Spezies leicht dimerisiert. So sind mehrere Möglichkeiten der Generierung dieser hochreaktiven Spezies bekannt.<sup>[60]</sup>

Bei der Photolyse von Phthaloylperoxid (**75**) kann unter Abspaltung von zwei Äquivalenten CO<sub>2</sub> *ortho*-Didehydrobenzol generiert werden (**Abb. 40**).<sup>[61,62]</sup> In Gegenwart von einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-Dichlorethylen wurde eine [2+2]-Cycloaddition beobachtet, bei der eine Mischung aus *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorbenzocyclobuten in bis zu 35% Ausbeute erhalten wurde.<sup>[61]</sup>

Eine weitere Methode für die Erzeugung einer zu **73** ähnlichen Verbindung besteht in der Darstellung eines Didehydrobenzolkomplexes. So entsteht unter thermischer Abspaltung von Benzol aus [ $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(Ph)<sub>2</sub>] (**74a**) die entsprechende Komplexverbindung **74b**, bei der Didehydrobenzol *side-on* am Titanzentrum  $\eta^2$ -koordiniert ist (**Abb. 39**).



**Abb. 39:** Durch thermische Anregung von [ $\eta^5$ -(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(Ph)<sub>2</sub>] (**74a**) entsteht unter Abspaltung von Benzol der Didehydrobenzolkomplex **74b**.

**74b** reagiert in Gegenwart von Alkinen oder Iminoboranen unter Addition der C≡C- bzw. B≡N-Dreifachbindung zu den entsprechenden Metallindanderivaten.<sup>[63,64]</sup>

Durch Umsetzung mit den Aminoborylenkomplexen [(OC)<sub>5</sub>M=B=N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**: M = Cr; **33**: M = Mo) soll eine mögliche Addition des Borylenliganden an die C≡C-Dreifachbindung im *o*-Didehydrobenzol (**73**) untersucht werden. Die Verbindungen **74a** und **75** werden als mögliche Arinquellen in dieser Arbeit verwendet.

### 2.2.1. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=B=N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) mit Phthaloylperoxid (**75**)

Die photochemische Umsetzung von **75** in Gegenwart von [(OC)<sub>5</sub>Cr=B=N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) bei -78 °C in THF führt nach zwei Stunden zur Bildung eines Gemisches aus borhaltigen Verbindungen.

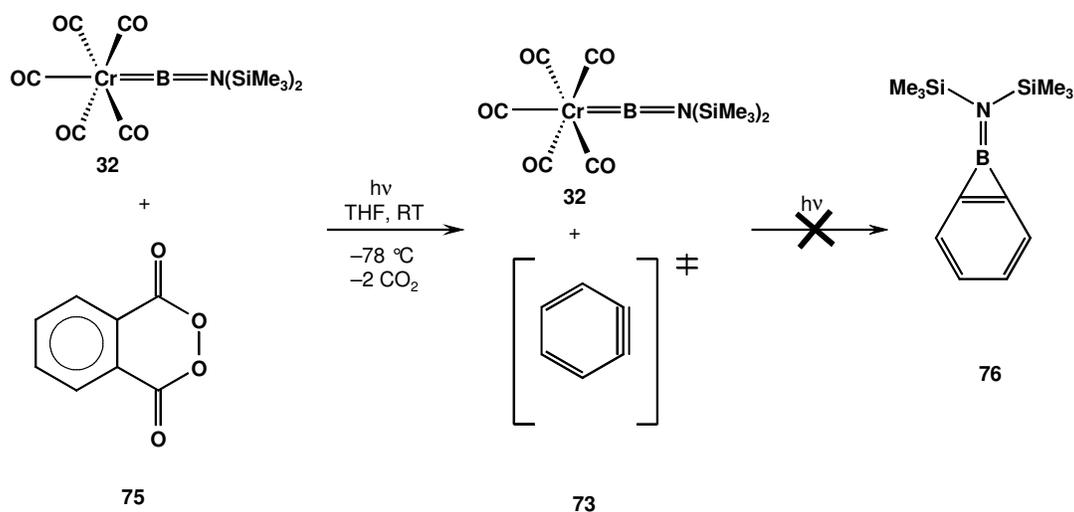


Abb. 40: Photochemische Umsetzung von Phthaloylperoxid (75) mit 32.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden bei  $\delta = 25.3, 20.2, 15.4, 0.6$  Signale detektiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale im Bereich der Trimethylsilylprotonen, die nicht genauer zugeordnet werden können. Es kann nicht von einer Synthese eines Benzoborirens 76 ausgegangen werden.

### 2.2.2. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32: M = Cr, 33: M = Mo) mit Diphenyltitanocen (74)

Bei der thermischen Reaktion von 32 bzw. 33 in Gegenwart von einer äquimolaren Menge 74 wird in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel eine Umsetzung beobachtet (Abb. 41).

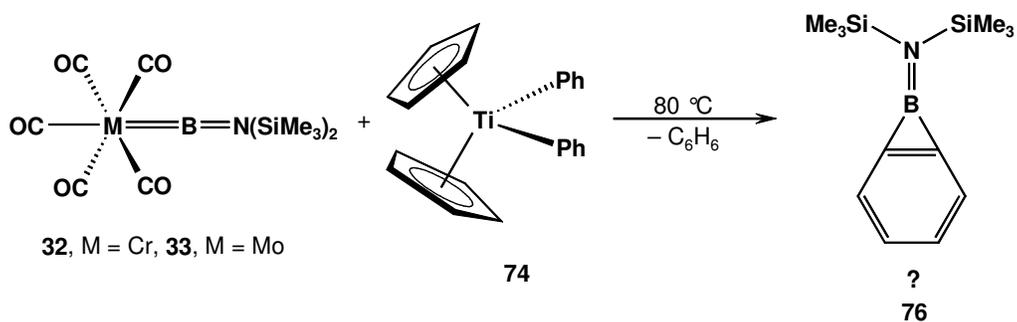


Abb. 41: Thermische Umsetzung der Borylenkomplexe 32 bzw. 33 mit 74.

Die Reaktionsdurchführung bei 80 °C über 48 h in Benzol führt lediglich zur Zersetzung des Diphenyltitanocens (74), wobei die entsprechenden Signale des Borylenkomplexes 32 im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum sowie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert werden können. Bei der analogen

Reaktion von **32** mit **74** in THF zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach einer Stunde die Entstehung von drei neuen Signalen bei  $\delta = 37.3$ ,  $32.1$  und  $25.2$ . Nach acht Stunden Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in geschlossener Atmosphäre ist die Umsetzung komplett erfolgt und die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt drei hochfeldverschobenen Signale (bei  $\delta = 37.3$ ,  $32.1$ ,  $25.2$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind mehrere stark verbreiterte Signale im Bereich der Trimethylsilylprotonen, sowie im Bereich der aromatischen Wasserstoffatome detektierbar, die nicht zugeordnet werden können. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 211.5$  beobachtbar, das das Vorliegen von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und damit eine Übertragung des Borylenliganden belegt.

Interessanterweise zeigt die Umsetzung des Molybdänkomplexes **33** mit einer äquimolaren Menge **74** in Hexan nach 8 h Erhitzen bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in geschlossener Atmosphäre die vollständige Bildung einer neuen borhaltigen Spezies ( $\delta = 73.5$ ). Der Bereich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung bei  $\delta = 73.5$  lässt auf die Bildung eines terminalen Titanborylenkomplexes schließen, da verschiedene terminale Aminoborylenkomplexe mit ähnlichen chemischen Verschiebungen bekannt sind.<sup>[65]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben Verunreinigungen ein neues Signal der Trimethylsilylgruppen ( $\delta = 0.23$ ) beobachtbar. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ein sehr intensives Signal bei  $\delta = 201.0$  von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , was ein Beleg für die Übertragung des Borylenliganden ist.

## 2.3. Darstellung von Bisborirenen

Um die Vielseitigkeit des Borylentransfers auf Alkine zu belegen, werden die Borylenkomplexe **32** und **33** in Gegenwart von 1,3-Diinen oder aromatische Spacer enthaltende Diinen umgesetzt.

### 2.3.1. Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**33**) mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**77**)

Die Photolyse von zwei Äquivalenten  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**33**) mit einem Äquivalent 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**77**) in THF bei RT führt zu einer Rotfärbung der Reaktionsmischung. Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt nach 4 Stunden die vollständige Umsetzung zu einer neuen borhaltigen Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 28.0$  (**Abb. 42**).

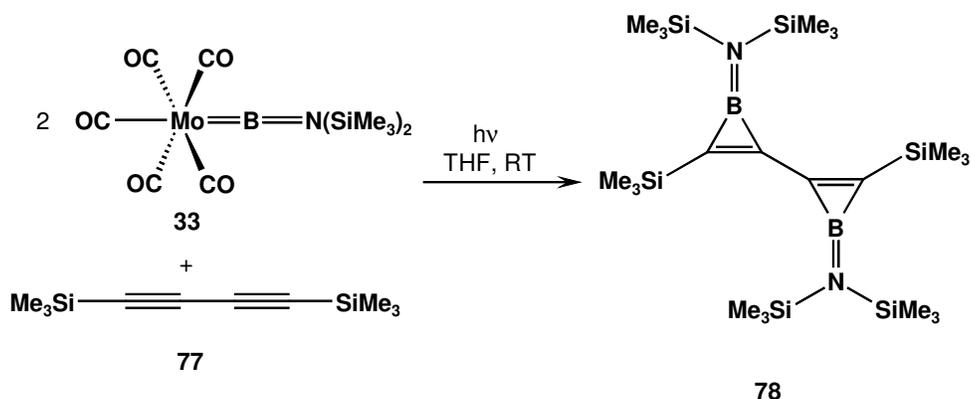


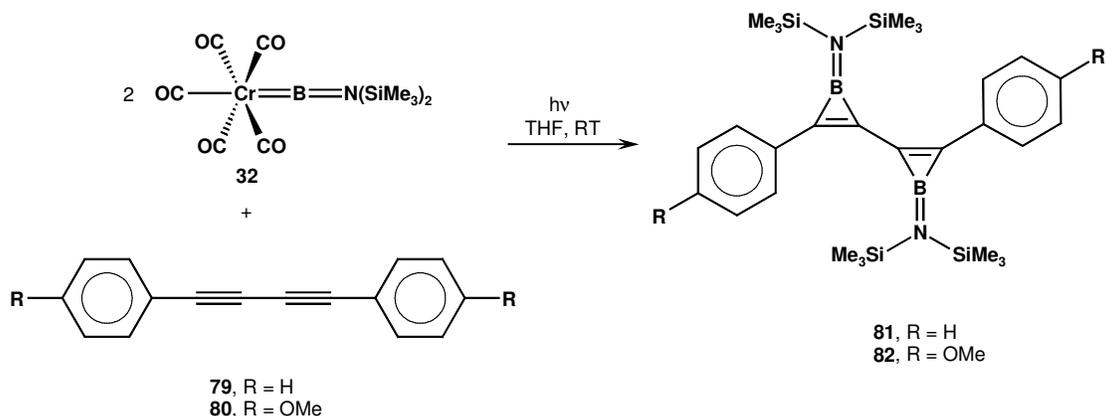
Abb. 42: Photolyse von **33** in Gegenwart von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**77**).

Eine analoge Reaktion mit  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) anstelle von **33** führt nicht zur Bildung von Verbindung **78**, es wird lediglich das Eduktsignal von **32** im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert.

Nach Aufarbeitung von **78** wird ein brauner Feststoff in 85%iger Ausbeute erhalten. Verbindung **78** ist bedingt luft- und feuchtigkeitsempfindlich, da nach einigen Stunden Handhabung an der Luft Zersetzung eintritt. **78** ist sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie THF, Aceton, Hexan, Benzol und Toluol. Verbindung **78** ist thermisch stabil und bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2 \cdot 10^{-5}$  mbar) sublimierbar, allerdings wird **78** als farbloser Feststoff nur in 11%iger Ausbeute erhalten. Die Konstitution von **78** ist in völliger Übereinstimmung mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das zwei Singulets bei  $\delta = 0.29$  und bei  $\delta = 0.27$  der Trimethylsilylgruppen im erwarteten Verhältnis von 2:1 zeigt. Bei  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt eine Aufspaltung der N-gebundenen Trimethylsilylgruppen in zwei Signale bei  $\delta = 0.36$  und  $\delta = 0.33$ . Die Rotationsbarriere der B-N-Bindung beträgt  $\Delta G^\ddagger = 38.0\text{ kJ/mol}$ , was vergleichsweise gering ist für eine BN- $\pi$ -Bindung.<sup>[66,67]</sup> Die niedrige Rotationsbarriere könnte auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Borirenning zurückzuführen sein, die eine verminderte BN- $\pi$ -Wechselwirkung zur Folge hat. Die borgebundenen Kohlenstoffatome werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als schwache, breite Signale bei  $\delta = 186.3$  und bei  $\delta = 156.1$  detektiert, durch Abkühlung auf  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei scharfe Signale (bei  $\delta = 186.1$  und bei  $\delta = 154.8$ ) deren chemische Verschiebung erwartungsgemäß geringfügig von den bei RT bestimmten Werten abweicht.

### 2.3.2. Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (**79**)

In Gegenwart von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **78**, ist hier eine erfolgreiche Borylenübertragung durch den Chromborylenkomplex auf das 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (**79**) möglich (**Abb. 43**). Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigt nach 4 h die vollständige Umsetzung zu **81** mit einem neuen Signal bei  $\delta = 24.0$ .



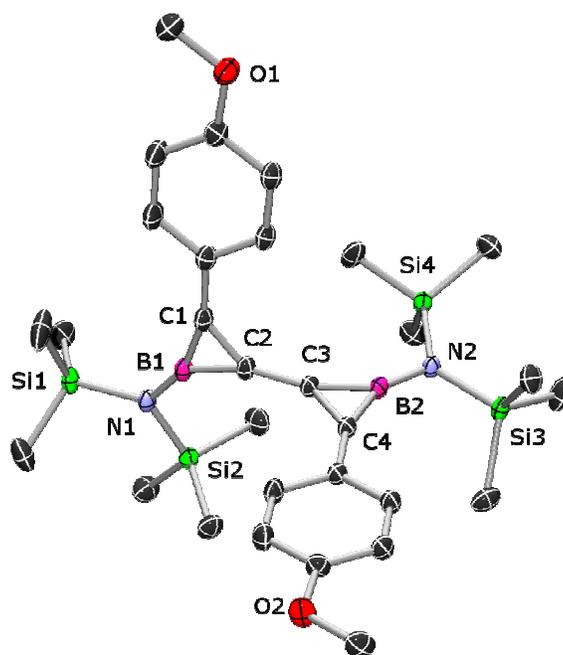
**Abb. 43:** Photolyse von **32** in Gegenwart von 1,4-Diaryl-1,3-butadienen.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **81** ist erwartungsgemäß ein Signal bei  $\delta = 0.29$  beobachtbar. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind zwei borgebundene Kohlenstoffatome bei  $\delta = 163.3$  und bei  $\delta = 149.3$  detektierbar. Das Signal bei  $\delta = 163.3$  kann den phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, da die chemische Verschiebung in guter Übereinstimmung mit dem analog substituierten 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylboriren (**68**) ( $\delta = 161.1$ ) steht. Das zu höherem Feld verschobene Signal bei  $\delta = 149.3$  ist somit den anderen borgebundenen Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Nach Aufarbeitung wird wie bei der Synthese von **68** ein braunes Öl erhalten, das in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

### 2.3.3. Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiin (**80**)

Bei der analogen Reaktion von **32** mit 1,4-Di(4-methoxy)phenyl-1,3-butadiin (**80**) (**Abb. 43**) wird nach 8 h Photolyse im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum mit einem Signal bei  $\delta = 24.0$  ein kompletter

Reaktionsumsatz beobachtet. Die  $^1\text{H-NMR}$ - bzw.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten stehen in völliger Übereinstimmung mit der in **Abb. 43** dargestellten Konstitution von **82**. Nach Aufarbeitung konnten aus einer Lösung von **82** in Hexan bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abb. 44**). Das Molekül kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$  und besteht aus nahezu zwei identischen Hälften, da die Borirenringe, die mit der zentralen C2-C3-Bindung verknüpft sind, mit ihren *exo*-Substituenten nahezu  $C_2$ -Symmetrie aufweisen. Die Boracyclopropeneinheiten sind mit einem Ebenenwinkel von  $90.4^\circ$  annähernd senkrecht zueinander angeordnet, was wahrscheinlich auf die sterisch anspruchsvollen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten zurückzuführen ist. Die Bindungsabstände im Ringsystem [C1-B1 = 1.482(2), B1-C2 = 1.500(2) und C1-C2 = 1.367(2) Å] sind vergleichbar zu den strukturell charakterisierten Borirenen mit der borgebundenen Mesitylgruppe **60** [C–C 1.380(9) Å, B–C 1.450(1) Å und B–C 1.464(1) Å] und dem aminosubstituiertem Boriren **64** [B–C 1.485(3) Å und C–C 1.376(4) Å].<sup>[56,68]</sup>



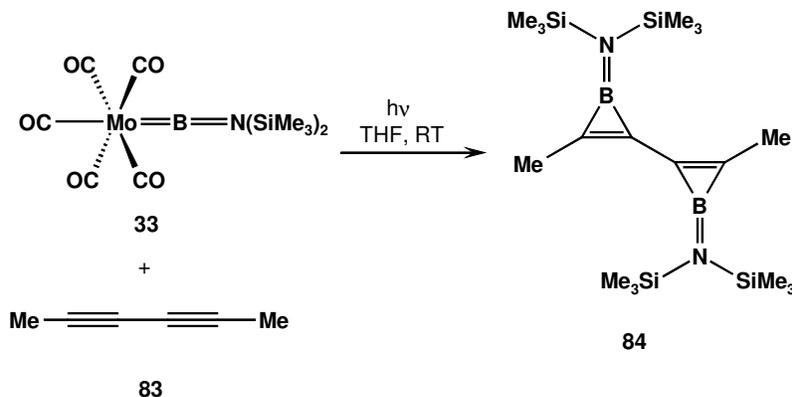
**Abb. 44:** Molekülstruktur von **82** im Kristall. (Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit).

Die strukturellen Daten im Bezug auf die verkürzten B–C-Bindungen und die verglichen mit Cyclopropen verlängerten C=C-Doppelbindung wurden als erheblicher Delokalisierungsanteil der zwei  $\pi$ -Elektronen über die zur Ringebene senkrechten p-Orbitale des Boratoms und der beiden Kohlenstoffatome interpretiert.<sup>[55,56]</sup> Allerdings ist im Falle von

**82** aufgrund von  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Aminosubstituenten von einer verringerten Delokalisierung auszugehen. Die B–N-Bindungslänge [1.417(2) Å] steht in Übereinstimmung mit dem strukturell charakterisierten 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) [1.421(4) Å].<sup>[68]</sup> Interessant ist der verkürzte C2–C3-Bindungsabstand von 1.421(2) Å, verglichen mit der C–C-Einfachbindung zwischen den beiden  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen im Butadien [1.483(1) Å].<sup>[69]</sup> Die Bindungslänge ist vergleichbar mit der „Einfachbindung“ in  $[\{\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3(\text{Cl})_2(\mu-(1,2-\eta^2)-p\text{-F}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4-p\text{-CF}_3)\}]$ , [1.405(4) Å] die zwei  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, die jeweils an einem Rhodiumzentrum koordinieren, verbindet.<sup>[70]</sup> Die verkürzte C2–C3-Einfachbindung ist auf eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen beiden Boracyclopropeneinheiten zurückzuführen.

### 2.3.4. Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**33**) mit 2,4-Hexadiin (**83**)

Unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **78**, ist bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten **33** mit 2,4-Hexadiin (**83**) im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum das Signal einer neuen borhaltigen Verbindung zu beobachten bei  $\delta = 25.8$  (**Abb. 45**).



**Abb. 45:** Photolyse von **33** mit 2,4-Hexadiin (**83**).

Verbindung **84** ist, mit den endständigen relativ kleinen Methylsubstituenten im Vergleich zu den sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen von **78** oder den arylsubstituierten Derivaten **81** und **82**, die den Bisborirenen zusätzliche kinetische Stabilisierung liefern, ein bei RT stabiles Produkt, das ohne Anzeichen von Zersetzung mehrere Monate unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **84** zeigt erwartungsgemäß ein Signal der Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.28$  und ein Signal der Methylgruppen bei  $\delta = 2.06$  im Integrationsverhältnis von 36:6. Die Darstellung von **84** ist

wie bei dem trimethylsilylsubstituierten Bisboriren **78** nur mit dem Molybdänborylenkomplex **33** möglich, bei der Verwendung des Chromanalogons **32** wird keine Borylenübertragung beobachtet.

### 2.3.5. Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**85**)

Neben den Diinen mit direkt benachbarten  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen, soll der Borylenttransfer auf Substrate ausgeweitet werden, die mit einem Spacer zwischen den  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen versehen sind. Bei der Photolyse von zwei Äquivalenten **32** in Gegenwart von 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**85**) bei RT wird bei einer Reaktionskontrolle durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie das Signal eines neuen borhaltigen Produkts anhand eines Signals bei  $\delta = 29.1$  beobachtet. Nach vier Stunden ist das Signal des Edukts ( $\delta = 92.1$ ) vollständig verschwunden und es ist nur das Signal von **86** detektierbar (Abb. 46).

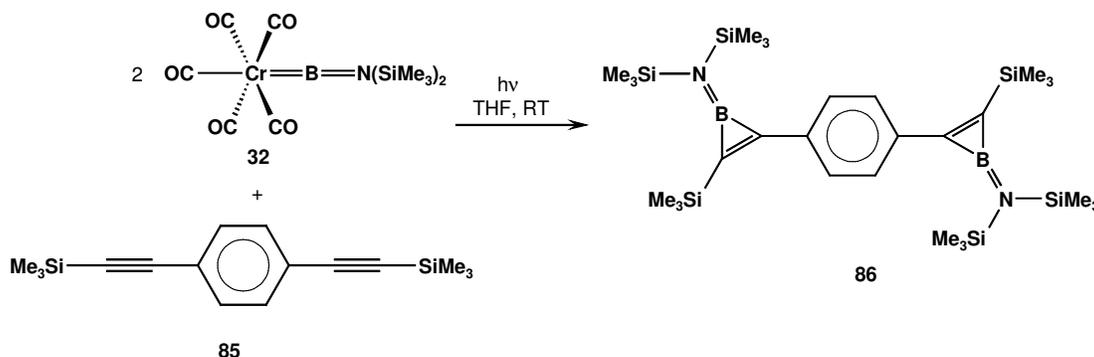
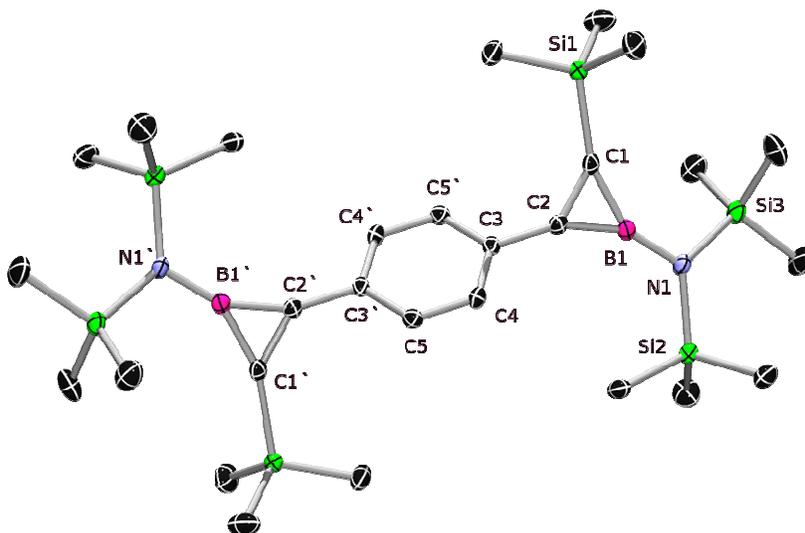


Abb. 46: Reaktion von **32** mit 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**85**).

Die  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von **86** bei  $\delta = 29.1$  liegt genau zwischen der des 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)borirens (**64**) ( $\delta = 33.1$ ) und der des 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylborirens (**68**) ( $\delta = 25.0$ ) und veranschaulicht die von Trimethylsilylsubstituenten verursachte Tieffeldverschiebung. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets der Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.34$  und bei  $\delta = 0.27$  im Verhältnis von 36:18. Bei  $-96$  °C erfolgt die Aufspaltung in zwei Signale der stickstoffgebundenen Trimethylsilylgruppen, die Rotationsbarriere beträgt  $\Delta G^\ddagger = 38.0$  kJ/mol, genau wie im Falle von **78** ( $\Delta G^\ddagger = 38.0$  kJ/mol). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer Lösung von **86** in Hexan bei  $-60$  °C erhalten werden. **86** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und es liegt ein kristallographisches Inversionszentrum vor. Die

Diederwinkel von  $56.21(3)^\circ$  zwischen dem Phenylring und dem Borirenring sind deutlich kleiner als in Verbindung **82**, bei der die Borireneinheiten beinahe senkrecht zueinander stehen. Wahrscheinlich ist der geringere Diederwinkel von **86** auf den verminderten sterischen Einfluss der Phenylengruppe, verglichen mit dem des sperrigen Trimethylsilylsubstituenten von **82**, zurückzuführen. Die Bindungslängen der Ringatome von **86** [B1–C2-1.473(3), B1–C2-1.498(3) und C1–C2-1.362(3) Å] sind nahezu identisch mit den Werten von **82** [C1–B1 = 1.482(2), B1–C2 = 1.500(2) und C1–C2 = 1.367(2) Å].

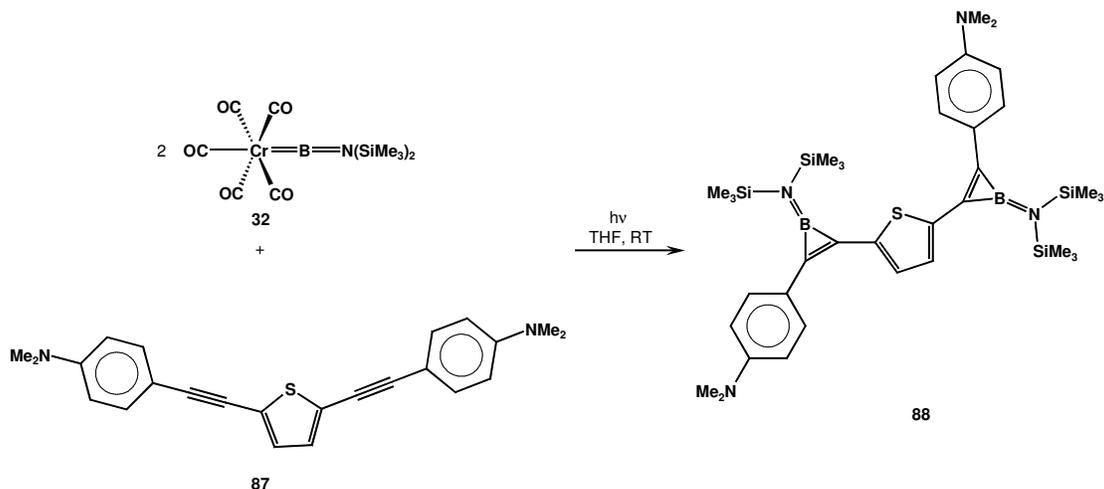


**Abb. 47:** Molekülstruktur von **86** im Kristall. (Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit).

Die Bindung, die die Boracyclopropeneinheit mit dem Phenylring verbindet, ist mit 1.470(3) Å interessanterweise länger als die, die beide Borireneinheiten in **82** verknüpft [1.421(2) Å] und kürzer als die C–C-Einfachbindung in Butadien (1.483(1) Å).<sup>[71]</sup> Die Bindungslänge stimmt sehr gut mit der C–C-Bindung in Styrolderivaten überein, bei denen der Phenylring mit der olefinischen Doppelbindung verbunden ist, z. B. (Dinatrium)-1,4-bis(boratastyryl)benzol (1.464(4) Å).<sup>[72]</sup>

### 2.3.6. Reaktion von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)thiophen (**87**)

Zwei Äquivalente  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) werden in Gegenwart von einem Äquivalent 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)thiophen (**87**) in THF sechs Stunden bei RT bestrahlt (**Abb. 48**).



**Abb. 48:** Photolyse von **32** mit 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)thiophen (**87**).

Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum kann ein Signal bei  $\delta = 24.2$  **88** zugeordnet werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit der Konstitution von **88** ein Signal der stickstoffgebundenen Methylprotonen bei  $\delta = 2.47$ , der Trimethylsilylprotonen bei 0.46 sowie je ein Signal der phenylgebundenen Protonen bei  $\delta = 7.99$  und  $\delta = 6.54$ , dazu ein Signal der thiophengebundenen Protonen bei  $\delta = 7.66$ . Durch Umkristallisation aus Hexan wird ein analytisch, reiner, hellgelber Feststoff erhalten. **88** ist gut löslich in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und bedingt luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

## 2.4. Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften von Borirenen

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Borirene zeigen für alle drei Verbindungen (**64**, **69**, **70**) eine intensive Absorption im nicht sichtbaren Bereich (**Abb. 49**).

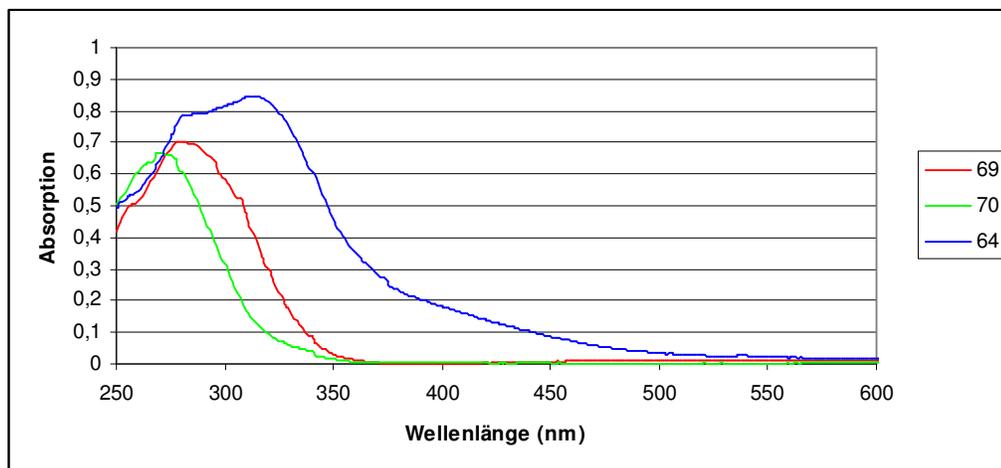
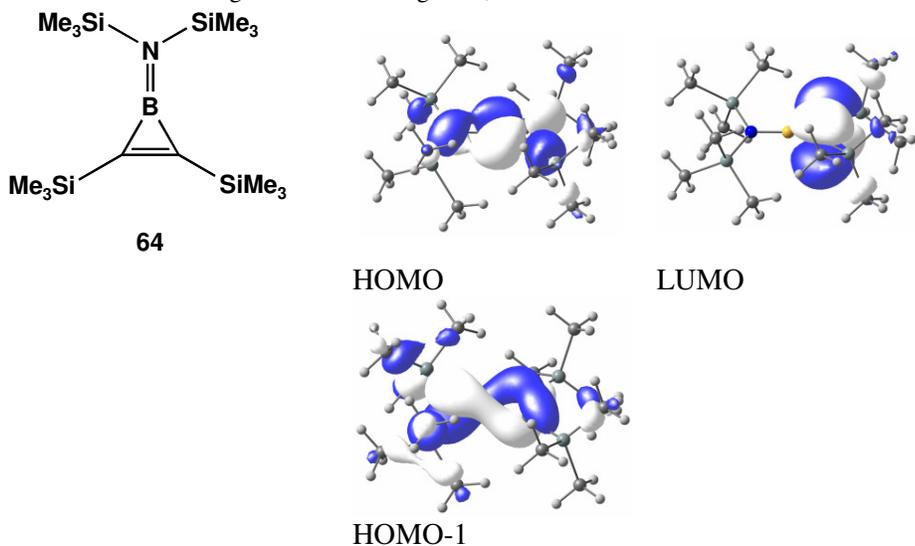


Abb. 49: UV/Vis-Spektren der Borirene **69** (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), **70** (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und **64** (in Hexan).

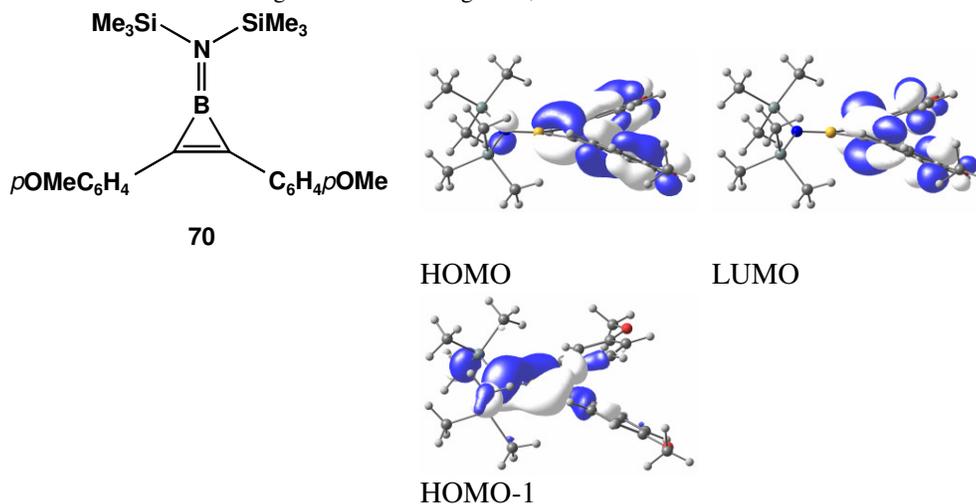
Die beiden Verbindungen mit den aromatischen Substituenten **69** (R = Ph,  $\lambda_{\text{max}} = 269$  nm) und **70** (R = *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm) weisen eine leichte Blauverschiebung gegenüber der Verbindung **64** (R = SiMe<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{max}} = 313$  nm) auf.

Zur genaueren Untersuchungen der durch die Absorption angeregten Übergänge, wurden von

Tab. 01: TD-DFT Rechnungen der Verbindungen **64**; B3LYP/def2-SVP//BP86/def2-SVP Niveau.

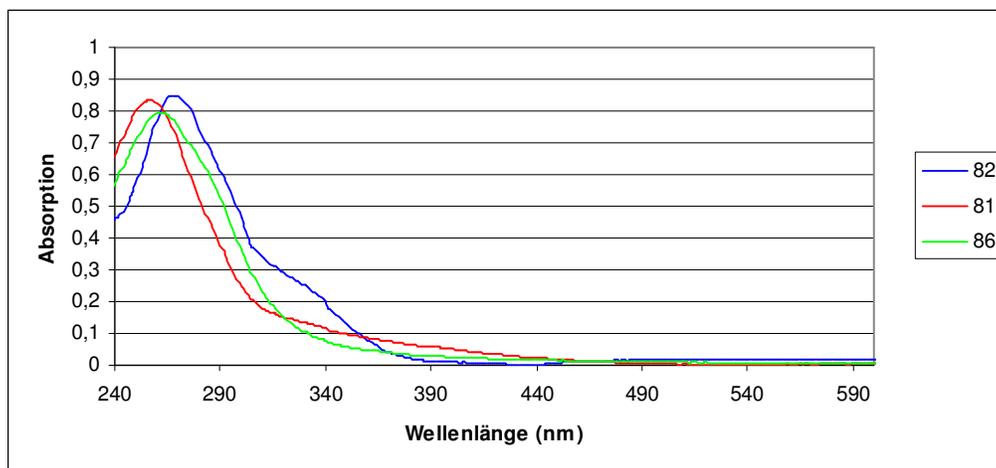


Dr. I. Fernandez TD-DFT Rechnungen durchgeführt (Tab. 01). Die berechneten Absorptionsmaxima von **64** ( $\lambda_{\text{max}} = 325$  nm) und **70** ( $\lambda_{\text{max}} = 309$  nm) sind leicht rotverschoben gegenüber den experimentell ermittelten Werten. Allerdings bestätigen sie die experimentell ermittelte Beobachtung, der Blauverschiebung von **70** gegenüber **64**. Im Falle von **64** ist sowohl das HOMO, das HOMO-1 und das LUMO vor allem im Zentrum des Moleküls, am dreigliedrigen Ring lokalisiert.

**Tab. 02:** TD-DFT Rechnungen der Verbindungen **70**; B3LYP/def2-SVP//BP86/def2-SVP Niveau.

Bei **70** (**Tab. 02**) haben vor allem das HOMO und das LUMO einen gewissen Anteil, der an den aromatischen Substituenten lokalisiert ist.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der drei Bisborirene zeigen jeweils eine intensive Absorption im nicht sichtbaren Bereich (**Abb. 50**).

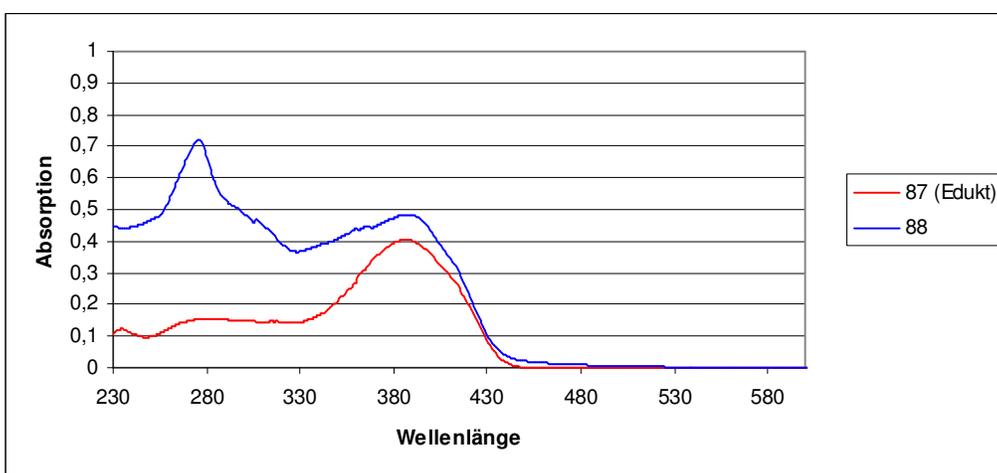
**Abb. 50:** UV/Vis-Absorptionsspektren der Bisborirene **81** (in Hexan), **82** (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und **86** (in Hexan).

Die Bisborirene **81** ( $\lambda_{\max} = 257$  nm) und **82** ( $\lambda_{\max} = 266$  nm) unterscheiden sich nur durch den am aromatischen Substituenten in *para*-Position gebundenen Rest (**81**: R = H, **82**: R = OMe). In **86** sind beide Boracyclopropeneinheiten voneinander durch einen Phenylenspacer getrennt, das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 262$  nm ist nicht wesentlich verschoben verglichen mit den Bisborirenen **81** und **82**. Auffällig ist, dass die Absorptionsmaxima der Bisborirene,

verglichen mit denen der aromatisch substituierten Borirene **69** und **70** nahezu identisch sind. Wahrscheinlich ist das auf die, in den Kristallstrukturanalysen von **82** und **86** beobachteten, verdrillt zueinander stehenden Boracyclopropeneinheiten zurückzuführen, was eine Delokalisierung des  $\pi$ -Systems verhindert.

Die Annahme wird durch die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der fluoreszenten Verbindungen 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)thiophen **87** und dem Bisboriren **88** bestätigt.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren des Edukts **87** und des Bisboriren **88** zeigen jeweils eine intensive Absorption im sichtbaren Bereich, wobei das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max} = 276$  nm) von **88** im nicht sichtbaren Bereich ist (**Abb. 51**).



**Abb. 51:** UV/Vis-Absorptionsspektren des Edukts **87** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und des Bisborirens **88** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

In dem Spektrum ist deutlich die Verschiebung des Absorptionsmaximums aus dem sichtbaren Bereich (**87**:  $\lambda_{\max} = 387$  nm) in den nicht sichtbaren Bereich (**88**:  $\lambda_{\max} = 276$  nm) beobachtbar. Allerdings zeigt das Spektrum von **88** noch eine intensive Absorption bei  $\lambda_{\max} = 387$  nm und die Verbindung ist fluoreszent ( $\lambda_{\max: \text{Emission}} = 463$  nm), jedoch ist die Intensität der Absorption im Sichtbaren deutlich geringer.

## 2.5. Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen: Umsetzungen mit koordinativ ungesättigten Metallkomplexen

Da die Verwendung vom Cyclopropenylkation als  $\eta^3$ -Ligand in Übergangsmetallkomplexen z. B. in Nickelcyclopropenylkomplexen seit längerem bekannt

ist, wird die Reaktivität der isoelektronischen Borirene gegenüber koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen untersucht.<sup>[73,74]</sup>

### 2.5.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ (89)

Der von Werner *et al.* hergestellte Tripeldeckersandwichkomplex Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dinickeltetrafluoroborat (89) reagiert in Gegenwart von zwei Äquivalenten Triphenylphosphan unter Abspaltung der kationischen Monocyclopentadienyl-nickelverbindungen, an die zwei Phosphanliganden koordinieren.<sup>[75]</sup> Die Borireneinheit soll als Zweielektronendonorligand fungieren.

89 wird mit zwei Äquivalenten 58e umgesetzt, die als neutrale Zweielektronendonorliganden fungieren sollen (Abb. 52).

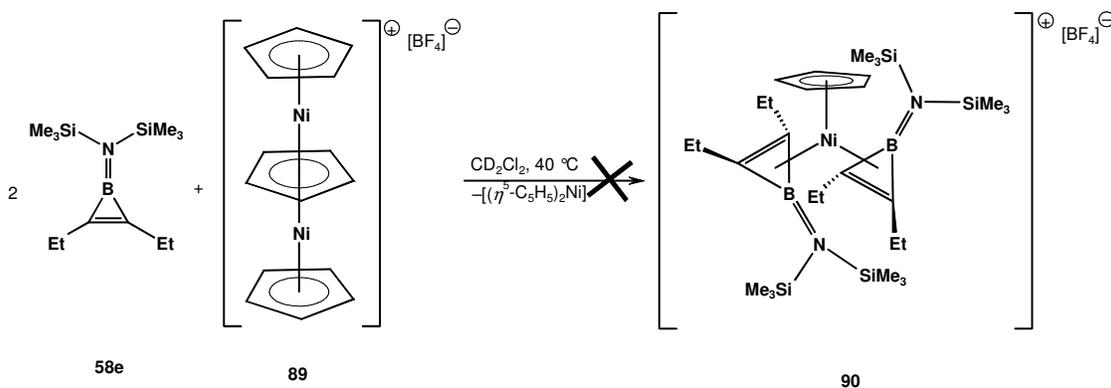


Abb. 52: Umsetzung des Borirens 58e in Gegenwart des Nickeltripeldeckersandwichkomplexes (89).

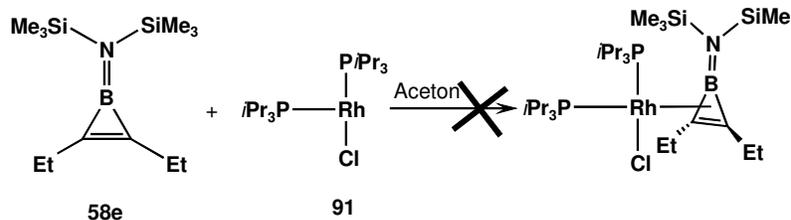
Bei Raumtemperatur kann keine Umsetzung beobachtet werden. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 40 °C sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei  $\delta = 37.8$  und bei  $\delta = 17.9$  detektierbar, die allerdings eine geringe Intensität im Vergleich zu den Eduktsignalen aufweisen. Eine genaue Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale ist durch das Auftreten verbreiteter Signale nicht möglich.

### 2.5.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (91)

Der koordinativ ungesättigte 14-Elektronenkomplex  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (91) reagiert mit  $\text{L} = \text{CO}$  und  $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$  zu quadratisch-planaren Verbindungen der Zusammensetzung *trans*-

$[\text{RhCl}(\text{L})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .<sup>[76,77]</sup> **91** soll durch die Umsetzung mit  $\text{L} = \mathbf{58e}$  koordinativ abgesättigt werden.

Zu einer Lösung von **91** in Aceton wird 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (**58e**) zugegeben.



**Abb. 53:** Umsetzung des Borirens **58e** in Gegenwart von  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**91**).

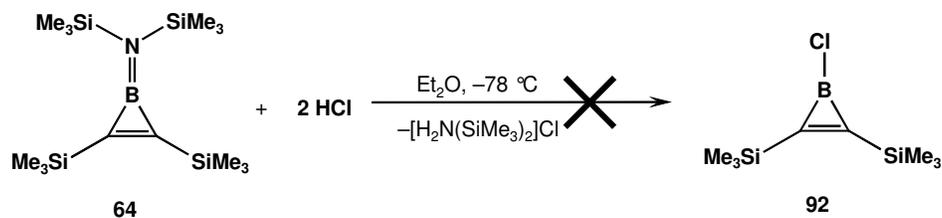
Bei Raumtemperatur wird keine Reaktion im  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lediglich das Eduktsignal von **58e** ( $\delta = 26.6$ ) und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Eduktsignalen von **58e** Signale, die nicht zugeordnet werden können.

## 2.6. Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen: Versuche zur Substitution der Aminogruppe

Die durch Boryltransfer dargestellten Borirene erfahren durch den Bis(trimethylsilyl)aminosubstituenten neben der sterischen Abschirmung auch einen gewissen Anteil an elektronischer Stabilisierung. Durch Substitution der Aminfunktion mit Halogenen (z. B. Cl, Br) sollten demnach Borirene mit veränderten Eigenschaften zugänglich, und ein vielfältiges Spektrum an neuen Boracyclopropenderivaten synthetisierbar, sein.

### 2.6.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit HCl

Aus der Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit zwei Äquivalenten HCl bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Diethylether erhält man eine Trübung der Reaktionsmischung (**Abb. 54**). Nach Aufarbeitung wird ein hellgelbes Öl erhalten.

Abb. 54: Reaktion von **64** mit HCl.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 45.7$  detektierbar, das im Vergleich zu dem Signal von **64** ( $\delta = 33.2$ ) tieffeldverschoben ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist nicht in Übereinstimmung mit der dargestellten Struktur von **92** (Abb. 54) und zeigt drei Singulets im Bereich der Trimethylsilylprotonen bei  $\delta = 0.40, 0.29, 0.19$  im Verhältnis 1:2:1. Auffällig im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein intensives Signal bei  $\delta = 158.0$ , das im 2D-Korrelations-NMR-Spektrum einen Kreuzpeak zu einem vom Lösungsmittel ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) fast überlagerten Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 7.16$  aufweist. Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in THF- $[\text{D}_8]$  bestätigt ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 7.00$ . Daher ist von einer Ringöffnungsreaktion auszugehen, da das Vorliegen einer vinylichen CH-Einheit aufgrund der NMR-Daten eindeutig ist. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabil und nach einigen Tagen sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Zersetzungssignale bei  $\delta = 35.5, 31.0$  und  $23.4$  detektierbar.

### 2.6.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit $\text{BCl}_3$

Bei der Reaktion von **64** mit einer äquimolaren Menge  $\text{BCl}_3$  in Hexan ist, unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wie bei 2.6.1., eine Niederschlagsbildung beobachtbar. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 45.2$  beobachtbar. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei  $\delta = 0.30, 0.29, 0.19$ , daher kann nicht von der erfolgten Bildung von **92** (Abb. 54) ausgegangen werden.

### 2.6.3. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit $\text{PCl}_3$

Die Spaltung einer B–N-Bindung unter Substitution mit einem Cl-Atom durch  $\text{PCl}_3$  ist von Nöth *et al.* berichtet worden.<sup>[78]</sup>

Versetzt man eine Lösung von **64** in Benzol bei RT mit einer äquimolaren Menge  $\text{PCl}_3$ , wird weder eine Farbänderung noch eine Wärmeentwicklung beobachtet (Abb. 55).

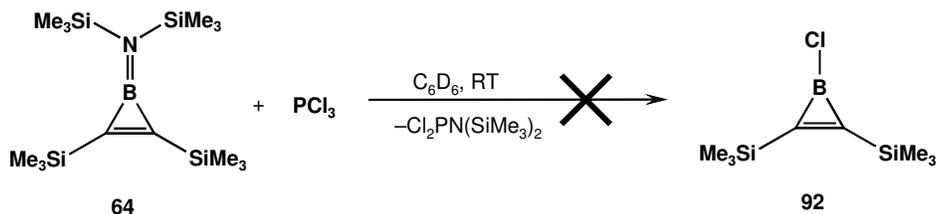


Abb. 55: Umsetzung von **64** mit  $\text{PCl}_3$ .

Eine Reaktionskontrolle nach zwei Stunden bei RT zeigt [ $^{11}\text{B}$ -NMR  $\delta = 33.2$ ,  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta = 0.32$  (s),  $0.30$  (s),  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta = 219.2$ ] lediglich die Eduktsignale. Nach Erhitzen über Nacht bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sind ebenfalls nur die Eduktsignale detektierbar.

## 2.7. Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen: Umsetzungen mit Halogenen und Hydroborierungsreagenzien

Das Reaktionsverhalten der Borirene **64** und **58e** wird in Gegenwart von Halogen untersucht. Desweiteren wird die Reaktivität mit Hydroborierungsreagenzien erforscht.

### 2.7.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit Iod

Eine Lösung von **64** in Hexan wird bei RT mit einer äquimolaren Menge Iod in Diethylether versetzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird eine zähflüssige, graue Flüssigkeit erhalten. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird ein gegenüber dem von **64** hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 26.5$  beobachtet.

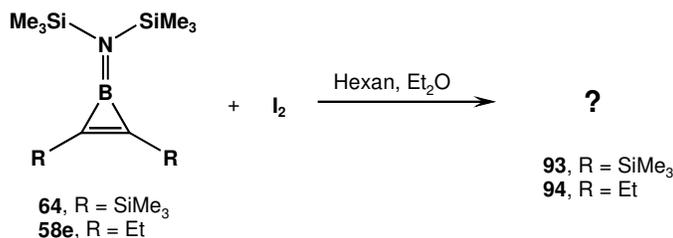


Abb. 56: Reaktion von den Borirenen **64** und **58e** mit Iod.

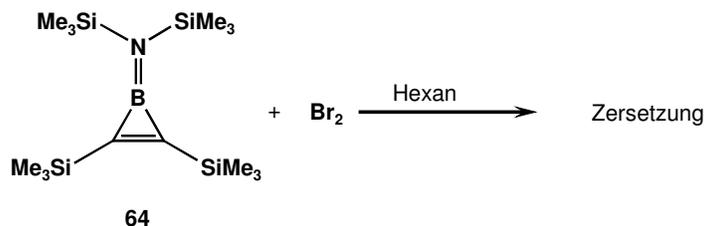
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Singulets bei  $\delta = 0.40$ ,  $0.30$ ,  $0.14$  im Verhältnis 2:1:1. Die Zusammensetzung des nicht trennbaren Produktgemisches kann daher nicht geklärt werden.

### 2.7.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit Iod

Unter analogen Reaktionsbedingungen wie in 2.7.1. wird **58e** mit Iod umgesetzt (**Abb. 56**). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird ein im Vergleich zu **58e** tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = 32.0$  detektiert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des nach der Aufarbeitung erhaltenen grauen Öls, zeigt ein Singulett der Trimethylsilylgruppen bei  $\delta = 0.40$ , das im Vergleich zu dem Singulett der Trimethylsilylgruppen (bei  $\delta = 0.30$ ) von **58e** leicht tieffeldverschoben ist. Desweiteren ist ein Multiplett bei  $\delta = 3.80$  zu beobachten, jeweils zwei Quartetts bei  $\delta = 2.27$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz),  $\delta = 2.00$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz) der Methylgruppen und insgesamt drei Triplets der Methylengruppen bei  $\delta = 1.20$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz),  $\delta = 0.95$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz),  $\delta = 0.89$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz), die den Ethylsubstituenten zuzuordnen sind. Im Verlauf weniger Stunden nimmt die Intensität des Multiplett bei  $\delta = 3.80$  zu und es werden mehrere Multipletts beobachtet, daher ist von einer schnellen Zersetzung des ursprünglich erhaltenen Produktgemisches auszugehen.

### 2.7.3. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit Brom

Bei der Umsetzung von **64** mit einem Äquivalent  $\text{Br}_2$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wird bei einer Reaktionskontrolle durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zunächst die Entstehung eines Produktes mit einer gegenüber **64** ( $\delta = 33.2$ ) leicht tieffeldverschobenen Resonanz bei  $\delta = 35.5$  (**Abb. 57**) beobachtet.

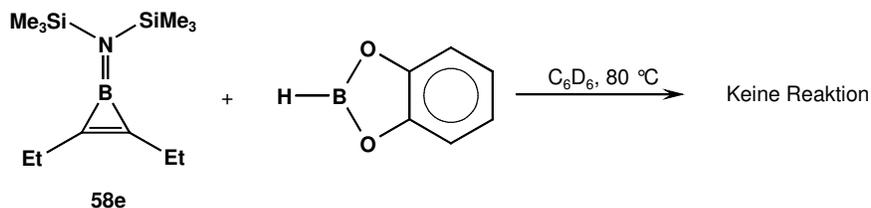


**Abb. 57:** Umsetzung von **64** mit Brom.

Allerdings ist nach 30 Minuten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Zersetzung des Produktes und die Bildung der Signale von drei neuen borhaltigen Verbindungen mit den Signalen bei  $\delta = 31.0$ ,  $\delta = 27.4$  und  $\delta = 23.0$  beobachtbar.

#### 2.7.4. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit Catecholboran

**58e** wird in Gegenwart von einem Äquivalent Catecholboran drei Tage auf 80 °C erhitzt (**Abb. 58**).

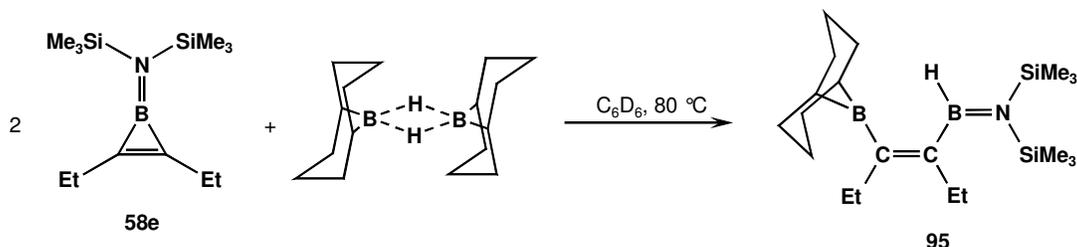


**Abb. 58:** Erhitzen von **58e** in Gegenwart von Catecholboran.

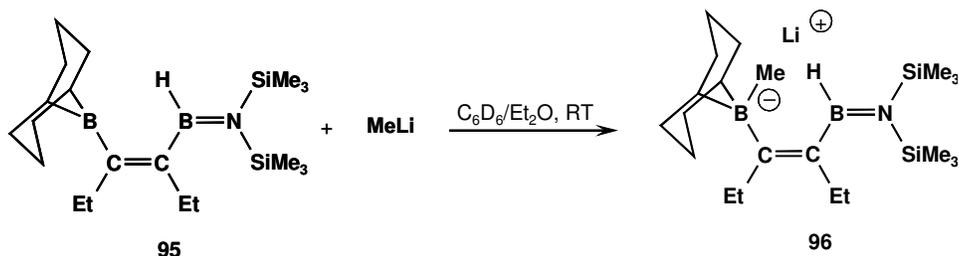
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum können lediglich die Eduktsignale von **58e** ( $\delta = 26.6$ ) und die des Catecholborans ( $\delta = 29.8$ ) detektiert werden.

#### 2.7.5. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit 9-BBN

Eine gelbe Lösung von einem Äquivalent 9-BBN in  $[\text{D}_6]$ -Benzol wird in Gegenwart von zwei Äquivalenten **58e** auf 80 °C erhitzt (**Abb. 59**). Nach vier Stunden zeigt eine Reaktionskontrolle durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zwei neue Signale bei  $\delta = 78.0$  und  $\delta = 48.5$  die gegenüber den Eduktsignalen ( $\delta = 26.6$  und  $\delta = 25.0$ ) deutlich tieffeldverschoben sind. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 78.0$  kann dem Boratom, das von drei Kohlenstoffatomen umgeben ist, zugeordnet werden und das Signal bei  $\delta = 48.5$  ist dem aminosubstituierten Boratom zuzuordnen. Die Umsetzung ist nach insgesamt 48 h vollständig und es sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur die beiden Signale von Verbindung **95** ( $\delta = 78.0$  und  $\delta = 48.5$ ) detektierbar. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal der Trimethylsilylprotonen bei  $\delta = 0.24$  sichtbar, das verglichen mit dem Signal von **58e** (bei  $\delta = 0.30$ ) leicht hochfeldverschoben ist. Es sind jeweils zwei Multipletts im Einklang mit der erfolgten Symmetrierniedrigung von **58e** zu **95** bei  $\delta = 2.42$ ,  $\delta = 2.39$  den Methylengruppen, und ein zufällig isochrones Multiplett bei  $\delta = 1.10$  den Methylgruppen der Ethylsubstituenten im erwarteten Integrationsverhältnis 4:6, zuzuordnen.

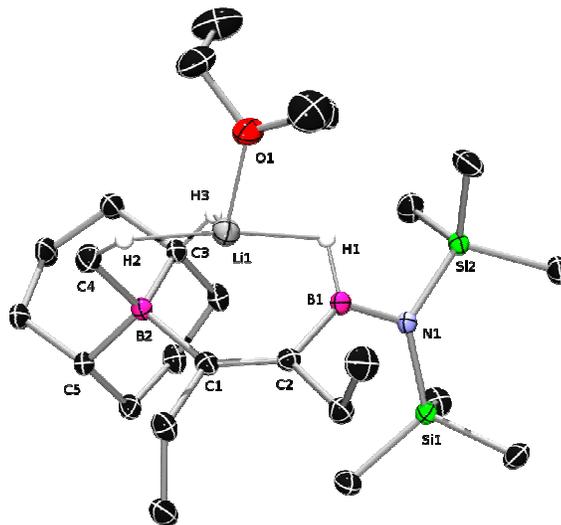
Abb. 59: Hydroborierung von **58e**.

Durch ein  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Resonanz des borgebundenen Wasserstoffatoms von **95** bei  $\delta = 6.02$ , sichtbar. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind zwei breite Signale geringer Intensität bei  $\delta = 170.8$  und  $\delta = 147.7$ , die das Vorhandensein zweier borgebundener Kohlenstoffatome belegen. **95** ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die bei RT unter Schutzgasatmosphäre ohne Anzeichen von Zersetzung mehrere Monate gelagert werden kann. In organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol oder Toluol ist **95** gut löslich. Da aus Hexanlösungen bei Temperaturen bis zu  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  keine Kristalle erhalten werden können, wird **95** zur Kristallisation zum entsprechenden Lithiumborat **96** umgesetzt (Abb. 60).

Abb. 60: Umsetzung von **95** zum Lithiumborat **96**.

Das von drei Kohlenstoffatomen umgebene Boratom von **95** reagiert als Elektrophil mit Methyllithium zum Boratsalz **96**. Aus einer Hexanlösung konnten bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 61). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die C2–B1-Bindungslänge [ $1.575(2)\text{ \AA}$ ] und die C1–C2-Bindungslänge [ $1.369(2)\text{ \AA}$ ] von **96** liegen im erwarteten Bereich für eine C–B-Einfachbindung bzw. C=C-Doppelbindung, verglichen mit den C–B-Einfachbindungen [ $1.587(2)$  bzw.  $1.581(2)\text{ \AA}$ ] und der C=C-Doppelbindung [ $1.351(2)\text{ \AA}$ ] vom Borametalloarenophan  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{-B}(\text{NMe}_2)\text{-}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}]$ .<sup>[79]</sup> Die aufgrund des vierfach koordinierten Boratoms aufgeweitete C2–B2-Bindung  $1.678(2)\text{ \AA}$  in **96** verglichen mit der C2–B1-Bindungslänge [ $1.575(2)\text{ \AA}$ ], entspricht ungefähr der relativen Bindungsaufweitung die in 2,5-Dihydro-1,2,5-oxadiborolen gefunden wurde, in denen ein

dreifach [C–B 1.571(3) Å] und vierfach C–B [1.615(3) Å] koordiniertes Boratom in 1,2-Position an einer C=C-Doppelbindung cyclisch angeordnet sind.<sup>[80]</sup>

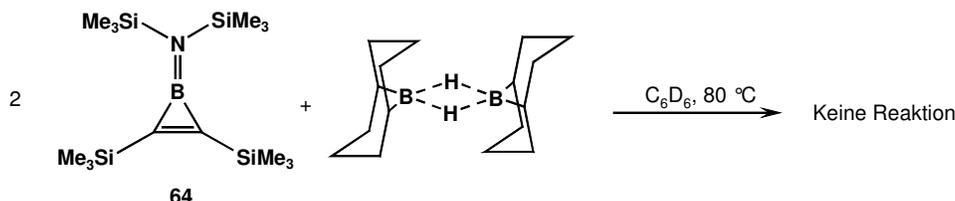


**Abb. 61:** Molekülstruktur von **96** im Kristall. [Die Wasserstoffatome (ausgen. H1, H2 und H3) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit].

Der B1–N1-Atomabstand beträgt 1.422(2) Å, und entspricht somit dem Wert einer leicht aufgeweiteten B=N-Doppelbindung [1.421(4) Å] in 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren **64**. Die C(2)–B(1)–N(1)-Ebene ist zu der C(1)–C(2)–B(1)-Ebene um 45.05° verdreht, und weicht deutlich von der Planarität des isoelektronischen Butadiens ab. Interessanterweise ist nur ein Molekül Et<sub>2</sub>O am Li1-Atom koordiniert, das zu sehr kurzen Abständen zwischen dem Li1-Atom zum H2-Atom [1.866(2) Å] und H3-Atom [1.866(2) Å] führt. Die Wechselwirkung zwischen H1 und Li1 ist etwas geringer ausgeprägt [1.985(2) Å], was sich auch in dem größeren Li1–B1-Abstand [2.505(1) Å] verglichen mit dem Li1–B2-Abstand [2.186(2) Å] widerspiegelt. Die Kristallstrukturanalyse von Lithium-9-borata-bicyclo[3.3.0]nonan wurde von Nöth *et al.* berichtet.<sup>[81]</sup> In der Verbindung ist ein Lithiumatom von einem Molekül Et<sub>2</sub>O koordiniert, und die geringen Li–H-Abstände [1.85(2) Å, 1.87(2) Å und 2.04(2) Å] wurden als agostische Wechselwirkungen interpretiert, die in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit aufgeführten Bindungslängen stehen.

### 2.7.6. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit 9-BBN

Analog zur Hydroborierung von **58e**, wird 9-BBN mit dem durch die Trimethylsilylsubstituenten sterisch stärker abgeschirmten Boriren **64** umgesetzt (**Abb. 62**).

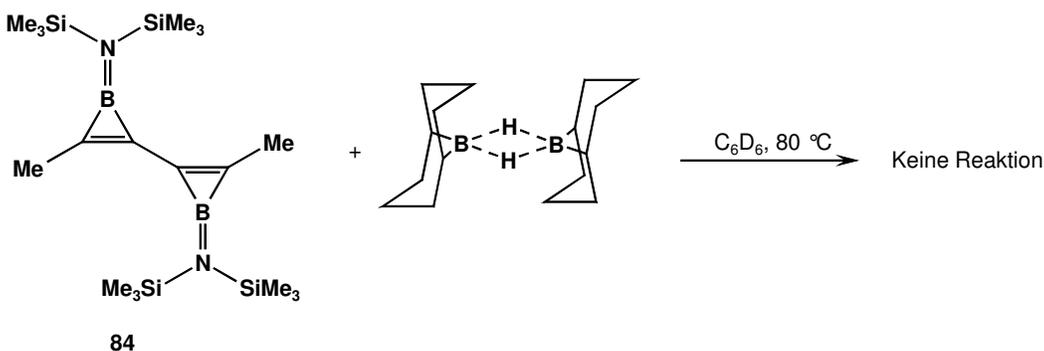


**Abb. 62:** Umsetzung von 9-BBN mit **64**.

Nach drei Tagen Erhitzen auf 80 °C sind sowohl im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur die Eduktsignale von **64** und 9-BBN sichtbar. Vermutlich ist aufgrund der sterischen Hinderung des Borirens **64** die Hydroborierung nicht möglich.

### 2.7.7. Umsetzung vom Bisboriren (84) mit 9-BBN

Das Bisboriren **84** wird in Gegenwart von einem Äquivalent 9-BBN ein Tag auf 80 °C erhitzt (**Abb. 63**).



**Abb. 63:** Reaktion des Bisborirens **84** in Gegenwart von 9-BBN.

Eine Reaktionskontrolle durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt neben den Eduktsignalen ( $\delta = 25.8$  und  $25.0$ ) ein Signal bei  $\delta = 60.0$  von geringer Intensität. Auch bei weiterem Erhitzen über vier Tage werden im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Signale beobachtet, die auf eine erfolgte Hydroborierung von **84** hindeuten.

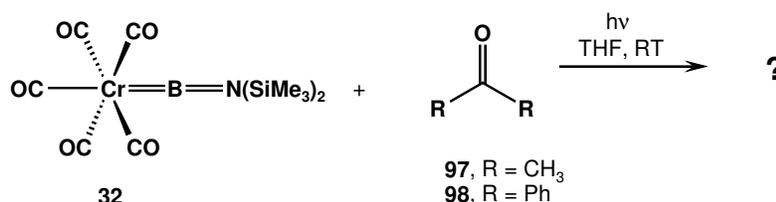
Analoge Reaktionsdurchführung mit dem den Phenylenspacer enthaltenden Bisboriren **86**, führt ebenfalls zu keiner neuen borhaltigen Spezies, da nur die Eduktsignale von **86** und 9-BBN detektiert werden.

## 2.8. Untersuchungen der Reaktivität von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ gegenüber C-E-Mehrfachbindungssystemen (E = O, N)

Der terminale Alkylborylenkomplex **50** und der kationische Aminoborylenkomplex **43** reagieren mit C=E-Doppelbindungssystemen (E = O, N) unter [2+2]-Cycloaddition bzw. einer Insertionsreaktion.<sup>[48,50]</sup> Daher wird die Reaktivität des terminalen Aminoborylenkomplexes **32** mit C=E-Mehrfachbindungssystemen (E = O, N) untersucht.

### 2.8.1. Photolyse von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**: M = Cr; **33**: M = Mo) mit Aceton (**97**)

Die Photolyse von einer hellgelben Lösung von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in THF führt in Gegenwart von einem Äquivalent Aceton (**97**) zu einer Schwarzfärbung der Reaktionsmischung (**Abb. 64**).



**Abb. 64:** Photolyse von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in Gegenwart von Ketonen.

Eine Reaktionskontrolle durch <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie zeigt drei neue Signale bei  $\delta = 35.3$ , 28.2 und 23.2, die im Vergleich zum Eduktsignal [ $\delta = 92.3$  (**32**) bzw.  $\delta = 89.7$  (**33**)] hochfeldverschoben sind. Nach Aufarbeitung wird ein roter öliger Rückstand erhalten, deren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung viele Signale im charakteristischen Bereich der Trimethylsilylprotonen ( $\delta = 0.50-0.00$ ) und der Methylprotonen ( $\delta = 1.89, 1.87$  und  $1.43$ ) zeigt, die nicht zugeordnet werden können.

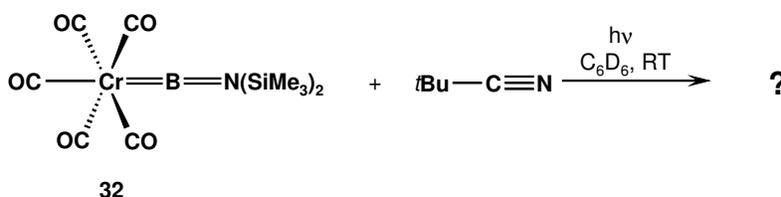
### 2.8.2. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit Benzophenon (**98**)

Die analoge Reaktion in Gegenwart von Benzophenon (**98**) führt zu einer Schwarzfärbung der Reaktionsmischung. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist ein breites Signal einer neuen borhaltigen Verbindung bei  $\delta = 22.4$  detektierbar. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind viele Signale im

Trimethylsilylbereich sowie im aromatischen Bereich beobachtbar, die keine Zuordnung ermöglichen. Ein charakteristisches Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 211.6$  im Falle der Reaktionsdurchführung mit dem Chromborylenkomplex **32**, zeigt die Entstehung von Chromhexacarbonyl an, was neben dem neuen  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei  $\delta = 22.4$  ein Beleg für eine erfolgte Borylenabspaltung ist. Eine Kristallisation aus Hexanlösungen bei verschiedenen Temperaturen für eine Röntgenstrukturanalyse gelingt nicht.

### 2.8.3. Photolyse von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**32**) mit *tert*-Butylcyanid

In einer Lösung von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) in Hexan ist in Gegenwart von *tert*-Butylcyanid bei RT keine Umsetzung beobachtet worden.<sup>[82]</sup> Bei der Photolyse von  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) in  $[\text{D}_6]$ -Benzol mit einem Äquivalent *tert*-Butylcyanid wird eine Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet (**Abb. 65**).



**Abb. 65:** Photolyse der Borylenkomplexe **32** mit *tert*-Butylcyanid.

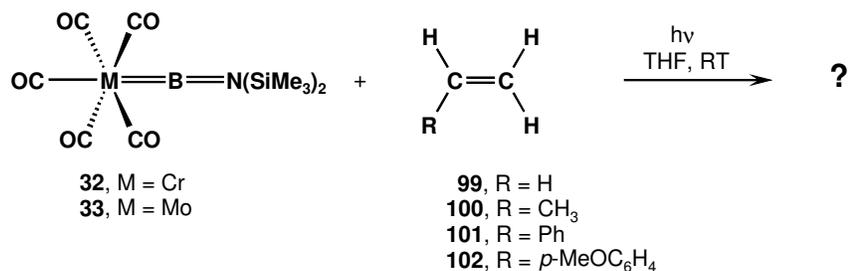
Nach 20 h ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein breites, hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 32.4$  detektierbar. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale im erwarteten Bereich für die *t*Butylgruppe sowie den Trimethylsilylgruppen, deren genaue Zuordnung somit nicht möglich ist. Daher kann keine Aussage zur möglichen Konstitution des erhaltenen Produktes bzw. der erhaltenen Produkte gemacht werden.

## 2.9. Untersuchungen der Reaktivität von $[(\text{OC})_5\text{M}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ gegenüber C=C-Doppelbindungssystemen

Da die Borylenkomplexe **32** und **33** mit verschiedenen Alkinen unter formaler [2+1]-Cycloaddition reagieren, wird die Reaktivität von **32** und **33** gegenüber Alkenen untersucht.

### 2.9.1. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit Ethen (**99**)

In eine gelbe Lösung von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in  $[D_8]$ -THF wird ein Überschuss Ethen (**99**) einkondensiert (**Abb. 66**). Nach 16 Stunden Photolyse bei RT zeigt eine Reaktionskontrolle durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie neben dem Signal von **32** ( $\delta = 92.3$ ), ein hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 47.7$ , im ungefähren Intensitätsverhältnis zu **32** von 1:1.



**Abb. 66:** Photolyse von den Borylenkomplexen **32** und **33** mit Alkenen.

Die weitere Photolyse der Reaktionsmischung führt auch nach wiederholter Zugabe von **99** zu keiner weiteren Produktbildung. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind neben den beiden Singulets der Edukte (**99** bei  $\delta = 5.36$  und **32** bei  $\delta = 0.46$ ), ein breites Singulett bei  $\delta = 4.10$  und fünf Singulets bei  $\delta = 0.44, 0.36, 0.25, 0.22$  und  $0.21$  detektierbar. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Das  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $\delta = 47.7$  deutet auf ein bei der Reaktion entstandenes Insertionsprodukt des Borylenliganden in die vinyliche C–H-Bindung hin, da die chemische Verschiebung in Übereinstimmung mit dem Vinylaminoboran **95** ( $\delta = 48.5$ ) steht, bei dem das aminosubstituierte Boratom benachbart zu einer C=C-Doppelbindung ist und ein Wasserstoffatom gebunden ist.

### 2.9.2. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit Propen (**100**)

Analog zu 2.9.1 wird **32** in Gegenwart eines Überschusses Propen (**100**) acht Stunden bestrahlt (**Abb. 66**). Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei  $\delta = 46.2$  und  $\delta = 32.4$ . Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind für die Protonen im Bereich des vinylich gebundenen Methylsubstituenten mehrere breite Signale zwischen  $\delta = 1.90$ – $1.60$  sowie im Bereich der Protonen des Trimethylsilylsubstituenten zwischen  $\delta = 0.40$ – $0.00$  sichtbar. Eine Reinigung des erhaltenen Produktgemisches durch Umkristallisation aus Hexan gelingt nicht.

### 2.9.3. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit Styrol (**101**)

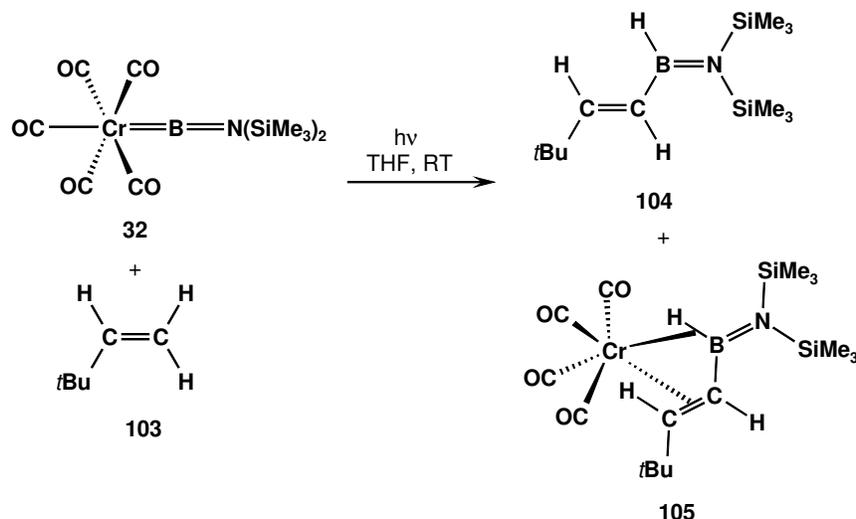
Die Bestrahlung einer Lösung von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in THF mit einem Äquivalent Styrol (**101**) führt zu einer Rotfärbung der Reaktionsmischung (**Abb. 66**). Nach acht Stunden Photolyse ist das  $^{11}B$ -NMR-Signal von **32** fast nicht mehr zu beobachten und ein hochfeldverschobenes, breites Signal ist bei  $\delta = 47.2$  detektierbar. Trotz weiterer Bestrahlung bzw. weiterer Zugabe von Styrol erfolgt keine vollständige Umsetzung zu dem Produkt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind neben dem Singulett von **32** ( $\delta = 0.13$ ), zwei weitere bei 0.31 und 0.22 im Verhältnis 3:2 beobachtbar. Ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.32$  ( $^3J_{H,H} = 14.2$  und 3.7 Hz) das im Vergleich zu den beiden Signalen der terminalen Protonen vom Edukt **101** ( $\delta = 5.60$  und  $\delta = 5.05$ ) tieffeldverschoben ist, deutet auf eine erfolgte Insertion des Aminoborylenliganden in die vinylische C–H-Bindung hin. Damit im Einklang steht das zu beobachtende Integrationsverhältnis des Signals bei  $\delta = 6.32$  zu dem Signal der Trimethylsilylgruppe (bei  $\delta = 0.31$ ) mit 1:18. Im Bereich von  $\delta = 6.00$ – 4.00 werden mehrere Multipletts detektiert, deren Signale von Nebenprodukten stammen und nicht zugeordnet werden können. Versuche zur Kristallisation des Produktes aus Hexan und Hexan-THF-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen gelingen auch nach zwölf Monaten nicht.

### 2.9.4. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit *para*-Methoxystyrol (**102**)

Durch den Methoxysubstituenten in *para*-Position des Styrolerivates soll einerseits der die Reaktionskontrolle im  $^1H$ -NMR-Spektrum vereinfachen werden, sowie eine einfachere Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich des Produktes erreicht werden. Im Verlauf der Photolyse von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**, M = Cr; **33**, M = Mo) mit einer äquimolaren Menge **102** in THF wird bei einer Reaktionskontrolle durch  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie ein im Vergleich zur Resonanz von **32** bzw. **33** hochfeldverschobenes Signal bei  $\delta = 45.0$  beobachtet. Nach 30 h Bestrahlung ist die Umsetzung nahezu vollständig und im  $^1H$ -NMR-Spektrum werden nach Aufarbeitung mehrere überlagernde Signale im Bereich der Trimethylsilylprotonen sowie im Bereich der Methoxyprotonen detektiert. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Auffällig sind jedoch stark hochfeldverschobene, breite Signale bei  $\delta = -7.54$ ,  $-10.25$  und  $\delta = -10.84$ , die Metallhydriden zugeordnet werden können und somit eine Aktivierung von Wasserstoffatomen bei dieser Reaktion belegen. Das erhaltene Produktgemisch kann nicht mit herkömmlichen Methoden (Umkristallisation, Säulenchromatographie) getrennt werden.

### 2.9.5. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 3,3-Dimethyl-1-buten (**103**)

Bei der Photolyse einer gelben Lösung von **32** in THF in Gegenwart eines Überschusses 3,3-Dimethyl-1-buten (**103**) wird eine Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet (**Abb. 67**).



**Abb. 67:** Formale Insertion des Aminoborylenliganden von **32** in eine vinyliche C–H-Bindung von **103**.

Eine Reaktionskontrolle mittels  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie nach vier Stunden Bestrahlung zeigt zwei neue Signale bei  $\delta = 46.7$  und bei  $\delta = 43.5$ , die im Vergleich zu dem von **32** ( $\delta = 92.1$ ) deutlich hochfeldverschoben sind. Nach 40 Stunden Photolyse ist **32** nahezu vollständig umgesetzt und die NMR-spektroskopische Untersuchung des nach der Aufarbeitung erhaltenen roten Öls weist auf das Vorliegen der beiden Verbindungen **104** und **105** im Verhältnis 3:1 hin. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **104** zeigt im olefinischen Bereich nur Signale für zwei Protonen, nämlich ein Dublett bei  $\delta = 6.64$  ( $^3J_{H,H} = 17.1$  Hz) und ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.23$  ( $^3J_{H,H} = 17.1$  und  $6.9$  Hz), die gegenüber den drei olefinischen Protonen von 3,3-Dimethyl-1-buten (**103**) ( $\delta = 5.83$  und  $\delta = 4.93$  ppm) leicht tieffeldverschoben sind. Das unerwartete Kopplungsmuster des  $\alpha$ -olefinischen Protons ( $\delta = 6.23$  ppm) erklärt sich in Übereinstimmung mit *trans*-Styryl(diisopropyl)aminoboran ( $^3J = 17.4$  Hz) durch eine  $^3J$ -Kopplung zu einem borgebundenen Proton, die zu dem Dublett von Dubletts führt.<sup>[83]</sup> Ein Signal für das borgebundene Proton kann im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei RT nicht beobachtet werden, jedoch zeigen Tieftemperatur-NMR-Experimente in  $[D_8]$ -Toluol bei  $-50$  °C ein breites Singulett bei  $\delta = 5.47$ .

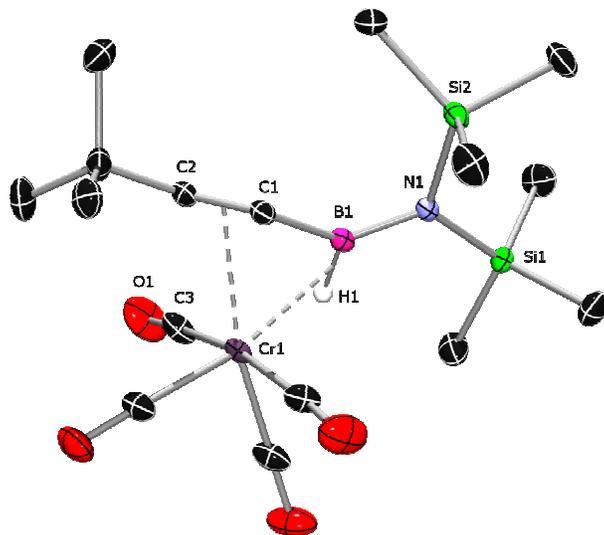
Im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **104** wird ein breites Singulett für das borgebundene Kohlenstoffatom bei  $\delta = 128.5$  detektiert. Die Signal der Trimethylsilylprotonen wird bei RT als ein Singulett bei  $\delta = 0.31$  ( $[D_8]$ -Toluol) beobachtet, und bei  $-62.3$  °C in zwei Signale bei

0.33 und 0.31 aufgespalten. Die Rotationsbarriere der B=N-Doppelbindung von **104**, das aufgrund der vorliegenden C=C–B=N-Einheit dem Butadien isoelektronisch ist, beträgt  $\Delta G^\ddagger = 46.1$  kJ/mol und ist damit erwartungsgemäß höher als in den Bisborirenen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **105** ist ein ähnliches Kopplungsmuster wie für **104** sichtbar, d.h. ein Dublett bei  $\delta = 4.91$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$  Hz) sowie ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 3.72$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$  Hz und 4.5 Hz), wobei die Signale gegenüber den Resonanzen für **104** etwas hochfeldverschoben sind. Interessanterweise zeigt das Dublett von Dubletts bei  $\delta = 3.72$  im HMBC-NMR-Experiment eine  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung zum Kohlenstoffatom eines CO-Liganden, was auf eine Koordination der C=C-Bindung an das Chromfragment hinweist. Auf der Grundlage der NMR-Daten kann **105** daher die Struktur  $[(\text{OC})_4\text{Cr}\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{CHC}=\text{CHBN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  zugewiesen werden (**Abb. 67**).

Weiterhin deutet ein breites Singulett bei  $\delta = -10.62$  (Halbwertsbreite 87.5 Hz) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf die Anwesenheit eines hydridischen Wasserstoffatoms hin und das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein schärferes Signal (Halbwertsbreite 17.5 Hz) für dieselbe Resonanz, was mit dem Vorliegen einer Cr–H–B-Brücke in Lösung übereinstimmt.

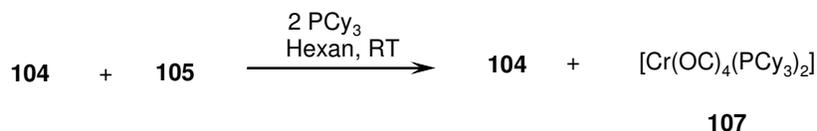
Wiederholte Kristallisation der Mischung aus Hexan bei  $-60$  °C und Entfernen von verbliebenem **32** liefert **105** in Form roter Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



**Abb. 68:** Molekülstruktur von **105** im Kristall. [Die Wasserstoffatome (ausgen. H1) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit].

Die Molekülstruktur (**Abb. 68**) von **105** bestätigt die Beschreibung als formalen Chrom(0)-Olefinkomplex mit einer schwachen Koordination der B–H-Bindung. Die N=B–C=C-Kette weicht mit einem Diederwinkel von 134.7 ° stark von der Planarität ab. Daraus gelangt die C=C-Bindung in eine Position, in der sie Elektronendichte mit dem Metall austauschen kann. Gleichzeitig befindet sich das Wasserstoffatom H1 am Borzentrum in *trans*-Stellung zu der Carbonylgruppe C3–O1. Die C1–C2-Bindungslänge von 1.3723(17) Å in **105** ist vergleichbar zu dem Wert des kationischen Olefinkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CHtert-Bu})]^+$  von Aldridge *et al.* (1.393(9) Å).<sup>[84]</sup> Der C1–B1-Abstand liegt mit 1.5482(18) Å im erwarteten Bereich für C–B-Einfachbindungen und wird nicht von der Bildung der Cr–H–B-Brücke beeinflusst. Somit stimmt dieser Abstand auch gut mit dem Wert überein, den Schmid *et al.* für den Vinylborankomplex  $[(\text{OC})_4\text{Fe}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CHBCH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\}]$  (**106**) berichteten, in dem das Boratom in die vom Metallzentrum abgewandte Richtung zeigt.<sup>[85]</sup> Die B1–N1-Bindung liegt mit 1.4034(16) Å ebenfalls im Bereich von B=N-Doppelbindungen (z.B. **106**, 1.416(14) Å). Die kleinen Cr1–B1-(2.2996(13) Å) und Cr1–H1-Abstände (1.764(15) Å) stützen zusammen mit den <sup>1</sup>H-NMR-Daten das Auftreten einer B–H- $\sigma$ -Bindung zu dem Metallzentrum. Die Struktur des H–B–C=C-Fragments erinnert insgesamt an einen verzerrten *cis*-Butadien-Liganden, wobei die B–C-Einheit jedoch nicht an der Bindung beteiligt zu sein scheint. Der Komplex **105** ist sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit kann jedoch unter Argon bei –30 °C monatelang ohne Zersetzung gelagert werden.

Das nichtkoordinierte Vinylboran **104** wird gemäß **Abb. 69** analysenrein aus der Mischung von **104** und **105** erhalten.

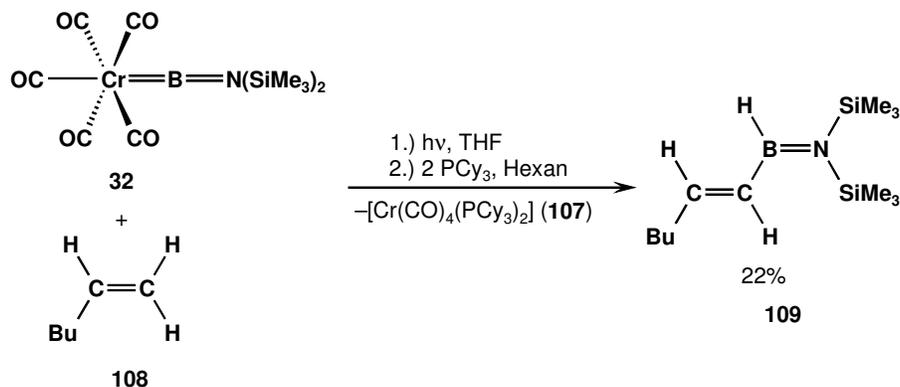


**Abb. 69:** Freisetzung des nichtkoordinierten Vinylborans **104** durch Zugabe von PCy<sub>3</sub>.

Die Zugabe von zwei Äquivalenten PCy<sub>3</sub> führt zur Freisetzung des Borans und Bildung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)_2]$  (**107**), das ein charakteristisches <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta = 69.4$  ppm zeigt.<sup>[86]</sup> Das Vinylboran **104** wird als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit durch Destillation isoliert, die unter Argon bei RT mehrere Monate unzersetzt gelagert werden kann.

### 2.9.6. Photolyse von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit 1-Hexen (**108**)

Unter analogen Bedingungen wie in 2.9.5 wird  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) mit 1-Hexen (**108**) umgesetzt, wobei man eine Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet (**Abb. 70**).



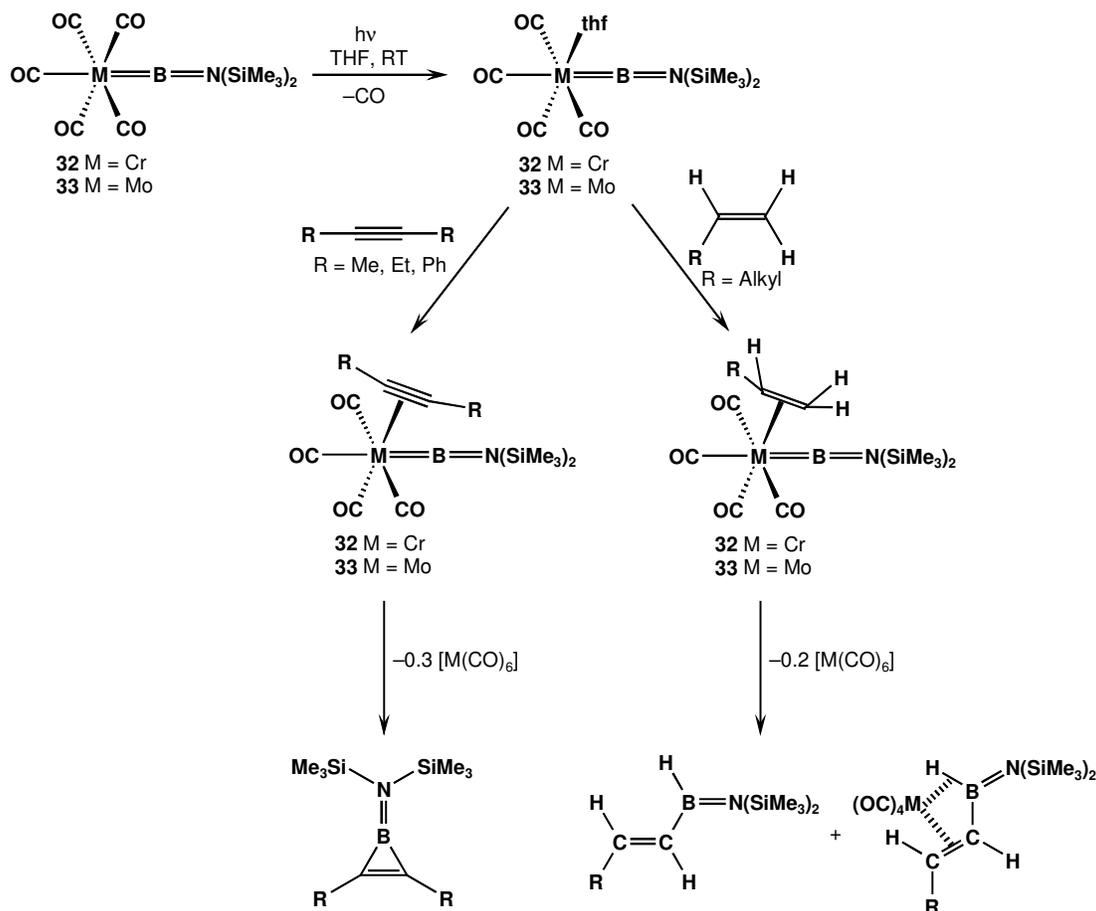
**Abb. 70:** Formale Insertion des Aminoborylenliganden von **32** in eine vinyllische C–H-Bindung von 1-Hexen (**108**).

Nach 40 Stunden Bestrahlung zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta = 45.0$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt erwartungsgemäß ein Dublett von Triplets bei  $\delta = 6.65$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz) und ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.31$  ( $^3J_{\text{H,H}} = 16.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz) im Integrationsverhältnis 1:1. Das Dublett von Triplets ist dem zum Boratom  $\beta$ -ständigen vinyllischen H-Atom zuzuordnen, das durch eine vicinale Kopplung zur Methylengruppe des Butylsubstituenten und zum  $\alpha$ -ständigen vinyllischen H-Atom das beobachtete Kopplungsmuster zeigt. Das borgebundene Wasserstoffatom ist durch ein  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 5.49$  als Dublett ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz) detektierbar, das durch die vicinale Kopplung zum  $\alpha$ -vinyllischen H-Atom erklärbar ist. Die Trimethylsilylprotonen werden als Singulett bei  $\delta = 0.28$  beobachtet, im zu einem der vinyllischen H-Atome erwarteten Integrationsverhältnis von 18:1. **109** wird durch Destillation (80 °C, 0.03 mbar) als analytisch reine, farblose Flüssigkeit in 22%iger Ausbeute erhalten. **109** ist eine luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung, die unter Argon bei RT mehrere Monate ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden kann.

### 2.9.7. Postulierter Reaktionsmechanismus der Borylenübertragung

Vermutlich wird der Borylenttransfer durch Abstraktion eines CO-Liganden von  $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**: M = Cr, **33**: M = Mo, **34**: M = W) eingeleitet. Die freie Koordinationsstelle wird von einem koordinierenden Solvensmolekül (THF, Benzol, Toluol)

besetzt oder im Falle einer Reaktionsdurchführung von nicht koordinierenden Lösungsmitteln (z. B. Hexan) direkt vom Alken oder Alkin besetzt (**Abb. 71**).



**Abb. 71:** Reaktionsmechanismus der Borylenübertragung in THF.

Nach der Koordination des Substrates an das Metallzentrum, die prinzipiell in *trans*- oder wie in **Abb. 71** in *cis*-Stellung erfolgen kann, wird der Borylenligand übertragen. Die Annahme eines assoziativen Reaktionsmechanismus steht in Übereinstimmung mit dem bisherigen Ergebnissen des intermetallischen Borylentransfers.<sup>[46]</sup>

Die bisherigen Befunde deuten auf diesen Reaktionsmechanismus hin, da bei der Borylentferreaktion von **32** in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen in THF im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei hochfeldverschobene Multiplettsignale ( $\delta = 2.63$  und  $\delta = 0.78$ ) von einem koordinierenden THF Molekül detektiert wurden. In Übereinstimmung mit der angenommenen Koordination des Lösungsmittels steht die Farbänderung bei der Photolyse. Der Borylenkomplex **32** in THF gelöst, hat eine blass gelbe Farbe, unmittelbar nach etwa 15 Minuten Photolyse färbt sich die Reaktionsmischung rot, unabhängig davon ob ein Alken, Alkin oder kein anderes Substrat vorhanden ist.

Die Boryltransferreaktion in Benzol oder Toluol führt bei Bestrahlung in Gegenwart von Alkinen zu einer intensiven Schwarzfärbung. Die bei diesen Reaktionsbedingungen mögliche mehrfache CO-Abstraktion ist durch die Isolierung der entsprechenden Arenkomplexe z. B.  $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3]$  eindeutig belegt.

Eine Zwischenstufe bei der ein Alken oder Alkin am Metallzentrum koordiniert, konnte bisher nicht isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden.



### 3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gruppe 6 Aminoborylenkomplexe zum Borylenttransfer auf Alkine verwendet. Die Bor-Übergangsmetallmehrfachbindung wird gespalten, und die Boryleneinheit (BR) auf die C≡C-Dreifachbindung übertragen (Abb. 72).

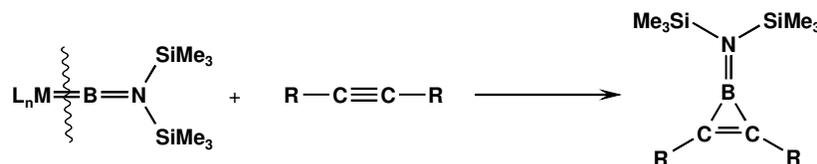


Abb. 72: Schematische Borylenübertragung.

Diese formale [2+1]-Cycloaddition macht Borirene (Boracyclopropene) in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Abb. 73). In früheren Arbeiten ist die Borirensynthese entweder auf geringe Ausbeuten oder auf wenige Beispiele mit schwer zugänglichen Edukten beschränkt. Die entwickelte Methode des Borylentranfers, macht die nach Hückel kleinsten, aromatischen Systeme im Sinne einer „Eintopfreaktion“ darstellbar. Die Verbindungen konnten vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden. Die photophysikalischen Eigenschaften der Borirene wurden mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht, mit dem Ergebnis, dass diese im nicht sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren, im Falle von Verbindung **64** zeigt sich jedoch ein Absorptionsmaximum, das eindeutig auf das  $\pi$ -System des dreigliedrigen Ringes zurückzuführen ist. TD-DFT-Rechnungen von Dr. I. Fernandez zeigen deutlich die Lokalisierung vom HOMO und LUMO am Borirenring von **64**.

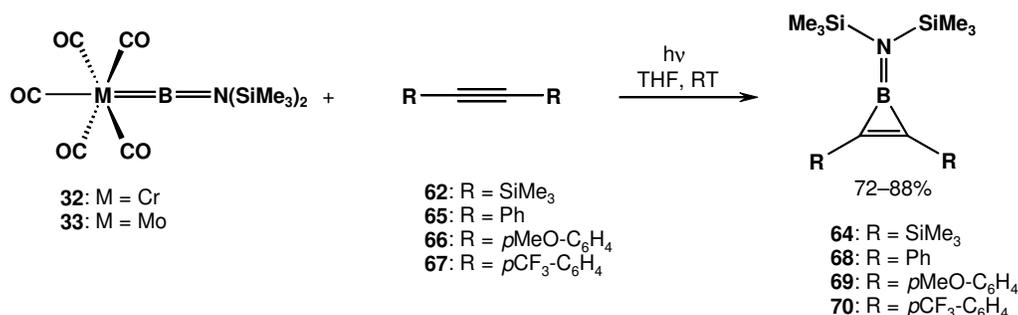


Abb. 73: Borylenttransfer auf Alkine.

Die allgemeine Anwendbarkeit des Borylentranfers konnte durch eine doppelte Borylenübertragung auf Diine belegt werden. Es konnte gezeigt werden, dass zwei Aminoboryleneinheiten stöchiometrisch auf ein Substrat übertragen werden (Abb. 74). Auf diese Weise konnten erstmalig Bisborirene spektroskopisch und strukturell charakterisiert

werden. Die Röntgenstrukturanalysen der Bisborirene **82** (Abb. 74) und **86** (Abb. 75) haben ergeben, dass aufgrund der sperrigen Bis(trimethylsilyl)aminosubstituenten eine starke Verdrillung der beiden Boracyclopropeneinheiten zueinander vorliegt. Im Falle von **82** sind beide Ebenen der dreigliedrigen Ringsysteme nahezu senkrecht zueinander angeordnet.

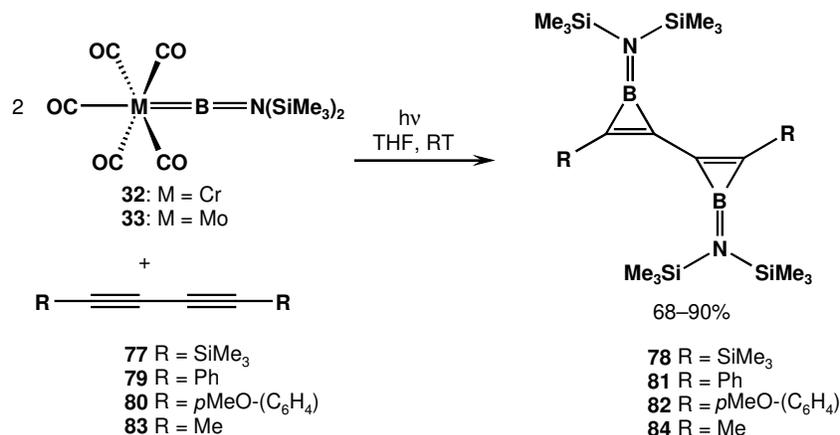


Abb. 74: Synthese von Bisborirenen.

Neben den 1,3-Dienen konnten die Borylenliganden auch auf Diene übertragen werden, die in zentraler Position mit einem Spacer substituiert sind (Abb. 75).

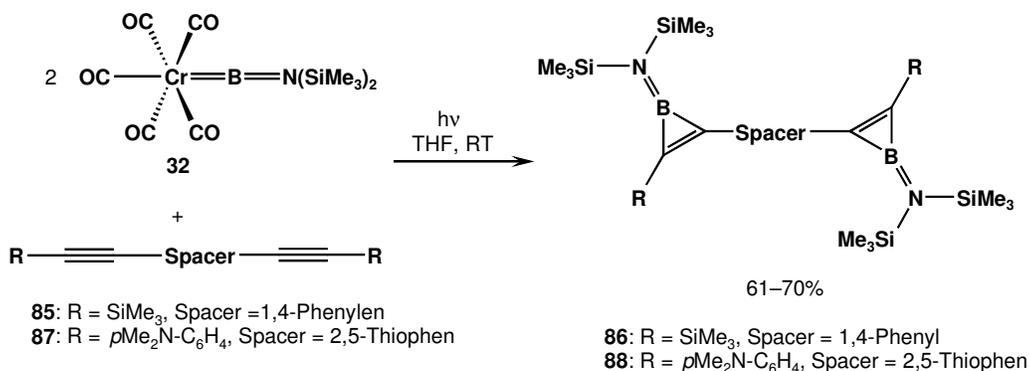


Abb. 75: Borylenttransfer auf Spacer substituierte Diene.

Die gemessenen Absorptionsmaxima der Bisborirene sind nahezu identisch mit denen der Borirene, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Borireneinheiten nicht coplanar, sondern verdrillt zueinander angeordnet sind, wodurch keine Delokalisierung des  $\pi$ -Systems erreicht werden kann. Vermutlich könnte durch eine Variation der Substituenten eine Koplanarität der Boracyclopropeneinheiten erreicht werden.

Die in guten Ausbeuten synthetisierten Borirene konnten wiederum für deren Reaktivitätsuntersuchungen eingesetzt werden. So wurde versucht, die dem Cyclopropenylkation isoelektronischen Borirene, als  $\eta^3$ -Komplexliganden einzusetzen.

Bei der Reaktion des Borirens **58e** mit dem koordinativ ungesättigten Metallkomplex  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**91**) konnte kein spektroskopischer Anhaltspunkt für eine Koordination von **58e** am Rhodiumzentrum gefunden werden. Auch bei der Reaktion von **58e** mit dem Tripeldeckersandwichkomplex **89**  $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  der das koordinativ ungesättigte Ni-Cyclopentadienylkation abspaltet, erfolgte keine Reaktion zur  $\eta^3$ -Komplexverbindung. Desweiteren wurde versucht, die Aminfunktion der Borirene mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{PCl}_3$  zu den entsprechenden Chlorborirenen zu substituieren, was aber nicht gelungen ist. Interessanterweise war es möglich, das Boriren **58e** zu hydroborieren. In Gegenwart von 9-BBN erfolgte eine selektive B–C-Bindungsspaltung von **58e**, unter Bildung einer B–H-Bindung (Abb. 76).

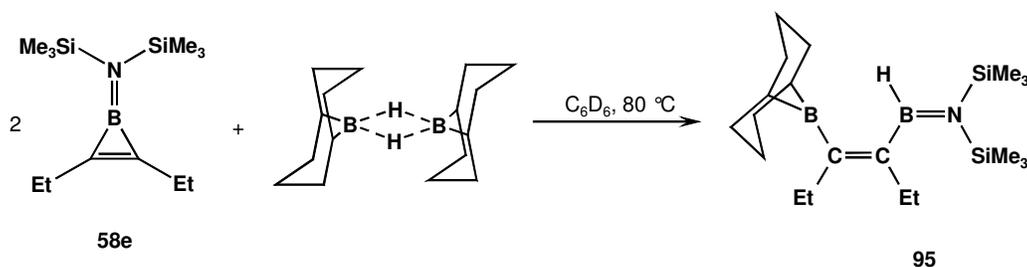


Abb 76: Hydroborierung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (**58e**).

Durch eine Quarternisierung des von drei C-Atomen umgebenen Boratoms, durch Methyllithium, wurde die kristalline Verbindung **96** erhalten, die die *cis*-Konformation der beiden Borylsubstituenten an der C=C-Doppelbindung bestätigt (Abb.77).

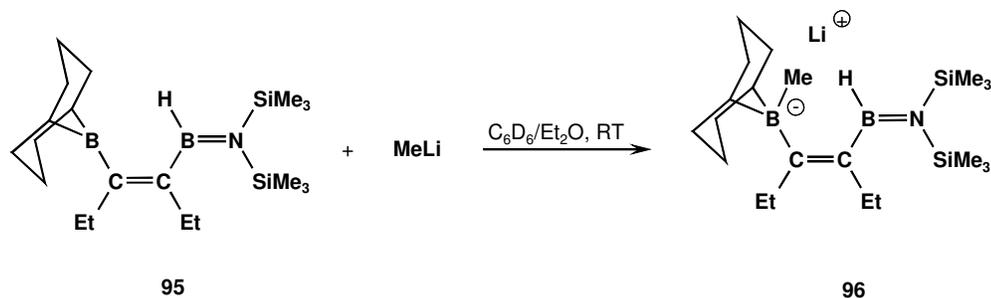


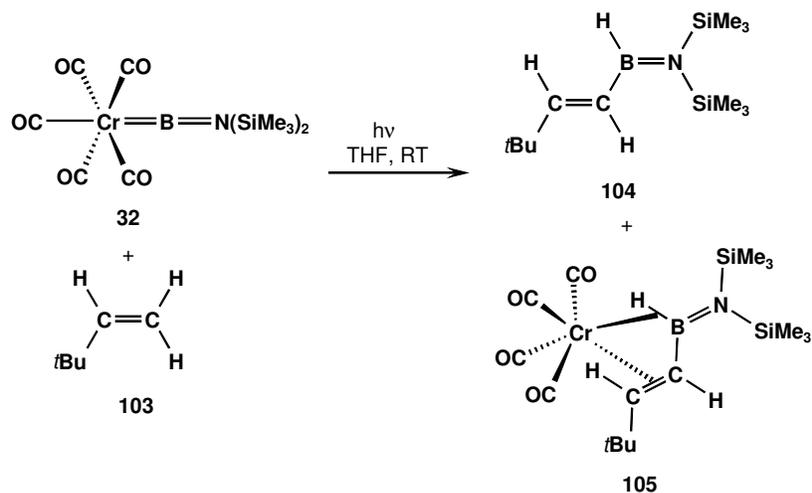
Abb. 77: Umsetzung von **95** zur entsprechenden Boratverbindung **96**.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit sind die Reaktivitätsstudien der Borylenkomplexe **32** und **33**, gegenüber C=O-Doppelbindungen sowie C–N-Mehrfachbindungen. Es wurden durch die photochemischen Umsetzungen von **32** bzw. **33** mit Aceton, Benzophenon und *tert*-Butylcyanid, andere borhaltige Verbindungen erhalten, deren Konstitution aber nicht geklärt werden konnte.

Die Reaktivitätsuntersuchungen von **32** und **33** gegenüber Alkenen, hat ergeben, dass eine formale Insertion des Borylenliganden in eine olefinische C–H-Bindung stattfindet. C–H-

Aktivierungen durch Borylene wurden vorher nur in der Matrix beobachtet oder postuliert, ohne die erhaltenen Reaktionsprodukte zu charakterisieren.

Durch die photochemische Umsetzung von **32** mit 3,3-Dimethyl-1-buten sind die Verbindungen **104** und **105** zugänglich (**Abb. 78**). Das Vinylaminoboran **104** wurde als farblose Flüssigkeit in 31% Ausbeute erhalten, und das Tieftemperatur  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte deutlich ein Signal des borgebundenen H-Atoms bei  $\delta = 5.47$ . Die Struktur des Olefinkomplexes **105** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden und in Übereinstimmung mit der NMR-Spektroskopie, lassen sich die Bindungsverhältnisse der B–H-Bindung als  $\sigma$ -Koordination zum Chromzentrum erklären.



**Abb. 78:** Formale Insertion des Borylenliganden in die olefinische C–H-Bindung von **103**.

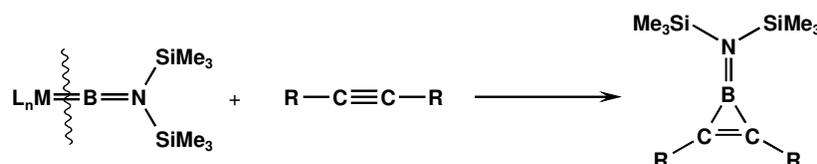
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Boryltransfer als neue Methode zur Funktionalisierung organischer, ungesättigter Verbindungen geeignet ist, bei der vermutlich zunächst ein CO-Ligand der Borylenkomplexe **32** und **33** abgespalten wird, worauf eine Koordination der ungesättigten Verbindung am Metallzentrum mit anschließender Borylübertragung erfolgt.





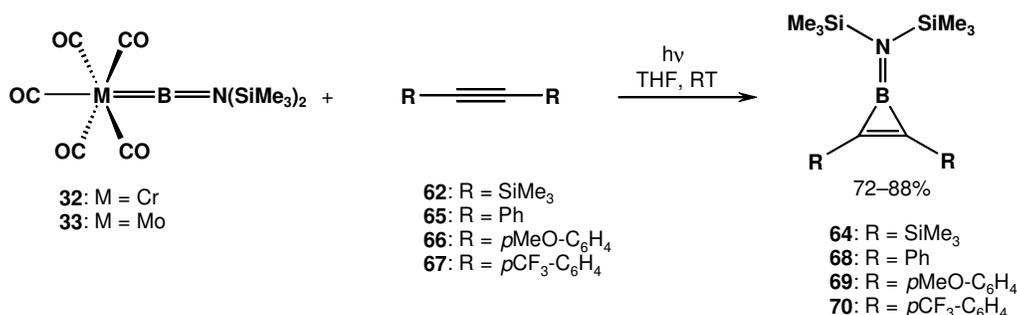
## 4. Summary

In this thesis group 6 aminoborylene complexes were used as borylene sources in presence of main group element multiple bond systems. The reactivity of the complexes **32** and **33** with several alkynes was studied extensively. In **Fig. 79** the formal [2+1]-cycloaddition is outlined, the transition metal–boron multiple bond is cleaved, and the borylene moiety (BR) transferred to the C≡C-triple bond.



**Fig. 79:** Generalised borylene transfer.

The borylene transfer allows access to borirenes (boracyclopropenes) by a high yielding, straightforward route (**Fig. 80**). Earlier reported preparations of borirenes were low yielding or restricted in scope. The obtained compounds, which are aromatic and isoelectronic to the cyclopropenylium cation, were completely spectroscopically characterized and a few of their structures could be determined by X-Ray diffraction. Their photophysical properties were investigated by UV/Vis absorption, and their maximum absorption was found in the non-visible region. In the case of **64**, their UV/Vis absorption was proven to be due to the three membered ring. This was confirmed by TD-DFT-calculations from Dr. I. Fernandez, which showed the localization of the HOMO and LUMO at the borirene ring from **64**.



**Fig. 80:** Borylene transfer to alkynes.

The versatility of the synthetic method was proved by borylene transfer to diynes, ultimately resulting in two aminoborylene moieties being transferred stoichiometrically to one substrate (**Fig. 81**). The bisborirenes were obtained in good yields and were completely spectroscopically characterised and their structures were determined by X-Ray structure

analysis. The X-Ray structure of **82** (Fig. 81) and **86** (Fig. 82) showed that the two boracyclopropene units were strongly non-co-planar. In case of **82** the planes of the three-membered rings were nearly perpendicular to each other.

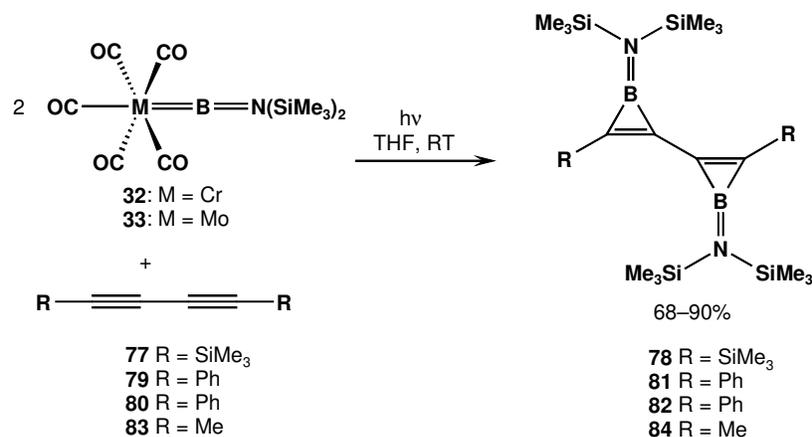


Fig. 81: Synthesis of bisborirenes with adjacent boracyclopropene units.

In addition to the diynes with adjacent  $\text{C} \equiv \text{C}$ -triple bonds, a different type of substrate was employed, in which two alkyne functionalities are separated by a conjugated spacer. The bisborirenes **86** and **88** were isolated in good yields under analogous reaction conditions.

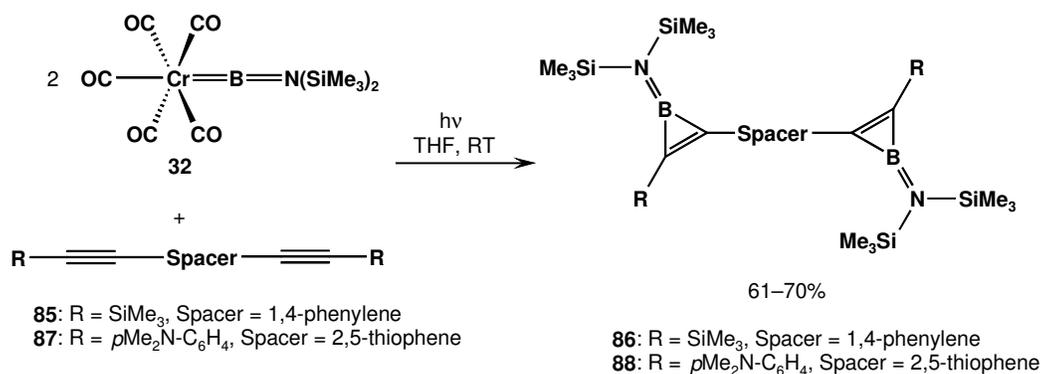


Fig. 82: Borylene transfer to spacer-conjugated diynes.

The absorption maxima of the bisborirenes are nearly identical to those of the borirenes, due to their boracyclopropene units which were strongly distorted with respect to each other and not coplanar, thus there is no effective delocalization of the  $\pi$ -system. Perhaps a variation of the substitution pattern would result in a coplanar coordinate molecule.

The borirenes were also used for reactivity studies. Coordination of the borirenes to transition metal centers, as  $\eta^3$ -ligands was also attempted. During the reaction of (**58e**) with the coordinatively unsaturated compound  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**91**) no coordination of the borirene **58e**

was indicated by NMR spectroscopy. In case of **58e** in presence of the Ni triple decker complex **89**  $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$ , which is a source for the highly reactive Ni-cyclopentadienyl cation, no reaction to the corresponding  $\eta^3$ -complex was observed.

In order to cleave the B–N bond of the borirenes, the reactivity of **64** and **58e** was studied towards HCl,  $\text{BCl}_3$  or  $\text{PCl}_3$  none of which resulted in a compound in which the boracyclopropene unit has formed a boron–chlorine bond. Interestingly it was possible to hydroborate the borirene **58e** (Fig. 83). In presence of 9-BBN one B–C bond is cleaved from **58e**, with the formation of a B–H bond.

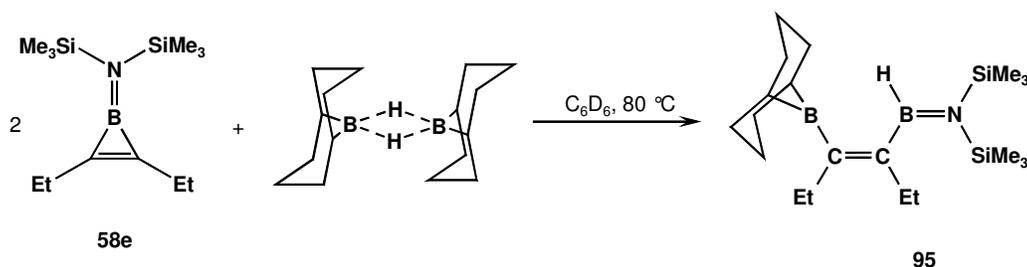


Fig. 83: Hydroboration of 1-[bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylborirene (**58e**).

The bisborylated olefin **95** was isolated as a liquid, addition of methyllithium formed a crystalline solid which made X-Ray structural analysis possible. The structural analysis of **96** confirmed the *cis*-conformation of the boryl-substituents at the double bond (Fig. 84).

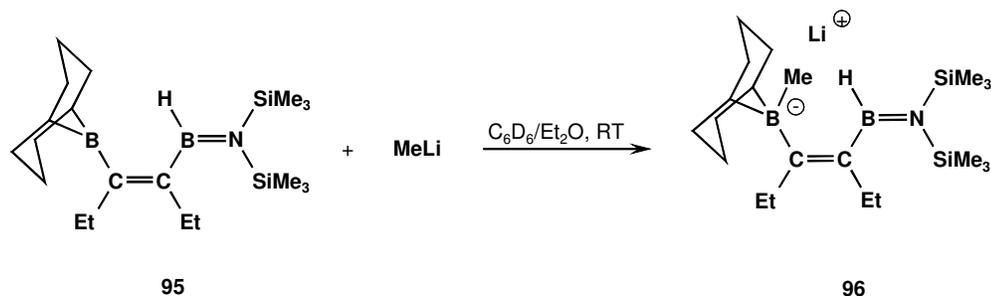


Fig. 84: Addition of methyllithium to **95**.

Further reactivity studies of the aminoborylene complexes **32** and **33** were made with C=O double bonds and C–N multiple bonds. By photochemical activation of **32** and **33** with acetone, benzophenone and *t*butylcyanide, other boron containing compounds were obtained, but their constitution could not be determined.

In contrast to the addition of the borylene moiety to alkynes, the investigation of the reactivity profile of **32** with olefins uncovered a formal insertion of the borylene ligand into the vinylic C–H bond. C–H activations by borylenes have been previously observed in a matrix or postulated without the characterization of the reaction products.

The irradiation of **32** with 3,3-dimethyl-1-butene led to the compounds **104** and **105** (Fig. 85). The vinylaminoborane **104** was isolated as a colorless liquid in 31% yield, and its low temperature  $^1\text{H-NMR}$ -spectra showed clearly the boron bound proton at  $\delta = 5.47$ . The structure of the olefin complex **105** was determined by X-Ray diffraction and is in agreement with the NMR-spectroscopical examination, the B–H bond is  $\sigma$ -coordinated to the chromium center resulting in a three-center-two-electron bonding situation.

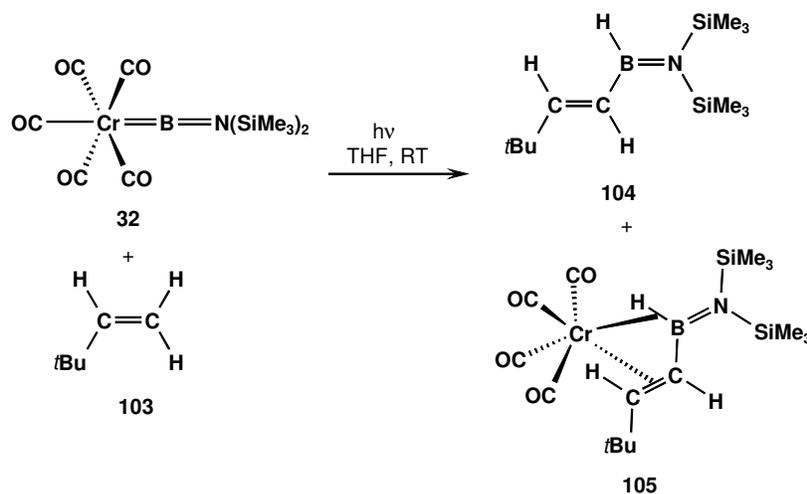


Fig. 85: Formal insertion of the borylene ligand into an olefinic C–H bond of **103**.

In summary it could be shown that the borylene transfer is a new method for the functionalisation of unsaturated organic compounds. The reaction is presumably initiated by an abstraction of one CO ligand of **32** or **33**, resulting in coordination of the unsaturated organic compound with subsequent borylene transfer.





## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeines

#### 5.1.1. Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden fast alle Reaktionen unter inerter Argonatmosphäre und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt.

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe von Oriol, mit IR-Filter und einem Strahlungsspektrum von 210-600 nm in Quarzglasgefäßen durchgeführt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden auf Bruker Avance 500 und Avance 200-Spektrometern durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde  $C_6D_6$  benutzt, sofern kein anderes aufgeführt ist. Spektren von vollständig charakterisierten Verbindungen wurden mit dem Avance 500-Spektrometer ( $^1H$ : 500 MHz,  $^{13}C$ : 125 MHz,  $^{11}B$ : 161 MHz) gemessen. Routinemessungen wurden mit einem Avance 200-Spektrometer gemacht ( $^1H$ : 200 MHz,  $^{11}B$ : 64 MHz,  $^{31}P$ : 81 MHz). Die Messtemperatur betrug je nach Gerät zwischen 293 und 300 K. Die Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm beziehen sich auf TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ),  $BF_3 \cdot OEt_2$  ( $^{11}B$ ) und 85 %  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ).

Die IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vektor 22 FT-IR-Spektrometer angefertigt. Die Proben wurden in THF in einer Küvette mit NaCl-Fenstern gemessen.

Die Massenspektren wurden an folgendem Gerät aufgenommen: Finnigan MAT-8200 (pos. Elektronen-Ionisation, 70 eV). Die Masseangaben beziehen sich jeweils auf die Isotope größter relativer Häufigkeit und die Massenpeaks zeigen das korrekte Isotopenmuster.

#### 5.1.2. Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:

$[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$  ( $M = Cr$ ,<sup>[39]</sup>  $Mo$ <sup>[40]</sup>),  $[Ni_2(\eta^5-C_5H_5)_3][BF_4]$ ,<sup>[75]</sup>  $[RhCl(PiPr_3)_2]$ ,<sup>[76]</sup>  $C_6H_4(CO)_2$ ,<sup>[87]</sup>  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(Ph)_2]$ ,<sup>[88]</sup>  $(CH_3)_3CB \equiv NC(CH_3)_3$ .<sup>[58]</sup> Das literaturbekannte 1-Bis[trimethylsilyl(amino)]-2,3-diethylboriren (**58e**) wurde durch eine verbesserte

Synthesemethode wie in Kapitel 5.2.5 beschrieben, dargestellt.<sup>[54]</sup> Folgende Verbindungen wurden von Herrn Prof. Dr. T. B. Marder (University of Durham) zur Verfügung gestellt:

Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-ethin, Bis(4-trifluormethylphenyl)-1,2-ethin, 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminphenylethinyl)thiophen, 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiin. Andere Verbindungen wurden käuflich erworben, und im Falle von bei RT flüssigen Verbindungen, wurden sie vor ihrer Verwendung entgast.

## 5.2. Darstellung von Borirenen

### 5.2.1. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64)

Eine gelbe Lösung von 500 mg (1.38 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 295 mg (1.73 mmol) Bis(trimethylsilyl)ethin (**62**) in 15 mL THF wird 4.5 Stunden bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und der dunkle, ölige Rückstand mit Hexan extrahiert (2 x 10 mL). Die Suspension wird zentrifugiert und die Lösung abdekantiert. Die Hexanlösung wird über Nacht bei -60 °C gelagert, es werden gelbe, verunreinigte Kristalle erhalten (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Einengen des Filtrates liefert eine 2. Fraktion reiner Kristalle. Ausbeute: 385 mg (82%).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.32 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 0.30 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 199.0 (bs, =C-SiMe<sub>3</sub>), 3.8 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.7 (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 33.2 (bs). EI-MS *m/z* = 341 (M<sup>+</sup>), 268 (M-SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>). Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>4</sub>BN: C 49.22, H 10.62, N 4.10; gef.: C 48.24, H 10.30, N 3.85.

### 5.2.2. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diphenylboriren (68)

400 mg (1.10 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 196 mg (1.10 mmol) Diphenylethin (**65**) werden in 10 mL Hexan gelöst. Die hellgelbe Lösung wird 4 Stunden bei RT bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert und die Hexanlösung abdekantiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im bei RT im HV entfernt und es wird ein braunes Öl erhalten. Durch Kurzwegdestillation bei 80 °C (0.02 mbar) wird ein dunkelgelbes Öl isoliert. Ausbeute: 338 mg (88%).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.60 (m, 4H, Ph), 7.14 (m, 4H, Ph), 7.06 (m, 2H, Ph), 0.36 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 161.1 (bs, =C-Ph), 135.0 (s, Ph), 132.4 (s, Ph), 129.3 (s, Ph), 3.7 (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 24.8 (bs). EI-MS *m/z* = 349 (M<sup>+</sup>).

### 5.2.3. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-methoxyphenyl)boriren (69)

110 mg (0.30 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) und 72.2 mg (0.30 mmol) 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin (**66**) werden in 1 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird bei RT 5 Stunden bestrahlt und alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Das ölige, schwarze Rohprodukt wird mit 8 mL Hexan versetzt und danach zentrifugiert. Die Hexanlösung wird abdekantiert und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Hexanlösung wird filtriert und das Lösungsmittel bei RT im HV entfernt. Es wird ein gelbes Öl erhalten. Ausbeute: 90.0 mg (72%).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.72$  (m, 4H, *CH-m* von  $C_6H_4-OCH_3$ ),  $6.77$  (m, 4H, *CH-o* von  $C_6H_4-OCH_3$ ),  $3.28$  (s, 6H,  $OCH_3$ ),  $0.42$  (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 160.2$  (s, *C-OCH<sub>3</sub>*),  $157.7$  (bs, *C Bor geb.*),  $130.9$  (s, *CH-m* von  $C_6H_4$ ),  $126.9$  (s, *C-i* von  $C_6H_4$ ),  $114.6$  (s, *CH-o* von  $C_6H_4$ ),  $54.8$  (s,  $OCH_3$ ),  $3.4$  (s,  $Si(CH_3)_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 24.8$  (s). EI-MS  $m/z = 409$  ( $M^+$ ). Elementaranalyse [%]: ber. für  $C_{22}H_{32}Si_2BNO_2$ : C 64.53, H 7.88, N 3.42; gef.: C 64.50, H 7.62, N 3.42.

### 5.2.4. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(4-trifluormethylphenyl)boriren (70)

125 mg (0.34 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  und 104 mg (0.33 mmol) Bis-(4-trifluormethylphenyl)-1,2-ethin (**67**) werden in 1 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird bei RT 4 Stunden bestrahlt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV bei RT entfernt. Das ölige, schwarze Rohprodukt wird mit 5 mL Hexan versetzt und danach zentrifugiert. Die Hexanlösung wird abdekantiert und über Nacht bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Hexanlösung wird filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 115 mg (72%).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.30$  (m, 4H, *CH-m* oder *CH-o* von  $C_6H_4$ ),  $7.24$  (m, 4H, *CH-m* oder *CH-o* of  $C_6H_4$ ),  $0.31$  (s, 18H,  $Si(CMe_3)_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 161.4$  (bs, *C Bor geb.*),  $137.6$  (s, *CH-m* von  $CF_3$ ),  $130.3$  (q,  $^2J_{C-F} = 32.7$  Hz, *C-CF<sub>3</sub>*),  $125.9$  (q,  $^3J_{C-F} = 3.9$  Hz, *CH-o* von  $CF_3$ ),  $124.8$  (q,  $^1J_{C-F} = 271$  Hz,  $CF_3$ ),  $3.1$  (s,  $Si(CH_3)_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 23.7$  (s). EI-MS  $m/z = 485$  ( $M^+$ ),  $98$  ( $B=N-SiMe_3^+$ ). Elementaranalyse [%]: ber. für  $C_{22}H_{26}Si_2BNF_6$ : C 54.43, H 5.40, N 2.89; gef.: C 54.32, H 5.45, N 2.83.

### 5.2.5. Synthese von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e)

400 mg (1.10 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) und 190 mg (2.31 mmol) Diphenylethin (**65**) werden in 20 mL Hexan gelöst. Die hellgelbe Lösung wird 4 Stunden bei RT bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert und die Hexanlösung abdekantiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im bei RT im HV entfernt und es wird ein braunes Öl erhalten. Durch Kurzwegdestillation bei 80 °C (0.02 mbar) wird eine farblose Flüssigkeit isoliert. Ausbeute: 195 mg (71%).

$^1H$ -NMR:  $\delta = 2.47$  (q,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 4H), 1.10 (t,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 6H), 0.30 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 26.6$  (bs).

### 5.2.6. Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran (**71**)

Eine Lösung von 50.0 mg (0.14 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in 1.5 mL eines Toluol/THF-Gemisches (10:1) wird in Gegenwart von 19.2 mg (0.14 mmol) *t*Butyl(*t*butylimino)boran (**71**) bei RT eine Stunde bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein schwarzes, öliges Rohprodukt erhalten.  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.50$  (s), 1.45 (s), 1.38 (s), 1.25 (s), 1.21 (s), 1.16 (s), 1.11 (s), 1.07 (s), 0.40 (s), 0.35 (s), 0.29 (s), 0.13 (s);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 92.1$  (s), 49.1 (bs), 41.0 (s), 38.9 (bs), 30.0 (s), 22.4 (s).

## 5.3. Versuche zur Darstellung von Benzoborirenen

### 5.3.1. Umsetzung von $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**) mit Phthaloylperoxid (**75**)

90.0 mg (0.55 mmol) Phthaloylperoxid (**75**) werden in 8 mL THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Die farblose Lösung wird 5 Minuten bei -78 °C bestrahlt und es werden 150 mg (0.41 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) in 7 mL THF zugetropft. Die gelbe Reaktionsmischung wird 2 Stunden bestrahlt, wobei sie sich auf RT erwärmt und eine Rotfärbung des Gemisches zu beobachten ist. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und ein braunes, zähflüssiges Öl erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben eine Vielzahl von Signalen, die nicht zugeordnet werden können.  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.59$  (m), 6.95 (s), 6.68 (s), 3.64 (bs), 2.70 (bs), 1.98 (bs), 1.47 (bs), 0.87 (bs), 0.35 (s), 0.27 (s), 0.20 (s), 0.09 (s)  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 25.3$  (bs), 20.2 (bs), 15.4 (bs), 0.6 (s).

### 5.3.2. Umsetzung von $[(OC)_5M=BN(SiMe_3)_2]$ (**32**: M = Cr; **33**: M = Mo) mit Diphenyltitanocen (**74**)

50.0 mg (0.14 mmol)  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**32**) und 46.1 mg (0.14 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(Ph)_2]$  (**74**) werden in 1 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird 8 Stunden im geschlossenen NMR-Röhrchen auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein schwarzes, öliges Rohprodukt erhalten.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  = 211.5 (s, CO), 118.3 (s, CH), 116.7 (s, CH), 115.9 (s, CH), 114.1 (s, CH), 92.4 (s, CH), 4.3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  = 37.3 (s), 32.1 (s), 25.2 (s).

20.0 mg (0.05 mmol)  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**33**) und 16.4 mg (0.05 mmol)  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(Ph)_2]$  (**74**) werden in 1 mL Hexan gelöst. Die Reaktionsmischung wird 8 Stunden im geschlossenen NMR-Röhrchen auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und es wird ein schwarzes, öliges Rohprodukt erhalten.

$^1H$ -NMR:  $\delta$  = 5.74 (s, Cp), 4.95 (s, Cp), 4.53 (s, Cp), 0.37 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.34 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.29 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.23 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.16 (s, SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  = 73.5 (s).

## 5.4. Darstellung von Bisborirenen

### 5.4.1. Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bisborirenen (**78**)

Eine blassgelbe Lösung von 160 mg (0.39 mmol)  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  (**33**) und 67.0 mg (0.34 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**77**) in THF (1 mL) wird 4 Stunden bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, und der braune Rückstand wird mit Hexan (2 × 3 mL) extrahiert. Einengen des hellbraunen Filtrats ergibt braunes, öliges **78** als Rohprodukt (>95% Reinheit laut NMR-Spektroskopie) in 95%iger Ausbeute. Sublimation bei 100° C, ( $2 \cdot 10^{-5}$  mbar) liefert die analysenreine Verbindung **78** in Form eines farblosen Feststoffs (20.1 mg, 11%).

$^1H$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol, 25° C):  $\delta$  = 0.29 (s, 36H, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.27 ppm (s, 18H, =C(SiMe<sub>3</sub>));  $^1H$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol, -90° C):  $\delta$  = 0.37 (s, 18H, =C(SiMe<sub>3</sub>)), 0.36 (s, 18H, NSiMe<sub>3</sub>), 0.33 (s, 18H, NSiMe<sub>3</sub>);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol, 25° C):  $\delta$  = 186.3 (s, =C-SiMe<sub>3</sub>), 156.1 (s, =C-C), 3.0 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.3 ppm (s, =C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $[D_8]$ Toluol, -90° C):  $\delta$  =

186.5 (s, =C-SiMe<sub>3</sub>), 154.8 (s, =C-C), 2.8 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.7 (s, N(SiCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.4 (s, =C-SiCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C): δ = 28.0 (s). EI-MS: m/z: 536 [M<sup>+</sup>].

#### 5.4.2. Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-diphenyl-2,2'-bisboriren (81)

Eine gelbe Lösung von 100 mg (0.25 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 25.0 mg (0.13 mmol) 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (**79**) in 1 mL THF wird bei RT 6 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand wird mit 6 mL Hexan versetzt. Die Suspension wird zentrifugiert und abdekantiert. Die Hexanlösung wird über Nacht bei -30 °C gelagert und der ausgefallene, schwarze Feststoff entfernt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und ein dunkelrotes Öl erhalten. Ausbeute: 63.7 mg (90%). Durch Kurzwegdestillation bei 155 °C im HV (2·10<sup>-5</sup> mbar) werden 20.5 mg des Öls in Elementaranalysenreinheit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.83 (m, 4H, CH-*o* von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (m, 6H, CH-*m* und CH-*p* von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.35 (s, 36H, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 132.8 (s, C-*i* von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.4 (s, CH-*m* oder CH-*o*), 129.1 (s, CH-*m* oder CH-*o*), 128.6 (s, CH-*p*), 3.2 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 24.0 (s). EI-MS m/z = 544 (M<sup>+</sup>). Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 61.75, H 8.51, N 5.14; gef.: C 61.43, H 8.70, N 4.50.

#### 5.4.3. Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-bis(4-methoxyphenyl)-2,2'-bisboriren (82)

100 mg (0.28 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) werden zu einer Lösung von 35.9 mg (0.14 mmol) 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiin (**80**) in 1 mL THF gegeben und die Reaktionsmischung wird bei RT 8 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das schwarze Rohprodukt wird mit 8 mL Hexan versetzt. Die Suspension wird zentrifugiert und ein schwarzer Feststoff entfernt. Die Hexanlösung wird bei -30 °C über Nacht gelagert und von einem ausgefallenen braunen Feststoff dekantiert. Die Hexanlösung wird 2 Wochen bei -30 °C gelagert und es werden 54.7 mg **82** (68 % Ausbeute) in Form gelber Kristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.81 (m, 4H, CH-*m* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), 6.63 (m, 4H, CH-*o* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 0.40 (s, 36H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 160.7 (s, C-OCH<sub>3</sub>), 149.4 (bs, C borgeb.), 142.3 (bs, C borgeb.), 132.2 (s, CH-*m* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125.6 (s, C-*i* von

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 114.5 (s, CH-*o* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 54.7 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.26 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 24.0 (s). EI-MS *m/z* = 604 (M<sup>+</sup>), 73 (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 59.59, H 8.33, N 4.63; gef.: C 59.73, H 8.41, N 4.38.

#### 5.4.4. Synthese von 1,1'-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3,3'-dimethyl-2,2'-bisboriren (84)

Eine gelbe Lösung von 40.0 mg (0.09 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Mo=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) und 3.84 mg (0.05 mmol) 1,4-Hexadiin (**83**) in 1 mL THF wird bei RT 6 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand wird mit 4 mL Hexan versetzt. Die Suspension wird zentrifugiert und die flüssige Phase abdekantiert. Die Hexanlösung wird über Nacht bei -30 °C gelagert und von einem ausgefallenen braunen Feststoff dekantiert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und ein dunkelrotes Öl erhalten. Ausbeute 14.1 mg (74%).

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.06 (s, 6H, Me), 0.29 (s, 36H, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = (C borgeb. nicht detektiert bei RT), 14.3 (s, CH<sub>3</sub>), 2.9 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 25.8. (s).

#### 5.4.5. Synthese von 1,4-Bis[1'-bis(trimethylsilyl)amino-2'-bis(trimethylsilyl)boriren]benzol (86)

Eine gelbe Lösung von 350 mg (0.96 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 131 mg (0.48 mmol) 1,4-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]benzol (**85**) in 15 mL THF wird bei RT 4 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der schwarze Rückstand wird mit 10 mL Hexan versetzt. Die Suspension wird mit Glasfaser filtriert. Das Filtrat wird bei -30 °C über Nacht gelagert und von einem ausgefallenen braunen Feststoff dekantiert. Die Hexanlösung wird bei -60 °C über Nacht gelagert und es werden 206 mg (70% Ausbeute) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.53 (s, 4H, von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 0.34 (s, 36H, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.27 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 184.0 (s, =C-SiMe<sub>3</sub>), 172.8 (s, =C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.4 (s, C-*i* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.5 (s, CH von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.3 (s, N-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.2 (s, =C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 29.1 (s). EI-MS *m/z* = 612 (M<sup>+</sup>), 98 (B=N-SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>) Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>Si<sub>6</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 54.87, H 9.54, N 4.57; gef.: C 54.89, H 9.62, N 4.07.

#### 5.4.6. Synthese von 2,5-Bis[1'-bis(trimethylsilyl)amino-2'-bis(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)boriren]thiophen (**88**)

Eine violette Lösung von 100 mg (0.28 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 51.0 mg (0.14 mmol) 2,5-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenylethynyl)thiophen (**87**) in 1 mL THF wird bei RT 6 Stunden bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das dunkelbraune Rohprodukt mit 6 mL Hexan versetzt. Die Suspension wird über Silicagel filtriert und es wird ein orangefarbenes Filtrat erhalten. Das LM wird im HV entfernt und es werden 60.2 mg (61% Ausbeute) eines gelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.99 (m, 4H, *H-m* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.64 (s, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S), 6.54 (m, 4H, *H-o* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.47 (s, 12H, N(Me)<sub>2</sub>), 0.46 (s, 36H, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 150.9 (s, C von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> geb. an NMe<sub>2</sub>), 137.8 (s, *Cq* von C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S), 131.9 (s, *CH-m* of C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.4 (s, CH, von C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S), 121.6 (s, *C-i* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 112.2 (s, *CH-o* von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 39.8 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 24.2 (s). EI-MS *m/z* = 713 (M<sup>+</sup>), 73 (SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S: C 60.65, H 8.20, N 7.86; gef.: C 60.17, H 8.03, N 7.43.

### 5.5. Untersuchungen zur Reaktivität der Borirene: Umsetzungen mit koordinativ ungesättigten Metallkomplexen

#### 5.5.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-diethylboriren mit [Ni<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (**89**)

18.0 mg (0.05 mmol) [Ni<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (**89**) und 25.0 mg (0.10 mmol) 2-[Bis(trimethylsilyl)-amino]-1,3-diethylboriren (**58e**) werden in 0.6 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nachdem die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass bei RT nach einer Stunde lediglich Eduktsignale detektierbar [<sup>11</sup>B-NMR δ = 26.6 (s), -1.2 (s)] sind, wird die Reaktionsmischung 2 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die <sup>1</sup>H und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt lediglich eine Verbreiterung der Eduktsignale.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.47 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.74 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.50 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (64.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 26.6 (bs), -1.2 (s).

### 5.5.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-diethylboriren (58e) mit [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (91)

37.3 mg (0.13 mmol) [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] werden in 0.5 mL Hexan gelöst und es werden 33.0 mg (0.13 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren in 1 mL Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei RT eine Stunde gerührt und eine Reaktionskontrolle mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie zeigt lediglich das Eduktsignal ( $\delta = 26.6$  ppm). Die Lösung wird 2 Stunden auf 50 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. In der anschließenden NMR-spektroskopische Untersuchung sind folgende Eduktsignale detektierbar.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.46$  (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, *iso*-Pr), 1.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 55.6$  (d, <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 197.7 Hz); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 26.6$  (bs) .

## 5.6. Untersuchungen zur Reaktivität der Borirene: Versuche zur Substitution der Aminogruppe

### 5.6.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit HCl

107 mg (0.31 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) werden in 3 mL Diethylether gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Es werden 3.83 mL (0.63 mmol) einer -78 °C kalten, etherischen HCl-Lösung zugetropft und die Reaktionsmischung wird 90 Minuten bei -65 °C gerührt. Es wird auf RT erwärmt, wobei eine trübe Suspension erhalten wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Es werden 5 mL Hexan zugegeben und vom einem ausgefallenen Feststoff dekantiert. Das Lösungsmittel wird bei RT im HV entfernt und ein gelbes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.15$  (s, 1H), 0.40 (s, 9H), 0.29 (s, 18H), 0.19 (s, 9H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 158.0$  (s), 4.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.6 (s, (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 45.7$  (bs).

### 5.6.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit BCl<sub>3</sub>

Eine Lösung von 34.0 mg (0.10 mmol) 1-[Bis(trimethylsilylamino)-2,3-bis(trimethylsilyl)-boriren (64) in 5 mL Hexan wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und 0.10 mL (0.11 mmol) einer 0.98 molaren Lösung von BCl<sub>3</sub> in Toluol zugetropft. Es wird 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bei RT, wird der Rückstand in 5 mL Hexan aufgenommen, zentrifugiert und die Lösung abdekantiert. Das Lösungsmittel wird bei RT im HV entfernt und es wird ein gelbes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.31$  (s), 0.29 (s), 0.17 (s); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 3.0$  (s), 2.1 (s), 1.8 (s), 1.4 (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 45.2$  (bs).

### 5.6.3. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilylamino)]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit PCl<sub>3</sub>

Eine gelbe Lösung von 34.0 mg (0.10 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird mit 20.0 mg (0.15 mmol) PCl<sub>3</sub> versetzt. Nach einer Stunde bei RT zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung lediglich die Eduktsignale. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. In den NMR-Spektren sind nur die Eduktsignale detektierbar.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.32$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 0.30 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 219.3$  (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 33.2$  (bs).

## 5.7. Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen: Umsetzungen mit Halogenen und Hydroborierungsmitteln

### 5.7.1. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit Iod

20.0 mg (0.08 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) und 20.1 mg (0.08 mmol) Jod werden in 1.5 mL Diethylether gelöst. Die violette Reaktionsmischung wird 30

Minuten gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und es wird ein graues Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 3.98 (m, 2H), 3.88 (m, 2H), 3.80 (m, CH<sub>2</sub>), 3.53 (m, 2H), 2.27 (q,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.00 (q,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.40 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  = 31.3 (bs).

### 5.7.2. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit Iod

Eine Lösung von 18.6 mg (0.05 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren in 1 mL Diethylether wird auf 0 °C abgekühlt. Es wird eine 0 °C kalte Lösung von 13.8 mg (0.05 mmol) Jod in 1.5 ml Diethylether zugetropft. Die violette Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV bei RT entfernt und es wird ein graues Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.40 (s, 18H), 0.30 (s, 9H), 0.14 (s, 9H);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  = 26.5.

### 5.7.3. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) mit Brom

27.0 mg (0.08 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (64) werden in 3 mL Hexan gelöst und die Lösung wird auf -10 °C abgekühlt. Es werden 12.6 mg (0.08 mmol) Br<sub>2</sub> in 5 mL Hexan zugegeben, und nach dem Erwärmen auf RT wird eine weitere Stunde gerührt. Es werden alle flüchtigen Bestandteile bei RT im HV entfernt und es wird ein braunes Öl erhalten. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergibt folgende Signale, die nicht zugeordnet werden können:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  = 35.5 (bs), 31.0 (s), 27.4 (s).

### 5.7.4. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit 9-BBN

Eine Lösung von 88.0 mg (0.35 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) und 43.1 mg (0.18 mmol) 9-BBN wird in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 30 Stunden auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Das gelbe, ölige Rohprodukt wird mit

2 mL Benzol extrahiert und das Lösungsmittel wird bei RT im HV entfernt. Es werden 93.1 mg **95** (71% Ausbeute) in Form einer zähflüssigen, hellgelben Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR:  $\delta = 6.02$  (bs,  $\text{BH}$ ), 2.45 (m, 4H), 1.90 (m, 12H), 1.37 (m, 2H), 1.09 (m, 6H), 0.24 (s, 18H,  $\text{NSi}(\text{Me}_3)_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 170.8$  (bs, CB), 147.7 (bs, CB), 33.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.9 (bs, CHB), 27.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 15.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 14.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.0 (s,  $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 78.0$  (bs), 48.5 (bs, stickstoffgeb. Boratom); Elementaranalyse [%]: ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}$ : C 63.99, H 11.54, N 3.73.; gef.: C 63.49, H 11.59, N 4.52.

#### 5.7.5. Umsetzung von (Z)-(3-Bistrimethylsilylaminoboryl)-4-(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)-3-hexen (**96**) mit Methyllithium

Eine Lösung von 81.0 mg (0.22 mmol) **95** in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird mit 0.14 mL Methyllithiumlösung (0.22 mmol) in Diethylether bei RT umgesetzt. Nach einer Stunde rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das farblose, ölige Rohprodukt wird bei  $-60^\circ\text{C}$  in 1 mL Hexan über Nacht gelagert. Es werden 68.1 mg (78% Ausbeute) **96** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.42$  (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 1.95 (m, 4H), 1.88 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.37 (m, 2H), 1.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.29 (bs, 18H,  $\text{NSi}(\text{Me}_3)_2$ ), 0.05 (bs, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 48.2$  (bs),  $-15.4$  (s).

#### 5.7.6. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) mit 9-BBN

27.0 mg (0.08 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren (**64**) und 10.7 mg (0.04 mmol) 9-BBN werden in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Die gelbe Lösung wird 24 Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung sind lediglich die Eduktsignale detektierbar.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.00$  (m, 4H), 1.64 (m, 8H), 1.50 (m, 2H), 0.32 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.30 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 33.2$  (bs), 27.6 (s).

### 5.7.7. Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren (58e) mit Catecholboran

27.0 mg (0.08 mmol) 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)boriren und 10.7 mg (0.04 mmol) 9-BBN werden in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Die gelbe Lösung wird 24 h auf 80 °C erhitzt. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung sind lediglich die Eduktsignale detektierbar.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.96 (m, 2H), 6.75 (m, 2H), 2.42 (m, 4H), 1.09 (m, 6H), 0.30 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 29.8 (bs), 26.6 (s).

## 5.8. Untersuchungen der Reaktivität von [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gegenüber C–E (E = O, N) Mehrfachbindungssystemen

### 5.8.1. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit Aceton

40.0 mg (0.11 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) werden in 0.6 mL THF gelöst, und es werden 6.40 mg (0.11 mmol) Aceton zugetropft. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird bei RT 4 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und es wird ein roter, öliger Rückstand erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.89 (s), 1.87 (s), 0.37 (s), 0.33 (s), 0.31 (s), 0.29 (s), 0.26, 0.25, 0.21; <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 35.3 (bs), 28.2 (bs), 23.2 (bs).

### 5.8.2. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit Benzophenon

80.0 mg (0.22 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) werden in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst, und es werden 40.0 mg (0.22 mmol) Benzophenon zugegeben. Die hellgelbe Lösung wird bei RT 8 Stunden bestrahlt, wobei sich die Reaktionsmischung braun färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt. Das braune, ölige Rohprodukt wird mit 5 mL Hexan extrahiert und zentrifugiert. Die Hexanlösung wird abdekantiert und das Lösungsmittel wird bei RT im HV entfernt. Es wird ein braunes Öl erhalten, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung keine Zuordnung der detektierten Signale ermöglicht.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.65 (m), 7.41 (m), 6.91 (m), 0.40 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.33 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.29 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.23 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.17 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.11 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.09 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.03 (s, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-

NMR:  $\delta = 211.6$  (s, CO), 131.8 (s, CH), 129.6 (s, CH), 127.5 (s, CH), 126.8 (s, CH), 4.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.9 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 22.4$  (bs).

### 5.8.3. Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit *tert*-Butylcyanid

40.0 mg (0.11 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) werden in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und es werden 9.10 mg (0.11 mmol) *tert*-Butylcyanid zugegeben. Die Lösung wird 20 Stunden bestrahlt, wobei eine dunkelrote Färbung des Gemisches beobachtbar ist. Eine Zuordnung der in den NMR-Spektren erhaltenen Signale ist nicht möglich.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.42$  (s), 1.27 (s), 1.12 (s), 0.91 (bs), 0.66 (s), 0.48 (s), 0.47 (s), 0.27 (s), 0.17 (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 32.4$  (bs).

## 5.9. Untersuchungen der Reaktivität von [(OC)<sub>5</sub>M=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gegenüber C=C-Doppelbindungssystemen

### 5.9.1. Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit Ethen (99)

150 mg (0.41 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) werden in 0.6 mL [D<sub>8</sub>]-THF gelöst. Bei -196 °C wird die Lösung eingefroren und an das HV angeschlossen. In das evakuierte NMR-Rohr wird bei -196 °C Ethen (99) einkondensiert. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und 16 Stunden bestrahlt wobei eine Rotfärbung beobachtbar ist. Eine Zuordnung der NMR-Signale ist nicht möglich.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.10$  (s), 0.44 (s), 0.37 (s), 0.25 (s), 0.22 (s), 0.21 (s); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 47.7$  (bs).

### 5.9.2. Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit Propen (100)

50 mg (0.14 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) wird in 0.6 mL [D<sub>8</sub>]-THF gelöst. Bei -196 °C wird die Lösung eingefroren und an das HV angeschlossen. In das evakuierte NMR-Rohr wird bei -196 °C Propen (100) einkondensiert. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und 16 Stunden bestrahlt eine Rotfärbung beobachtbar ist.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.42 (m), 6.05 (m), 5.78 (m), 4.95 (bs), 4.85 (bs), 4.83 (bs), 4.78 (bs), 1.85 (bs), 1.81 (bs), 1.78 (bs), 1.62 (bs), 0.37 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.16 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.09 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.04 (s,  $\text{SiMe}_3$ ).

### 5.9.3. Photolyse von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**32**) mit Styrol (**101**)

150 mg (0.41 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) werden in 1 mL THF gelöst, und es werden 42.9 mg (0.41 mmol) Styrol (**101**) zugetropft. Die hellgelbe Reaktionsmischung wird bei RT 40 Stunden bestrahlt, wobei eine Rotfärbung der Lösung beobachtbar ist. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und das rote, zähflüssige Rohprodukt mit 3 mL Toluol versetzt. Die Suspension wird über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und über Glasfaser filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen roten Öls, ermöglicht keine Zuordnung der detektierten Signale.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.48 (m), 7.45 (m), 7.21 (m), 7.10 (m), 6.99 (m), 6.32 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 14.2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.7\text{ Hz}$ ), 5.68 (m), 4.44 (m), 0.31 (s, 18H,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 0.26 (s, 18H,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ );  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta$  = 47.2.

### 5.9.4. Photolyse von $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**32**) mit *para*-Methoxystyrol (**102**)

100 mg (0.28 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**32**) werden in 1 mL THF gelöst, und es werden 37.6 mg (0.28 mmol) *para*-Methoxystyrol (**102**) zugetropft. Die hellgelbe Lösung wird 30 Stunden bei RT bestrahlt, wobei eine Rotfärbung der Lösung eintritt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, und das rote, zähflüssige Rohprodukt wird mit 3 mL Toluol versetzt. Die Suspension wird über Nacht bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und über Glasfaser filtriert. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen roten Öls, ermöglicht keine Zuordnung der detektierten Signale.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.62 (m), 7.24 (m), 6.73 (m), 6.64 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 1H), 6.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.7\text{ Hz}$ , 1H), 5.54 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 17.5\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H,H}} = 1.1\text{ Hz}$ , 1H), 5.04 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.7\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H,H}} = 1.1\text{ Hz}$ , 1H), 3.27 (s, 3H), 3.04 (s), 2.94 (s), 2.92 (s), 0.36 (s), 0.34 (s), 0.32 (s), 0.31 (s), 0.29 (s), 0.27 (s), 0.25 (s), 0.22 (s), 0.20 (s), 0.13 (s, 18H,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ),  $-7.54$  (bs),  $-10.25$  (bs),  $-10.84$  (bs);  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta$  = 92.7, 47.2.

**5.9.5. Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit 3,3-Dimethyl-1-buten (103)**

**105:** 580 mg (1.60 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 560 mg (6.65 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten werden in 10 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird 40 Stunden bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und das braune, ölige Rohprodukt wird mit 10 mL Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abdekantiert, die Lösung wird auf 5 mL eingeeengt und bei -60 °C über Nacht gelagert. Es kristallisiert 105 mg [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], die Lösung wird abdekantiert und auf 2 mL eingeeengt. Die Hexanlösung wird bei -60 °C über Nacht gelagert und es werden rote Kristalle von **105** erhalten. Ausbeute: 126 mg (20%).

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.4 Hz, 1H), 3.72 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J = 4.48 Hz, 1H), 0.97 (s, 9H), 0.18 (s, 18H), -10.6 (bs, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 222.3 (s, CO), 219.5 (s, CO), 121.2 (s, =CH*t*-Bu), 30.2 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.4 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.6 (s, -N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 43.5 (s).

**104:** 580 mg (1.60 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 560 mg (6.65 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten werden in 10 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird 40 Stunden bei RT bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im HV entfernt und das braune, ölige Rohprodukt wird mit 10 mL Hexan versetzt. Alle unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert, die Lösung wird auf 5 mL eingeeengt und bei -60 °C über Nacht gelagert. Es werden 115 mg [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kristallisiert, die Lösung wird abdekantiert und mit 859 mg (3.20 mmol) PCy<sub>3</sub> versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der braune Rückstand bei 70 °C (0.04 mbar) destilliert. **104** wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 140 mg (31%).

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.1 Hz, 1H), 6.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.90 Hz, 1H), 1.03 (s, 9H), 0.28 (s, 18H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 170.1 (s, =CH*t*-Bu), 129.3 (bs, CB), 34.5 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.2 (s, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.1 (s, -N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 46.7 (s)  
Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>BN: C 56.44, H 11.84, N 5.49; gef.: C 55.62, H 12.60, N 6.25.

**5.9.6. Photolyse von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (32) mit 1-Hexen (108)**

150 mg (0.41 mmol) [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**32**) und 34.8 mg (0.41 mmol) 1-Hexen (**108**) werden in 1 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird bei RT 40 Stunden bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt. Das braune, zähflüssige Rohprodukt wird mit 8 mL Hexan versetzt und zentrifugiert. Die Lösung wird vom ausgefallenen, schwarzen Feststoff dekantiert und über Nacht bei -60 °C gelagert. Die flüssige Phase wird vom ausgefallenen Feststoff dekantiert und zu der Hexanlösung wird 230 mg (0.82 mmol) PCy<sub>3</sub> zugegeben. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Rohprodukt bei 75 °C (0.10 mbar) destilliert. **109** wird als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 22.7 mg (22%).

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR: δ = 6.65 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HB</sub> = 6.4 Hz, 1H), 6.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HB</sub> = 6.9 Hz, 1H), 5.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>HB</sub> = 6.8 Hz, 1H), 2.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (m, 4H), 0.83 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.29 (s, 18H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 160.5 (s, =CHn-Bu), 36.2 (s, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.1 (s, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.1 (s, -N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 46.4 (s) Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub>BN: C 56.44, H 11.84, N 5.49; gef.: C 55.47, H 11.56, N 6.22.



## 6. Anhang

### 6.1. Anhang zur UV/Vis Spektroskopie

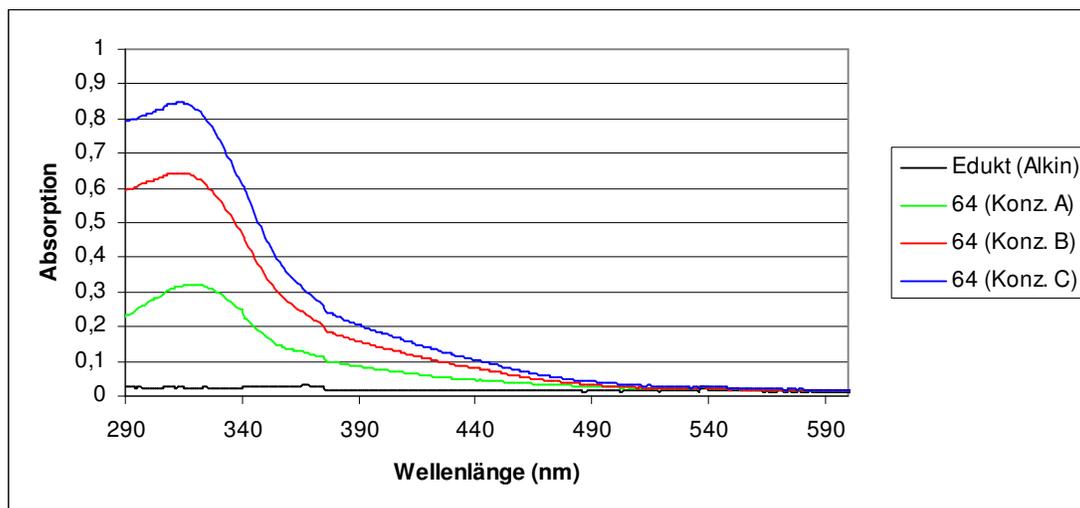


Abb. 86: UV/Vis-Spektrum von 64.

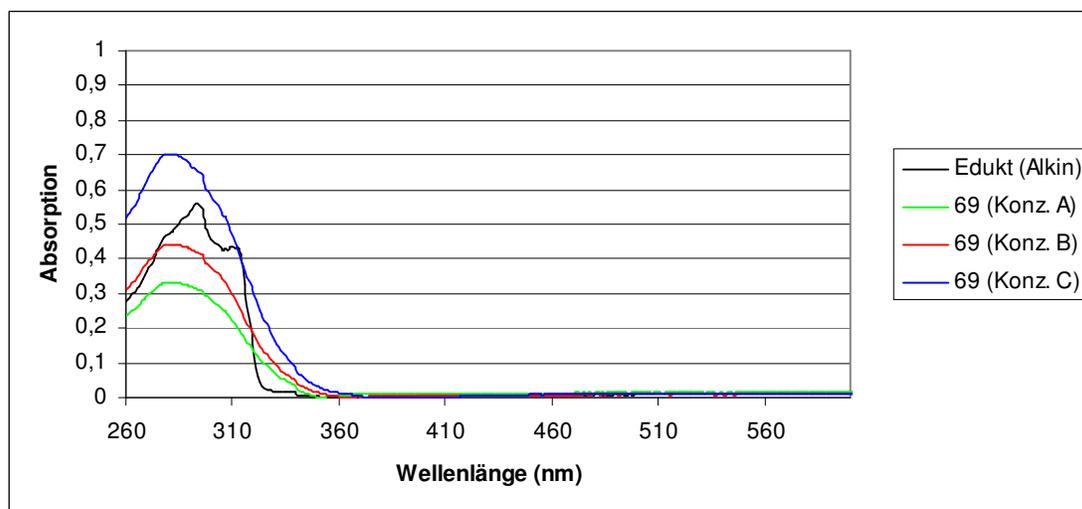


Abb. 87: UV/Vis-Spektrum von 69.

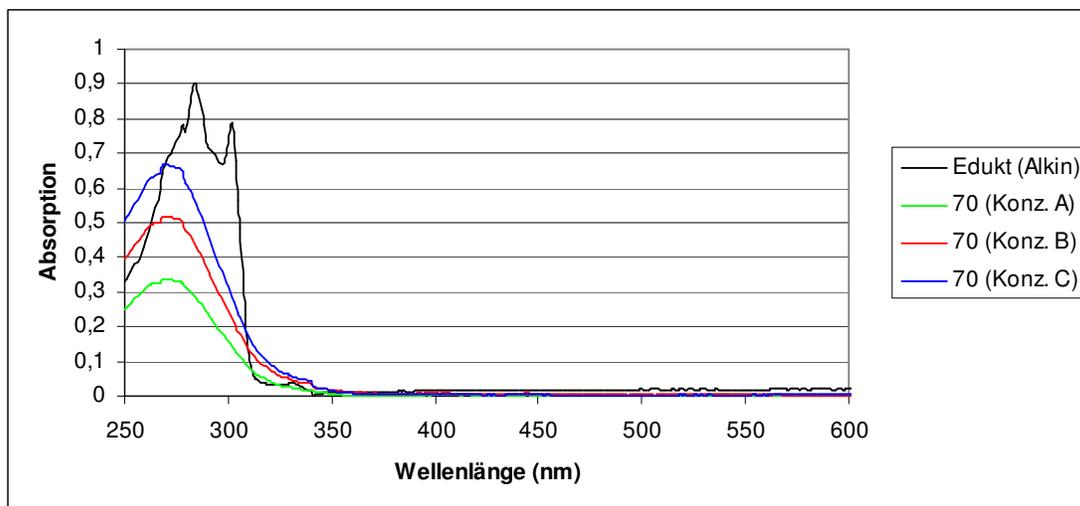


Abb. 88: UV/Vis-Spektrum von 70.

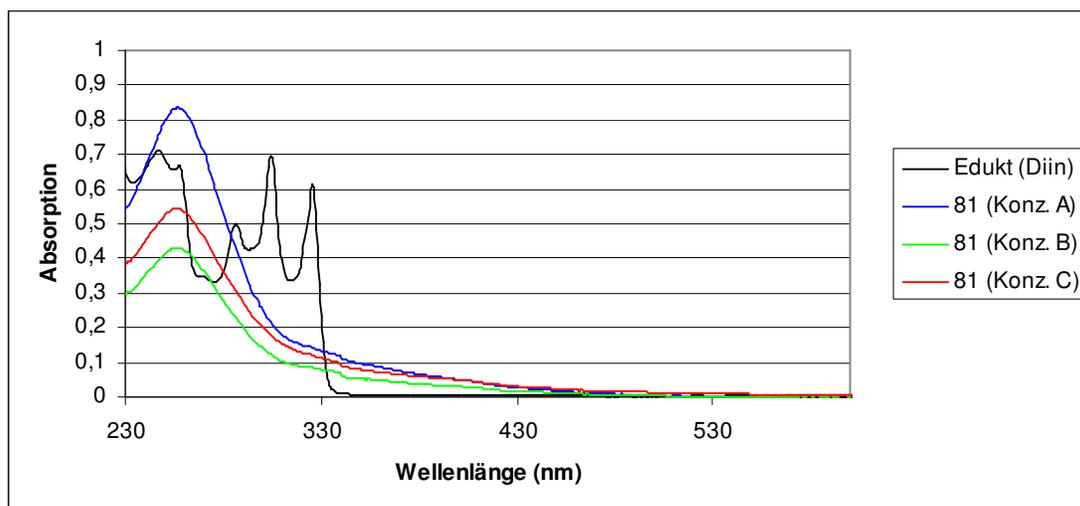


Abb. 89: UV/Vis-Spektrum von 81.

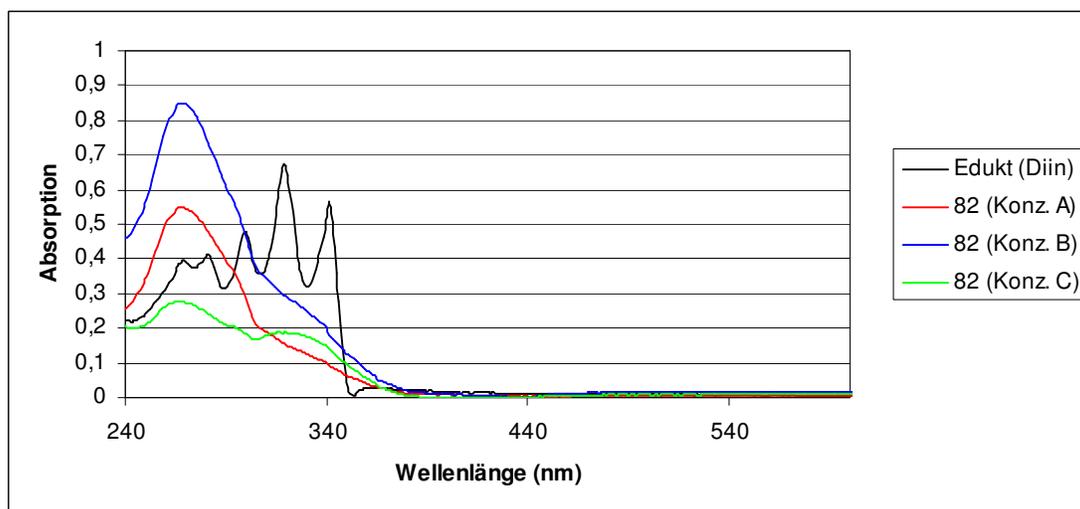


Abb. 90: UV/Vis-Spektrum von 81.

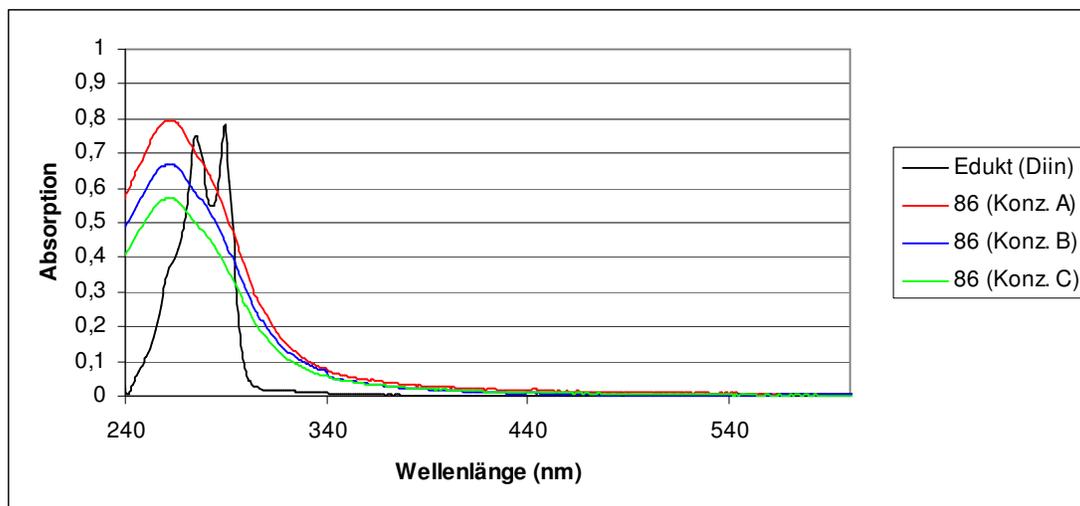


Abb. 91: UV/Vis-Spektrum von 86.

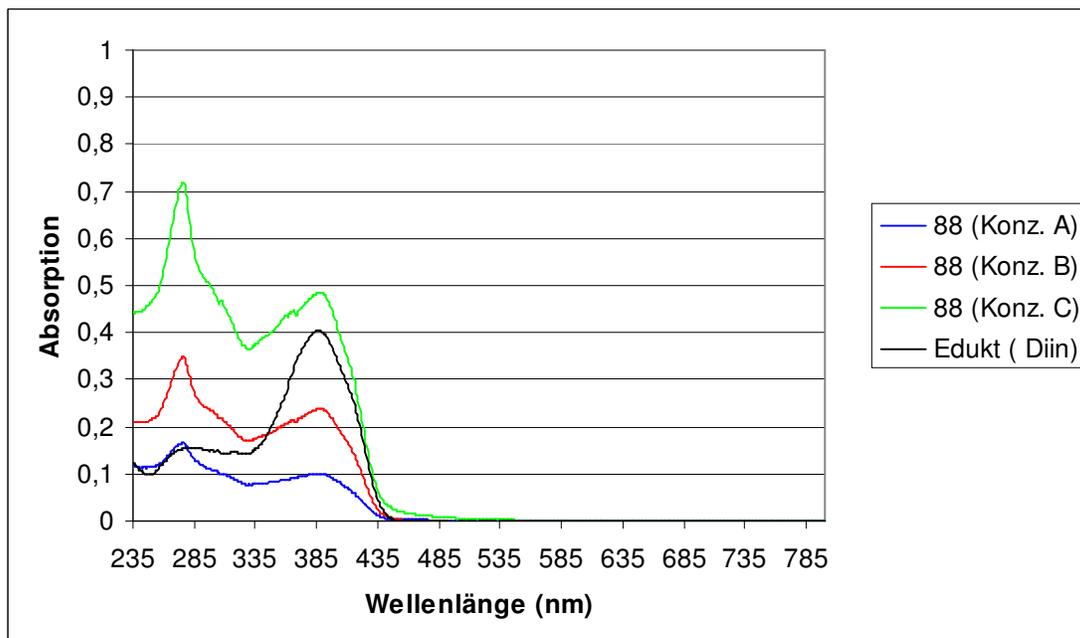


Abb. 92: UV/Vis-Spektrum von 88.

## 6.2. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

**Tab. 03:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindungen **82**, **86** und **96**.

	82	86	96
Empirische Formel	$C_{30}H_{50}B_2N_2O_2Si_4$	$C_{28}H_{58}B_2N_2Si_6$	$C_{25}H_{56}B_2LiNOSi_2$
Temperatur [K]	98(2)	101(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	9.5049(11)	6.6063(9)	20.4373(6)
b [Å]	13.4023(14)	10.7222(14)	10.8635(3)
c [Å]	15.0311(18)	14.846(2)	28.9628(9)
$\alpha$ [°]	81.229(5)	68.987(7)	90.00
$\beta$ [°]	72.047(5)	82.634(7)	110.3200(10)
$\gamma$ [°]	79.572(5)	77.599(7)	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1781.9(4)	957.3(2)	6030.2(3)
Z	2	1	8
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	1.127	1.063	1.039
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.195	1.678	0.134
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.30×0.18×0.07	0.14×0.07×0.04	?×?×?
Beugungsbereich	$2 \leq \theta \leq 61.12^\circ$	$2.57 \leq \theta \leq 52.18^\circ$	$2.27 \leq \theta \leq 56.6^\circ$
Gemessene Reflexe	8752	2936	6668
Unabhängige Reflexe	10597	3736	7478
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0529$ $wR_2 = 0.1146$	$R_1 = 0.0587$ $wR_2 = 0.1053$	$R_1 = 0.0484$ $wR_2 = 0.1176$
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ] max/min	0.549 -0.476	0.429 -0.342	0.526 -0.355
GOF	1.046	1.081	1.087

**Tab. 04:** Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Verbindung **105**.

	105
--	-----

Empirische Formel	$C_{16}H_{30}BCrNO_4Si_2$
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [ $\text{\AA}$ ]	8.8376(6)
b [ $\text{\AA}$ ]	20.2514(14)
c [ $\text{\AA}$ ]	13.0796(10)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90.00
$\beta$ [ $^\circ$ ]	102.141(3)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90.00
V [ $\text{\AA}^3$ ]	2288.5(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g cm $^{-3}$ ]	1.217
Absorptionskoeffizient [mm $^{-1}$ ]	0.622
Kristallgröße [mm $^3$ ]	0.350×0.250×0.050
Beugungsbereich	$2 \leq \theta \leq 61.9^\circ$
Gemessene Reflexe	5724
Unabhängige Reflexe	6509
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0360$ $wR_2 = 0.0772$
Restelektronendichte [e $\text{\AA}^{-3}$ ] max/min	0.482 −0.362
GOF	1.087



## **7. Literaturverzeichnis**

- [1] S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1413-1424.
- [2] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051-3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927-2931.
- [3] F. Jaekle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107-1121.
- [4] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 611-612; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 615-616.
- [5] P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogowski, B. E. Babb, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 544-549.
- [6] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 229-236.
- [7] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846-850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834-838.
- [8] Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305-316.
- [9] C. Zhao, A. Wakamiya, Y. Inukai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15934-15935.
- [10] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714-9715.
- [11] Y. Qin, G. Cheng, O. Achara, K. Parab, F. Jaekle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7123-7131.
- [12] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112-5113.
- [13] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 3-9.
- [14] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jaekle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879-12885.
- [15] Z. Liu, M. Shi, F. Li, Q. Fang, Z. Chen, T. Yi, C. Huang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5481-5484.
- [16] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63-73.
- [17] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [18] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [19] H. C. Brown, B. S. S. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136-1137.
- [20] W. Gerrard, *The Chemistry of Boron*, Academic: New York, **1961**.
- [21] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316-1319.

- [22] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [23] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399-9400.
- [24] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008-3010.
- [25] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854-855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878-879.
- [26] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957-5026.
- [27] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019.
- [28] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403-4404.
- [29] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211-213.
- [30] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995-1997.
- [31] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [32] S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901-1903.
- [33] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1080-1090.
- [34] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.
- [35] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [36] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444-445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.
- [37] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904-905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826.
- [38] H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 163-167.
- [39] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3355-3357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [40] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770-4781.
- [41] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356-6357.
- [42] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem.* **2006**, *113*, 2359-2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298-2300.

- [43] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 215-218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205-208.
- [44] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8036-8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132-2134.
- [45] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [46] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5304-5307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212-5214.
- [47] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [48] D. L. Kays, J. K. Day, L. L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7623-7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457-7460.
- [49] G. A. Pierce, S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2043-2046.
- [50] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217-8219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071-8073.
- [51] I. M. E. Volpin, Y. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107-122.
- [52] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589-2594.
- [53] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 306-307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 313-314.
- [54] C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531-2537.
- [55] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526-2528.
- [56] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847-1853.
- [57] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215-5218.
- [58] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102.
- [59] H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 1657-1664.
- [60] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 3. Auflage. Auflage, VCH, Weinheim, **1995**.
- [61] M. Jones, Jr. M. R. DeCamp, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1536-1539.
- [62] O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6134-6135.

- 
- [63] B. Hessner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1065-1067.
- [64] H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1968**, *41*, 750-751.
- [65] M. Forster, Dissertation, Universität Würzburg, **2008**.
- [66] H. Braunschweig, K. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465-468.
- [67] C. Brown, R. H. Cragg, T. J. Miller, D. O. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 209-215.
- [68] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7627-7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463.
- [69] D. J. Marais, N. Sheppard, B.P. Stoicheff, *Tetrahedron* **1962**, 163-169.
- [70] R. M. Ward, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3671-3676.
- [71] D. J. Marais, N. Sheppard, B.P. Stoicheff, *Tetrahedron* **1962**, 163-169.
- [72] B. Y. Lee, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8577-8578.
- [73] E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 604-605.
- [74] M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4981-4982.
- [75] A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, *11*, 949-950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 930-932.
- [76] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828-1834.
- [77] H. Werner, J. Wolf, A. Hoehn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407.
- [78] H. Feulner, N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 51-62.
- [79] H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, K. Radacki, F. Seeler, R. Sigritz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8217-8220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8048-8051.
- [80] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2159-2165.
- [81] J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 168-187.
- [82] C. Kollann, Dissertation, RWTH Aachen, **1999**.
- [83] L. Euzenat, D. Horhant, C. Brielles, G. Alcaraz, M. Vaultier, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2721-2724.
- [84] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911-2926.
- [85] G. Schmid, F. Alraun, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2255-2258.

- [86] J. J. Brunet, O. Diallo, B. Donnadiou, E. Roblou, *Organometallics* **2002**, *21*, 3388-3394.
- [87] K. E. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4814-4815.
- [88] L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3604-3606.