

Julius-Maximilians-Universität Würzburg



**Synthese und Reaktivität
niedervalenter borhaltiger Verbindungen
der Oxidationsstufe +I**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

Marcel Härterich

Würzburg 2023

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

**Synthese und Reaktivität
niedervalenter borhaltiger Verbindungen
der Oxidationsstufe +I**

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

vorgelegt von

Marcel Härterich

aus Bietigheim-Bissingen

Würzburg 2023

Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg am: 29.03.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1.Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2.Gutachter: Prof. Dr. Qing Ye

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1.Prüfer/-in: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2.Prüfer/-in: Prof. Dr. Qing Ye

3.Prüfer/-in: Prof. Dr. Claudia Höbartner

4.Prüfer/-in: Prof. Dr. Bernd Engels

5.Prüfer/-in: Prof. Dr. Michael Decker

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

26.05.2023

Doktorurkunde ausgehändigt am:

MEINER FAMILIE UND MEINEN FREUNDEN

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom Juni 2018 bis März 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität unter Anleitung von Herrn *Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde Auszugsweise veröffentlicht unter:

Hybrid Inorganic–Organic Cross-Metathesis between Diborenes and Acetylene

M. Härterich, B. Ritschel, M. Arrowsmith, J. Böhnke, I. Krummenacher, A.K. Phukan, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18339–18345.

Evidence for Borylene Carbonyl (LHB=C=O) and Base-Stabilized (LHB=O) and Base-Free Oxoborane (RB≡O) Intermediates in the Reactions of Diborenes with CO₂

A. Stoy, M. Härterich, R.D. Dewhurst, J.O.C. Jiménez-Halla, P. Endres, M. Eyßelein, T. Kupfer, A. Deissenberger, T. Thiess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3376–3380.

A step-for-step main-group replica of the Fischer carbene synthesis at a borylene carbonyl

M. Härterich, A. Matler, R.D. Dewhurst, A. Sachs, K. Oppel, A. Stoy, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, Article number: 2764.

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

Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotion:

Synthesis and reduction chemistry of mixed-Lewis-base-stabilised chloroborylenes

M. Arrowsmith, J.I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M.C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095–5103.

Diphosphino-Functionalized 1,8-Naphthyridines: a Multifaceted Ligand Platform for Boranes and Diboranes

J. Cui, M. Dietz, M. Härterich, F. Fantuzzi, W. Lu, R.D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Eur. J. Chem.* **2021**, *27*, 15751–15756.

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

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

Reactivity of cyano- and isothiocyanatoborylenes: metal coordination, one-electron oxidation and boron-centred Brønsted basicity

S. Hagspiel, D. Elezi, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, M. Härterich, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7937–7942.

Cyclo-Dipnictadialanes

S. Nees, F. Fantuzzi, T. Wellnitz, M. Fischer, J. Siewert, J.T. Goettel, A. Hofmann, M. Härterich, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24318–24325; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 24520–24528.

Stepwise reduction of a base-stabilised ferrocenyl aluminium(III) dihalide for the synthesis of structurally-diverse dialane species

D. Dhara, F. Fantuzzi, M. Härterich, R.D. Dewhurst, I. Krummenacher, M. Arrowsmith, C. Prankevicus, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9693–9700.

Generation of a transient base-stabilised arylaluminum for the facile deconstruction of aromatic molecules

D. Dhara, A. Jayaraman, M. Härterich, R.D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5631–5638.

An Unsymmetrical, Cyclic Diborene Based on a Chelating CAAC Ligand and its Small-Molecule Activation and Rearrangement Chemistry

W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi, R.D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, S. Hagspiel I. Krummenacher, K. Hammond, J. Cui, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113947.

On the Reactivity of Phosphaaluminates towards C–C Multiple Bonds

S. Nees, T. Wellnitz, F. Dankert, M. Härterich, S. Dotzauer, M. Feldt, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215838.

Allgemeine Anmerkungen

Die vorliegende Arbeit ist aufbauend auf die eigens am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig angefertigte Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science mit dem Titel „Synthese und Reaktivität des $cAAC^{Me}$ -stabilisierten Dihydrodiborens“ entstanden. Ausgewählte Ergebnisse werden daher erneut abgebildet, aufgegriffen und vervollständigt, sowie in einen übergeordneten Kontext gesetzt.

Hinsichtlich der vielseitig diskutierten Schreibweisen von *Lewis*-Säure-Baseverbindungen wurde sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit gegen formale Ladungen entschieden. Zudem werden Donor-Akzeptor-Bindungen mit entsprechenden Pfeilen veranschaulicht, solange keine Mehrfachbindungscharakter vorliegt.^[1-3]

Experimentelle Anmerkungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Darüber hinaus erfolgten die Synthesen unter einer Argonatmosphäre.

Die Resultate der Einkristallröntgenstrukturanalysen sind abgesehen von den Verbindungen **7**, **34a** und **42–44** allesamt im Rahmen dieser Arbeit entstanden. Für die namentlich erwähnten Verbindungen konnten identische Konnektivitäten und Strukturparameter im Festkörper festgestellt werden, weshalb von einer erneuten Aufnahme der Daten abgesehen wurde. In der grafischen Darstellung wurden stets ausgewählte Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert und symmetrieäquivalente Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Lösungsmittelmoleküle sind, sofern keine direkte Wechselwirkung mit dem Hauptmolekül besteht, nicht abgebildet.

Quantenchemische Anmerkungen

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, eigenständig und mittels B3LYP als Methode und def2-SVP als Basissatz, lediglich für die TD-DFT-Untersuchungen wurde auf cam-B3LYP gewechselt und neben Def2-SVP als verwendeten Basissatz auf Dispersionskorrekturen (GD3BJ) zurückgegriffen.^[4-9] Als Softwarepaket wurde Gaussian 16 genutzt in den Revisionen A.03, B.01 und C.01.^[10-12] Ausgangspunkt für die theoretischen Studien waren die erhaltenen Strukturen im Festkörper inklusive der unmittelbar an das Molekül koordinierenden Lösungsmittelmoleküle. Die Optimierung erfolgte in der Gasphase und ein Minimum auf der Potentialhyperfläche wurde mittels Frequenzberechnung verifiziert. Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und weisen in den gezeigten Orbitalen keine Beiträge auf.

Als Referenz der berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen diente B_2H_6 und die Bestimmung erfolgte dabei ausgehend von, in der Gasphase, optimierten Strukturen mittels der *Gauge-Independent-Atomic-Orbitals*-Methode (GIAO-Methode) von Gaussian 16.^[13-16]

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden sowohl die *Mayer*-Bindungsordnungen bestimmt, als auch entsprechende natürliche Bindungsordnungen der *Natural Resonance Theory* (NRT)-Analyse entnommen und sind als dimensionslose Größen angegeben.^[17-22] Sofern die Atomanzahl zur Durchführung der NRT-Analyse zu groß war, erfolgte diese als *single point*-Rechnung unter Verzicht auf große Substituenten in der Peripherie. CHelpG-Partiellladungen wurden mittels Multiwfn ermittelt.^[23,24]

Abbildungen der Orbitale wurden mit einem ISO-Wert von 0.06 erstellt, wobei der Farbcode der Atome mit den Grafiken der Einkristallstrukturanalysen übereinstimmt.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	cAAC^{Cy}H	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-yl
Ant	9-Anthracenyl	Carb	9-Carbazolyl
Ad	Adamantyl ⁹	CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center; Datenbank für Kristallstrukturen
Äq.	Äquivalent/-e	CHelpG	Charges from electrostatic potentials using a Grid based method; Methode zur Berechnung von Atomladungen
ASAP	Atmospheric Solid Analysis Probe	cm⁻¹	inverse Zentimeter
BAC	N ¹ ,N ¹ ,N ² ,N ² -Tetramethyl-1,2-diamino-cycloprop-1-en-3-yliden	COSY	Correlation Spectroscopy; NMR-Methode zur Aufklärung homonuklearer Korrelation
BCat	1,3,2-Benzodioxaboryl	Cy	Cyclohexyl
ber.	berechnet	Cyd	1,1-Cyclohexandiyl
BIⁱPr	1,3-Diisopropyl-1H-benzoimidazol-2-yliden	Cym	(C ₅ H ₄)Mn(CO) ₃ , Cymantrenyl
Bn	Benzyliden	d	Dublett, Tag(e)
BPin	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaboryl	dd	Dublett von Dubletts
br	breit	DFT	Dichtefunktionaltheorie
bspw.	beispielsweise	Dip	2,6-Diisopropylphenyl
bzw.	beziehungsweise	DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
ca.	circa	DMSO	Dimethylsulfoxid
cAAC	cylisches Alkyl(amino)carben	dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
cAAC^{Et}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-diethyl-,5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden	dt	Dublett von Triplets
cAAC^{Me}	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden	Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl, Duryl
cAAC^{Me}H	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yl	E	Energie
cAAC^{Cy}	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-yliden	E_{1/2}	Halbstufenpotential
		Eind	1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydrindacen-4-yl

E_{pa}	anodisches Peakpotential	HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i> ; Harte und Weiche Säuren und Basen
E_{pk}	kathodisches Peakpotential		
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> ; NMR-Methode mit heteronuklearer Korrelation über eine Bindung
eV	Elektronenvolt		
Fc	Ferrocen	HV	Hochvakuum
FLP	frustriertes <i>Lewis</i> -Paar	Hz	Hertz
${}^F\text{Mes}$	2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl	I	Stromstärke
Fur^R	5-R-Furan-2-yl	<i>i</i>	<i>ipso</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> ; Halbwertsbreite	IAd	1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden
${}^F\text{Xyl}$	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	IDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden
G	freie Enthalpie	IDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
g	Gramm	IⁱBu	1,3-Diisobutylimidazol-2-yliden
gef.	gefunden	IⁱPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
GoF	<i>Goodness-of-Fit</i> ; Güte der Anpassung	IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
h	Stunde(n)	IMe^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> ; NMR-Methode mit heteronuklearer Korrelation über mehrere Bindungen	IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
HMDS	Bis-trimethylsilylamid	IR	Infrarot
HOESY	<i>Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> ; NMR-Methode mit heteronuklearer Korrelation über den Kern-Overhauser-Effekt	<i>i</i> Pr	<i>Isopropyl</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ; Höchstes besetztes Molekülorbital	K	Kelvin
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i> ; hochauflösende Massenspektrometrie	kat.	katalytische Mengen
		L	<i>Lewis</i> -Base
		LED	<i>Light Emitting Diode</i> ; Leuchtdiode

LIFDI	<i>Liquid Injection Field Desorption/Ionization</i>	nur Konn.	nur Konnektivitätsbeweis
LiHMDS	Lithium- <i>bis</i> (trimethylsilyl)amid	nm	Nanometer
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ; Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ; Kernspinresonanz
m	<i>meta</i>	Np	2,2-Dimethylpropyl, Neopentyl
Max.	Maximale/-r	NRT	<i>Natural Resonance Theory</i> ; natürliche Resonanztheorie
Min.	Minimale/-r	o	<i>ortho</i>
MBO	<i>Mayer Bond Order</i> ; Bindungsordnung nach Mayer	OTf	Trifluormethylsulfonat, Triflat
Menth	2-Isopropyl-5-methylcyclohexan-1,1-diyl	Oxa	3,4,4-Trimethyloxazolidin-2-yliden
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl	p	<i>para</i>
Mes*	2,4,6-Triterfbutylphenyl	PAr	Benz-2-yl-dicyclohexylphosphane
mg	Milligramm	PES	Photoelektronenspektroskopie
MHz	Megahertz	Ph	Phenyl
mL	Milliliter	Ph^{CF3}	4-Trifluormethylphenyl
mmol	Millimol	Ph^{CF3F}	2-Trifluormethyl-4-Fluorphenyl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether	Ph^{Cl2}	2,6-Dichlorphenyl
mV	Millivolt	Ph^{NMe2}	4-Dimethylaminophenyl
NaHMDS	Natrium- <i>bis</i> (trimethylsilyl)amid	Ph^{OMe2}	2,4-Dimethoxyphenyl
NaNaph	Natrium-Naphthalenid; Na[C ₁₀ H ₈]	pm	Picometer
nbe	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en, Norbornen	ppm	<i>parts per million</i> ; Anteile pro Million
NBO	<i>Natural Bond Order</i> ; Der Natürlichen Resonanz Theorie Analyse entnommene Bindungsordnung, nicht <i>Natural bond orbital analysis</i>	Py	Pyridin
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben	QM	Quantenmechanik
		RT	Raumtemperatur
		SC-XRD	<i>Single Crystal Xray Diffractometry</i> ; Röntgendiffraktometrie an Einkristallen
		SCat	1,3,2-Benzodithiaboryl

SIDep	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden	THF	Tetrahydrofuran
SIDepMes	1-(2,6-Diethylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden	Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
SIDip	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden	TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
SIDipMes	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden	TMS	Trimethylsilyl
SPS	<i>Solvent Purification System</i> ; Lösungsmittelreinigungssystem	Tn^R	5-R-Thien-2-yl
s	Singulett	Tn[*]	2,5-Dimethyl-Thien-3-yl
sept	Septett	Tol^{Br2}	2,6-Dibrom-4-Methylphenyl
t	Triplett	Tp	Terphenyl, 2,6-Diphenylphenyl
^tBu	<i>tert</i> -Butyl	Tp[*]	2,6-Dimesitylphenyl, 2,6-Bis(1,3,5-trimethylphenyl)phenyl
TD	<i>Time-Dependent</i> ; zeitabhängig	Tp^{iPr}	2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl
TEP	<i>Tolman Electronic Parameter</i> ; Elektronischer Parameter nach <i>Tolman</i>	UV-Vis	Ultraviolettes-Sichtbares Licht
		V	Volt
		VE	Valenzelektronen
		Vin[*]	Z-4,4-Dimethylpent-2-enyl
		Xyl	Xylyl, 2,6-Dimethylphenyl
		xs.	<i>excess</i> , Überschuss
δ	chemische Verschiebung	μA	Mikroampere
λ	Wellenlänge	μL	Mikroliter
λ_{av}	Durchschnittliche Wellenlänge	μmol	Mikromol
λ_{calc}	berechnete Wellenlänge	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
λ_{max}	globales Absorptionsmaximum	$\sum \angle(\text{B1})$	Summe der Bindungswinkel um B1

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Cyclische Alkyl(amino)carbene	2
1.2	Synthese und Reaktivität <i>Lewis</i> -basenstabilisierter Borylene	10
1.3	Synthese von Bor–Bor-Doppelbindungssystemen	18
1.4	Reaktivitätsstudien neutraler Diborene	27
2	Diskussion der Ergebnisse	35
2.1	Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen	35
2.1.1	Synthese von $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ (2)	35
2.1.2	Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1) gegenüber Wasser und Acetylen	41
2.1.3	Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1) gegenüber Aziden	55
2.1.4	Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1) gegenüber Kohlenstoffdioxid	77
2.2	Reaktivitätsstudien an Borylenen	89
2.2.1	Reaktivität von $(cAAC^{Me})BHCO$ (23) gegenüber Carbenen	89
2.2.2	Reaktivität von $(cAAC^{Me})BHCO$ (23) gegenüber aliphatischen Alkylolithiumverbindungen und Alkalimetallamiden	107
2.2.3	Reaktivität von $(cAAC^{Me})BHCO$ (23) gegenüber aromatischen Lithiumorganyleen und deren Folgechemie	135
2.3	Synthese eines zweizähligen cAACs	159
3	Zusammenfassung	173
4	Summary	183
5	Experimententeil	191
5.1	Allgemeine Anmerkungen	191
5.2	Analytik	192
5.3	Darstellung und Reaktivitätsstudien von Dihydrodiborenen	194
5.4	Reaktivitätsstudien an Borylenen	209
5.5	Synthese eines neuartigen cAACs	221
6	Anhang zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	227
7	Literaturverzeichnis	243

1 Einleitung

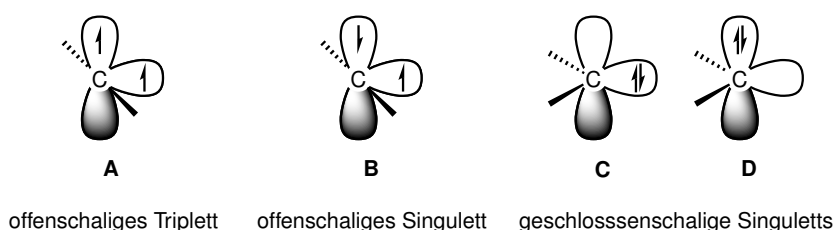
Elektronenpaare sind für viele chemischen Reaktionen, sowie zahlreiche intra- beziehungsweise (bzw.) intermolekulare Wechselwirkungen von großer Bedeutung und treten auf, wenn zwei Elektronen ein gemeinsames Orbital populieren. Weisen mehrere Orbitale identische relative Energien auf, so erfolgt im Sinne der *Hundschen Regel* zunächst die einfache Besetzung aller mit parallelem Elektronenspin, ehe die weiteren Elektronen gemäß dem *Pauli-Prinzip* antiparallel in jene Orbitale einsortiert werden.^[25]

Während freie Elektronenpaare zumeist an einem Atom lokalisiert sind, weisen Bindungselektronen eine deutlich diffusere Verteilung entlang der interatomaren Bindungsachse auf und dienen meist zum Erreichen eines Elektronenoktetts der beteiligten Atome. Die bindende Interaktion wird dabei in erster Näherung nach dem Beitrag der jeweiligen Atome formal in ionisch, kovalent und dativ unterteilt. Während eine ionische Bindung durch den vollständigen Übertrag eines Elektrons von einem zum anderen Bindungspartner gekennzeichnet ist, wird die klassische kovalente Bindung durch je ein Elektron von beiden Bindungspartnern charakterisiert. Eine dative Bindung ist hingegen typischerweise durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares mit einem leeren Orbital des Bindungspartners gekennzeichnet.^[26]

Verbindungen bei denen Atome beteiligt sind, die kein formales Elektronenoktett aufweisen, erfordern häufig eine Handhabung unter Inertgasatmosphäre oder eine elektronische bzw. sterische Stabilisierung, da sie in der Regel überaus reaktiv sind.^[27] Gleichzeitig ist die hohe Reaktivität derartiger Verbindungen von großem Interesse und weckt so Bestrebungen die Darstellung und mögliche Anwendungen näher zu untersuchen. Von zentraler Bedeutung zur elektronischen Stabilisierung hochreaktiver Verbindungen sind jene dativen Bindungen zwischen leeren und doppelt besetzten Orbitalen in Form sogenannter *Lewis-Säure-Basenaddukte*.^[28] Im Folgenden soll zunächst die Darstellung einer *Lewis-Base* am Beispiel des Kohlenstoffs beleuchtet werden und im Anschluss steht der Einsatz dieser Verbindungsklasse zur Stabilisierung reaktiver *Lewis-Säuren* mit dem Hauptaugenmerk auf der Synthese und Reaktivität niedervalenter borhaltiger Verbindungen im Mittelpunkt.

1.1 Cyclische Alkyl(amino)carbene

Trägt ein neutrales Kohlenstoffatom nur zwei kovalent gebundene Substituenten, so ergeben sich für die übrigen freien Elektronen innerhalb der verbleibenden Valenzorbitale vier mögliche Konfigurationen die, wie folgt, unterschieden werden können (Schema 1.1). Einerseits kann sich je ein Elektron in einem der Orbitale befinden wobei das Kohlenstoffatom durch die orthogonale Ausrichtung der beteiligten p-Orbitale eine lineare Geometrie anstrebt, andererseits ist die Lokalisierung beider Elektronen in einem gemeinsamen Orbital möglich, was zur Abwinklung des Moleküls führt.^[29] Für das erste, offenschalige Szenario kann noch zwischen einem Triplett- (Schema 1.1, A) und einem Singulett-Grundzustand (Schema 1.1, B) unterschieden werden. Hierbei ist die Besetzung mit parallelen Elektronenspins im Sinne der *Hundschen* Regel, das heißt der Triplett-Grundzustand, favorisiert.^[30] Die zweifache Besetzung eines Orbitals erlaubt unter Einhaltung des *Pauli*-Prinzips nur einen geschlossenschaligen Singulett-Grundzustand, jedoch ist es möglich die gepaarten Elektronen in zwei unterschiedlichen Orbitalen zu lokalisieren.^[25] Zum Einen kann es sich dabei um ein sp^2 -Hybridorbital handeln (Schema 1.1, C), zum Anderen erweist sich die doppelte Besetzung des leeren, senkrecht dazu stehenden p-Orbitals (Schema 1.1, D) als energetisch weniger günstige Variante.^[31]



Schema 1.1: Mögliche elektronische Konfigurationen von Carbenen.^[31]

Unter den dargelegten, möglichen elektronischen Grundzuständen und Besetzungen werden der offenschalige Triplett-Grundzustand (Schema 1.1, A) bzw. der geschlossenschalige Singulett-Grundzustand (Schema 1.1, C) mit doppelter Besetzung des sp^2 -Hybridorbitals als häufigste Varianten beobachtet. Zur Diskriminierung zwischen diesen beiden Grundzuständen ist, bei identischem Substitutionsmuster am Kohlenstoffatom die Spinpaarungsenergie von großer Bedeutung, welche letztlich dafür verantwortlich ist, ob sich zwei Elektronen in einem Orbital mit antiparallelen Spins ausrichten oder die Ausrichtung gemäß eines Triplett-Grundzustandes energetisch günstiger ist. Darüber hinaus kann durch die Einbindung des Carbens in ein Ringsystem der Singulett-Grundzustand aufgrund seiner stärker gewinkelten Geometrie forciert werden.^[32-34] Ferner lässt sich der elektronische Grundzustand des Carbens durch die mesomeren und induktiven Effekte der Substituenten am Carbenkohlenstoffatom beeinflussen. Eine Donation von Elektronendichte entlang des σ -Gerüsts hin zum zentralen Kohlenstoffatom stabilisiert im Allgemeinen den elektronischen Triplett-Grundzustand A aus Schema 1.1. Daher werden Triplett-Carbene typischerweise mit σ -Donoren wie Wasserstoffatomen oder Alkylgruppen beobachtet.^[31]

Demgegenüber ermöglichen elektronegative Substituenten, die zudem über freie Elektronenpaare verfügen und daher in der Lage sind π -Elektronendichte zum Carbenkohlenstoffatom zu donieren, die Stabilisierung des Singulett-Grundzustands **C** aus Schema 1.1.^[31]

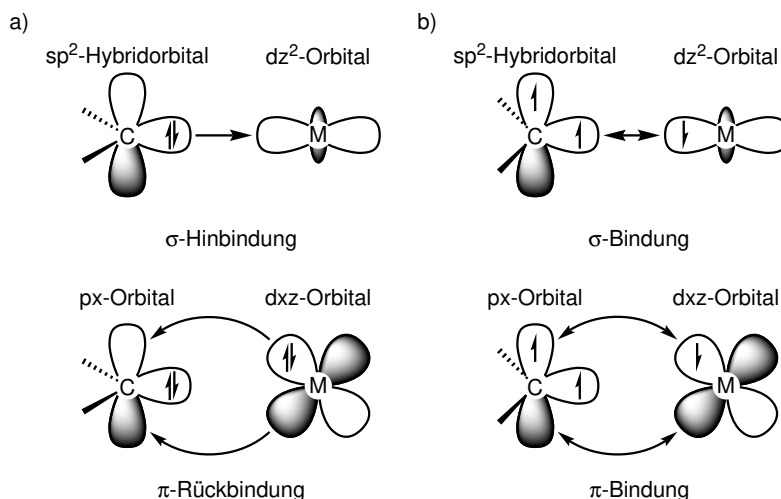
Neben elektronischen Aspekten, tragen auch sterische Effekte zur Bevorzugung eines elektronischen Grundzustands bei. So erzwingen sterisch anspruchsvolle Substituenten am Kohlenstoffatom zumeist einen Triplett-Grundzustand, da hier aufgrund der sp -Hybridisierung ein maximaler Bindungswinkel von 180° realisiert werden kann.^[35,36]

In beiden Fällen ergibt sich ein Elektronensextett am Kohlenstoffatom, weshalb diese Substanzklasse mit ihrer Stammverbindung dem Methylen ($:\text{CH}_2$) erstmals 1956 von *Winstein, von Doering* und *Woodward* als Carben bezeichnet wurde.^[37] Bereits in den 1890er Jahren konnten diverse Reaktionen beschrieben werden, in welchen Carbene als zentrale intermediär gebildete Spezies von Bedeutung waren.^[38–40] Allerdings gelang es erst in den 1960er Jahren Verbindungen dieser Substanzklasse mit einem Triplett-Grundzustand mittels Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie zu charakterisieren und so alle Zweifel an deren Existenz zu beseitigen.^[29,41–44] Ebenfalls 1960 beschrieb die Gruppe um *Wanzlick* das Gleichgewicht eines freien Carbens mit seiner dimeren Form und begründete damit das *Wanzlick-Gleichgewicht*, welches jedoch erst in den 2000er Jahren durch Arbeiten von *Denk, Lemal* und *Hahn* abschließend bewiesen werden konnte.^[45–48]

In freier Form waren Carbene lange nicht zugänglich, konnten allerdings in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert werden. Den Meilenstein stellt dabei die Arbeit von *Fischer* aus dem Jahr 1964 dar, der erstmals einen Übergangsmetallcarbenkomplex darstellen und als solchen charakterisieren konnte. Es gelang dabei in einer zweistufigen Reaktion durch die Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Phenyllithium und anschließender Methylierung mit Trimethyloxonium-Tetrafluoroborat einen Carbonylliganden in ein Carben zu überführen.^[49] Hinsichtlich des elektronischen Grundzustandes des freien Carbens innerhalb des Komplexes handelt es sich um ein Singulett. Daraus ergeben sich für die Wechselwirkung mit dem Metallatom zwei wesentliche Komponenten, die in Schema 1.2-a gezeigt sind. Einerseits erfolgt eine σ -symmetrische Interaktion aus dem besetzten sp^2 -Hybridorbital des Carbens in das leere dz^2 -Orbital am Metall. Andererseits doniert das Übergangsmetall einen Teil seiner Elektronendichte in Form einer π -Rückbindung in das leere p -Orbital am Carben. Es resultiert eine formale Doppelbindung zwischen dem Liganden und dem Zentralatom, welche aus zwei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aufgebaut ist.^[50]

Liegt das Carben in einem Triplett-Grundzustand vor, so ergibt sich beim Blick auf die Bindungssituation ein anderes Bild (Schema 1.2-b). Dabei kommt es zur Ausbildung zweier klassisch kovalenter Metall-Kohlenstoff-Bindungen mit einem Beitrag von je einem Elektron pro beteiligten Bindungspartner. In Analogie zur Wechselwirkung der Singulett-Carbene mit einem Übergangsmetall lassen sich diese Bindungen anhand ihrer Symmetrie ebenfalls als σ - und π -Bindung klassifizieren. Die beteiligten Orbitale sind allesamt einfach besetzt und es handelt sich dabei ebenso um das, in diesem Fall, einfach besetzte sp^2 -Hybridorbital und das p -Orbital am Carben, sowie die entsprechenden Orbitale geeigneter Symmetrie am Metall, namentlich

1 Einleitung



Schema 1.2: Bindungssituation in *Fischer*- (a) und *Schrock*-Carbenkomplexen (b), angelehnt an das *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell.^[50–54]

das dz^2 - und das dxz -Orbital. Ein solches Strukturmotiv konnte erstmals 1974 von *Schrock* und Mitarbeitern synthetisiert und charakterisiert werden.^[55]

Hinsichtlich ihrer Struktur und den elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich beide Carbentypen innerhalb der Übergangsmetallkomplexe deutlich. Singulett-Carbene sind elektrophiler Natur und weisen zur Stabilisierung ihres Grundzustands meist Heteroatome als kovalente Bindungspartner des Carbenkohlenstoffatoms auf. Demgegenüber sorgt die Multiplizität von 3 bei Triplett-Carbenen für einen nucleophilen Charakter des Carbens und wird typischerweise durch Kohlenstoffatome in direkter Nachbarschaft begünstigt.^[50] Zur besseren Unterscheidbarkeit beider Carbentypen innerhalb von Übergangsmetallkomplexen, werden diese in Abhängigkeit ihres elektronischen Grundzustandes benannt. Singulett-Carbene heißen daher *Fischer*-Carbene, wohingegen Triplett-Carbene als *Schrock*-Carbene bezeichnet werden.^[49,55–59]

Die ersten stabilen, freien Carbene außerhalb der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls konnten schließlich 1988 von *Bertrand* und Mitarbeitern isoliert werden und *Arduengo* gelang es zwei Jahre später, durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Adamantylreste (Ad) zur kinetischen Stabilisierung, erstmals ein freies Carben im Festkörper zu charakterisieren (Abbildung 1.1-a).^[60,61] Als zentrales Strukturmotiv bediente sich *Arduengo* hierbei dem Stickstoff-Heterocyclus Imidazol, weshalb die neu geschaffene Substanzklasse *N*-heterocyclische Carbene oder kurz NHCs genannt wurde. In Anlehnung an das Imidazolgerüst und seinen ungesättigten Charakter, sowie die stickstoffgebundenen Substituenten wurde *Arduengos'* Carben später als „*Ad*“ bezeichnet, seinen gesättigten Verwandten wird ein „*S*“ vorangestellt (Abbildung 1.1-b IDip und SIDip). Neben dem sterischen Anspruch wurden elektronendonierende Substituenten mit großer Elektronegativität als kovalente Bindungspartner des Carbenkohlenstoffatoms genutzt, um so den Singulett-Grundzustand der Moleküle gemäß Abbildung 1.1-a zu stabilisieren.

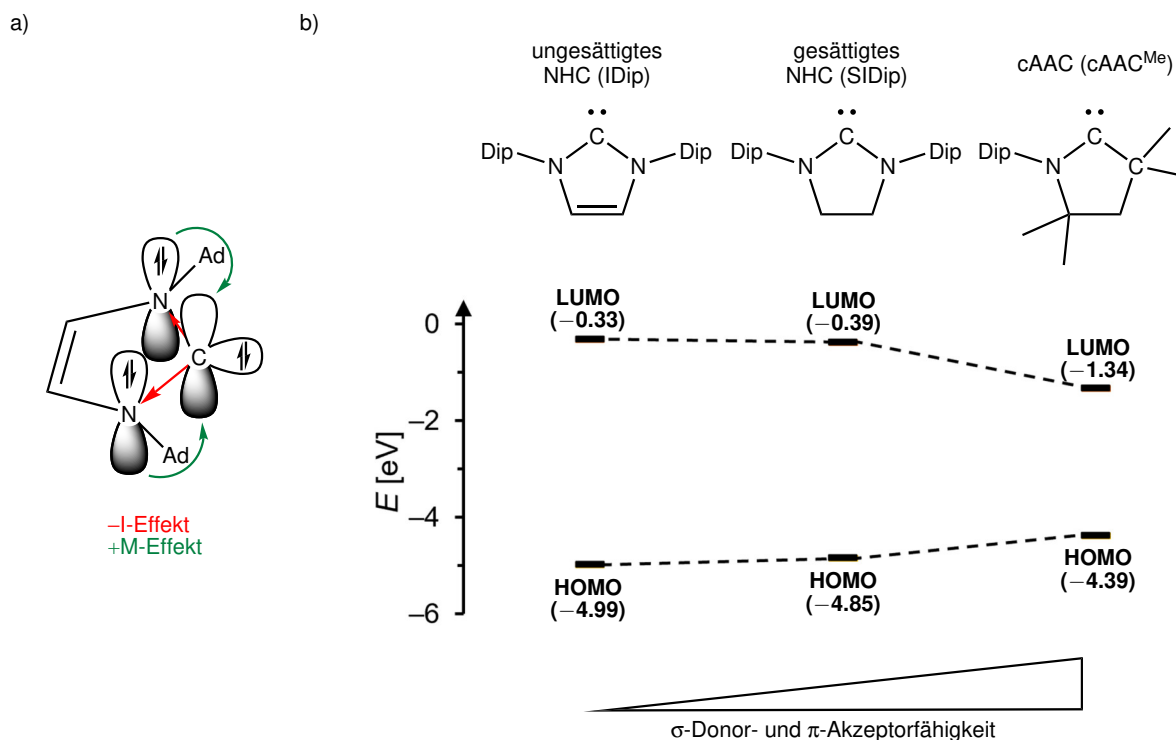


Abbildung 1.1: Elektronische Situation eines NHCs (a) und berechnete energetische Lage der relevanten Grenzorbitale (LUMO = *Lowest unoccupied molecular orbital*, HOMO = *Highest occupied molecular orbital*) ausgewählter NHCs und eines cyclisches Alkyl(amino)carbens (cAACs) auf BP86/def2-TZVPP-Niveau nach *Radius et al.* (b) (Ad = Adamantyl, Dip = 2,6-Diisopropylphenyl).^[62]

Tragende Rollen werden dabei unter anderem zwei synergistischen Effekten, dem $-I$ - und dem $+M$ -Effekt, zuteil, die den Singulett-Grundzustand maßgeblich stabilisieren. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms gegenüber dem Carbenkohlenstoffatom, ist dieses in der Lage, entlang der σ -Bindung Elektronendichte an sich zu ziehen und so das entsprechende sp^2 -Hybridorbital zu stabilisieren. Diese Delokalisation sorgt für eine geringere Elektronendichte in Kernnähe und führt zur energetischen Absenkung des *Highest Occupied Molecular Orbitals* (HOMOs), da die sp^2 -Hybridorbitale im Vergleich zum leeren, senkrecht stehenden p-Orbital höheren s-Charakter besitzen.^[31]

Zur weiteren Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes trägt der $+M$ -Effekt bei. Hierbei kommt es zu einer π -symmetrischen Donation von Elektronendichte des Stickstoffatoms über das freie Elektronenpaar in das leere p-Orbital am zentralen Carbenkohlenstoffatom. Eine partielle Population dieses Orbitals resultiert in der Anhebung des *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals* (LUMOs) auf der Energieskala.^[31]

Die energetische Lage der Grenzorbitale ist von entscheidender Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften der NHCs. Während *Arduengo* ein Imidazol als elementaren ungesättigten Heterocyclus des Carbens nutzte, sorgt die Verwendung des gesättigten Analogons, in Form eines Imidazolidins, als zentrale Einheit für eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes. Eine mögliche Begründung hierfür liegt im aromatischen Charakter des ungesättigten Vertreters.

1 Einleitung

Beispielsweise wird so im Falle des IDip, mit dem ungesättigten Heterocyclus Imidazol, durch Delokalisation der π -Elektronendichte der C–C-Doppelbindung im Rückgrat das vakante p-Orbital am Carbenkohlenstoffatom populiert und so das LUMO im Vergleich zum gesättigten Imidazolidin im SIDip destabilisiert.^[31]

Ein Wechsel zum gesättigten Vertreter hebt die Aromatizität auf, nun wirken lediglich die mesomeren Effekte der beiden α -ständigen Stickstoffatome und es kommt daher zu einer geringfügigen Stabilisierung des LUMOs. Darüber hinaus kommt es zu einer Destabilisierung des HOMOs, da die induktiven Effekte der beiden Stickstoffatome verringert werden. Als Ursache ist hierfür die sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Rückgrat des Imidazolidingerüsts zu nennen, da durch den verringerten s-Charakter des sp^3 -hybridisierten Atoms gegenüber einer sp^2 -Hybridisierung im ungesättigten Vertreter die Elektronegativität reduziert wird.^[63] Die Konsequenz daraus ist eine stärkere Polarisierung der entsprechenden C–N-Bindungen im Rückgrat der Verbindung, weshalb die Stickstoffatome einen geringeren Elektronenzug auf das nach wie vor sp^2 -hybridisierte Carbenkohlenstoffatom ausüben.

Durch Substitution eines Stickstoffatoms im Imidazolidin mit einem quartären Kohlenstoffatom, lässt sich die energetische Lage der Grenzorbitale des Carbens weiter beeinflussen. Der Alkylrest agiert im Gegensatz zum Stickstoff-Substituenten als σ -Donor und hebt dadurch das HOMO an. Zeitgleich existiert nur noch ein π -Donor in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom, was, im Vergleich zu den NHCs, eine stabilisierende Wirkung auf das LUMO hat. Diese neue Substanzklasse wird cyclisches Alkyl(amino)carben oder kurz cAAC genannt und ist durch einen Pyrrolidinring als Grundgerüst gekennzeichnet.

Da die NHCs und cAACs Singulett-Carbene sind, gehören sie innerhalb ihrer Übergangsmetallcarbenkomplexe ebenso zur übergeordneten Verbindungsklasse der *Fischer*-Carbene und wechselwirken mit einem adäquaten Fragment über eine σ -Hin- und eine π -Rückbindung gemäß Schema 1.2-a. Für eine starke Wechselwirkung ist die Lage der Grenzorbitale des Carbens aus Abbildung 1.1-b relativ zu den Orbitalen passender Symmetrie und Besetzung am entsprechenden Bindungspartner entscheidend. Ein energetisch hochliegendes HOMO ermöglicht eine Donation des Carbens in ein niedrig liegendes, leeres Orbital am Akzeptor. Demgegenüber erlaubt ein energiearmes LUMO am Carben eine ausgeprägte π -Rückbindung von einem besetzten Orbital des Fragments ausgehend.

Auf dieser Grundlage ist ein ungesättigtes NHC der schwächste σ -Donor und π -Akzeptor. Das gesättigte NHC verfügt über bessere Fähigkeiten in diesen Kategorien und das cAAC stellt in beiden Aspekten den Spitzenreiter dar.^[64,65]

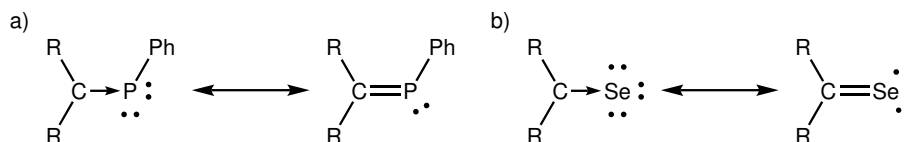
Zur Unterscheidung und Quantifizierung der sterischen Parameter von Carbenen, kann das durch den Carbenliganden verdeckte Volumen in Anlehnung an den *Tolmanschen* Kegelwinkel herangezogen werden.^[66,67] Dieses Modell approximiert den sterischen Anspruch eines Liganden, indem das durch ihn belegte Volumen einer Kugel mit einem Radius von 2 Å um das Zentralatom mittels quantenchemischer Methoden berechnet wird.^[68–70]

Um die elektronischen Eigenschaften experimentell zu quantifizieren wurden mannigfaltige Methoden entwickelt, die es erlauben Donor- und Akzeptoreigenschaften sowie weitere Gesichtspunkte genauer zu beleuchten.^[64,71,72] Einen Ansatz stellt vor diesem Hintergrund der *Tolman Electronic Parameter* (TEP) dar, welcher ursprünglich der Einordnung von Phosphanen diente und sich die Konkurrenz der Liganden um die Elektronendichte des Zentralatoms eines Übergangsmetallkomplexes zunutze macht.^[73–76] Es handelt sich dabei um einen Komplex mit mindestens einem Carbonylliganden, da sich CO nicht nur als hervorragende Sonde im Rahmen der IR-Spektroskopie eignet, sondern auch ausgeprägte σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften besitzt. In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der weiteren Liganden wird die Bindung zwischen dem Metall- und dem Kohlenstoffatom der Carbonylfunktion gestärkt oder geschwächt. Diese Beeinflussung der M–C-Bindung wirkt sich direkt auf die nachgeschaltete C–O-Bindung aus, deren Stärke anhand der C–O-Streckschwingung mittels Schwingungsspektroskopie quantifiziert werden kann. So ist es möglich eine Aussage zur Beeinflussung der gesamten Elektronendichte des Übergangsmetallkomplexes durch das Carben zu treffen. Die beiden NHCs aus Abbildung 1.1 liefern dabei in einem Komplex des Typs $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Carben}]$ A_1 -Carbonyl-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2052 \text{ cm}^{-1}$, wohingegen 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden ($c\text{AAC}^{\text{Me}}$) mit $\tilde{\nu} = 2046 \text{ cm}^{-1}$ einen kleineren Wert aufweist.^[62] Je kleiner der daraus abgeleitete TEP desto schwächer ist die C–O-Bindung und desto mehr Elektronendichte wird somit vom Carbenliganden an das Zentralatom abgegeben, da beide Liganden um das selbe Orbital konkurrieren. Folglich ist das $c\text{AAC}$ ein stärkerer Donor als die NHCs.

Da sich Carbene allerdings besonders durch ihre σ -Donor und π -Akzeptoreigenschaften auszeichnen und der TEP nur eine ganzheitliche Betrachtung der Elektronendichte liefert, galt es einen Weg zu finden die beiden Aspekte voneinander zu entkoppeln. Eine einfache Quantifizierung kann hierbei durch die NMR-Spektroskopie geeigneter Carbenaddukte erfolgen. Einerseits kann durch die Resonanz der Carben-Phosphinidenaddukte im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Aussage zu den π -Akzeptorfähigkeiten des Carbens getroffen werden (Schema 1.3-a).^[77] Andererseits liefert die chemische Verschiebung der analogen Carben-Selenaddukte im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine vergleichbare Aussagekraft (Schema 1.3-b).^[78–80]

In beiden Fällen reagieren die beobachteten NMR-Kerne sensibel auf die unmittelbare elektronische und sterische Umgebung. Durch entsprechende mesomere Grenzformeln mit signifikant unterschiedlichen chemischen Verschiebungen können diese Umstände einfach erklärt werden (Schema 1.3-a, -b). Je dominanter die Struktur mit einer exocyclischen C–E-Doppelbindung ist, desto weiter tieffeldverschoben tritt die entsprechende Resonanz im ^{31}P - bzw. ^{77}Se -NMR-Spektrum auf.^[81] Anhand dieser NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich, dass gegenüber den NHCs die Signale der korrespondierenden $c\text{AAC}$ -Verbindungen stets bei höherer chemischer Verschiebung auftreten und somit $c\text{AACs}$ stärkere π -Akzeptoren als NHCs sind. Gemäß der Studien von *Ganter* und Mitarbeitern kann anhand der $^1J_{(\text{C},\text{Se})}$ -Kopplungskonstanten im ^{77}Se -NMR-Spektrum darüber hinaus eine Aussagekraft zur σ -Donorstärke getroffen werden, wobei mit steigender Kopplungskonstante das σ -Donorvermögen zunimmt.^[79]

1 Einleitung

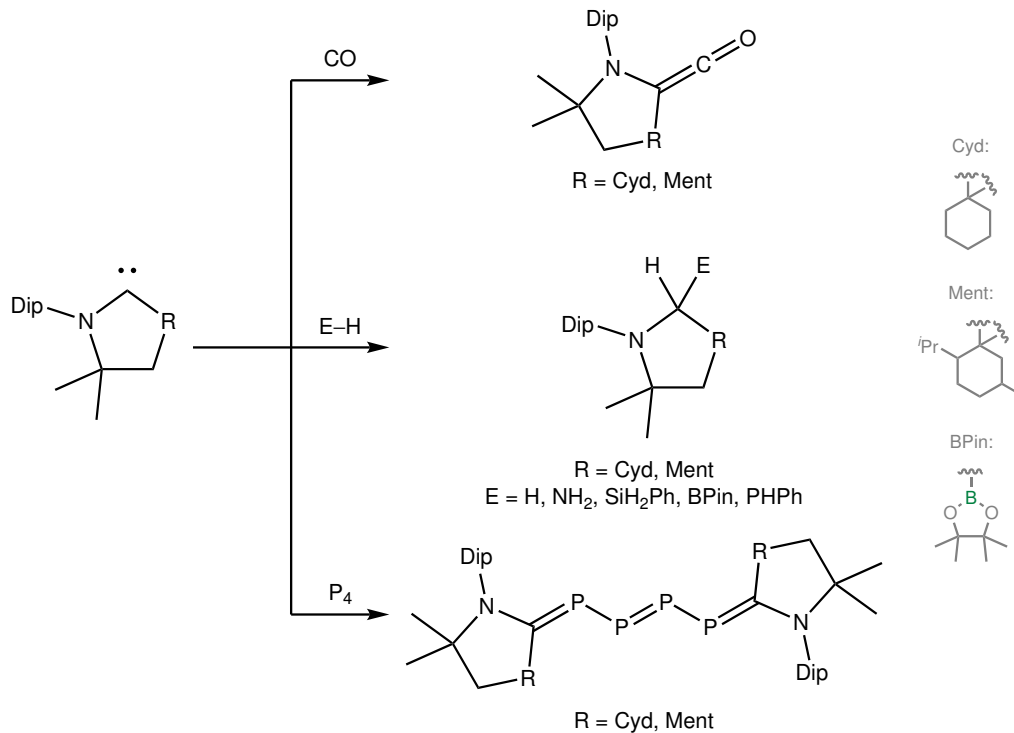


Schema 1.3: Mesomere Grenzformeln eines Phenylphosphiniden- (a) und Selenadduktes (b) eines generischen Carbens.^[78]

Die Kombination dieser Befunde mit den TEPs lässt Rückschlüsse auf die σ -Donorfähigkeit zu. Da cAACs trotz stärkerer π -Akzeptanz nahezu identische TEPs wie NHCs aufweisen, müssen sie ebenso stärkere σ -Donoren sein, damit die Veränderung der Elektronendichte im Übergangsmetallcarbonyl nahezu gleich bleibt.

Die variablen elektronischen Eigenschaften haben den Carbenen sowohl in der Übergangsmetall-, als auch in der Hauptgruppenelementchemie einen festen Platz als wichtiger Ligand bzw. Bindungspartner ermöglicht. Im Allgemeinen zeichnen sich besonders die NHCs gegenüber Phosphanen durch eine hohe kinetische Intertheit und ausgeprägte σ -Donoreigenschaften aus. So gelang es, im *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation durch Substitution eines Phosphans durch ein NHC in einem Rutheniumkomplex, dessen Stabilität zu erhöhen und zugleich die Aktivität als Metathesekatalysator zu steigern. Für ihre Arbeiten zur Metathesereaktion wurden *Grubbs*, *Chauvin* und *Schrock* 2005 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.^[82–84]

cAACs haben sich ebenso als exzellente Liganden für eine Vielzahl niedervalenter Übergangsmetallverbindungen erwiesen.^[62,85,86] Besonders ist hierbei, dass sie durch die starke σ -Donation als *Lewis*-Base und gleichzeitig als *Lewis*-Säure durch ihre inhärente π -Akzeptanz wirken können. Ferner sorgen die sterisch anspruchsvollen α -ständigen Reste der cAACs für eine kinetische Stabilisierung der gebildeten Verbindungen. Die besondere elektronische Situation des Carbenkohlenstoffatoms der cAACs ermöglicht es diesem darüber hinaus kleine Moleküle wie NH_3 oder CO direkt am Carbenkohlenstoffatom zu aktivieren, eine Eigenschaft die üblicherweise nur Übergangsmetallen vorbehalten ist und daher als Metallomimetik bezeichnet wird (Schema 1.4).^[81,87–93] Element–Wasserstoff-Bindungsaktivierungen verlaufen dabei im Gegensatz zu entsprechenden Übergangsmetallkomplexen nicht konzertiert, sondern schrittweise. In einem ersten Schritt kommt es zur Wechselwirkung des besetzten sp^2 -Hybridorbitals des cAACs mit einem unbesetzten σ^* -Orbital der entsprechenden Element–Wasserstoff-Bindung, wobei eine Aufweitung, die heterolytische Spaltung und schließlich der Transfer eines Protons auftritt. Das dabei entstehende anionische Fragment bildet daraufhin über das leere p-Orbital am Carbenkohlenstoffatom eine Bindung zu diesem aus.



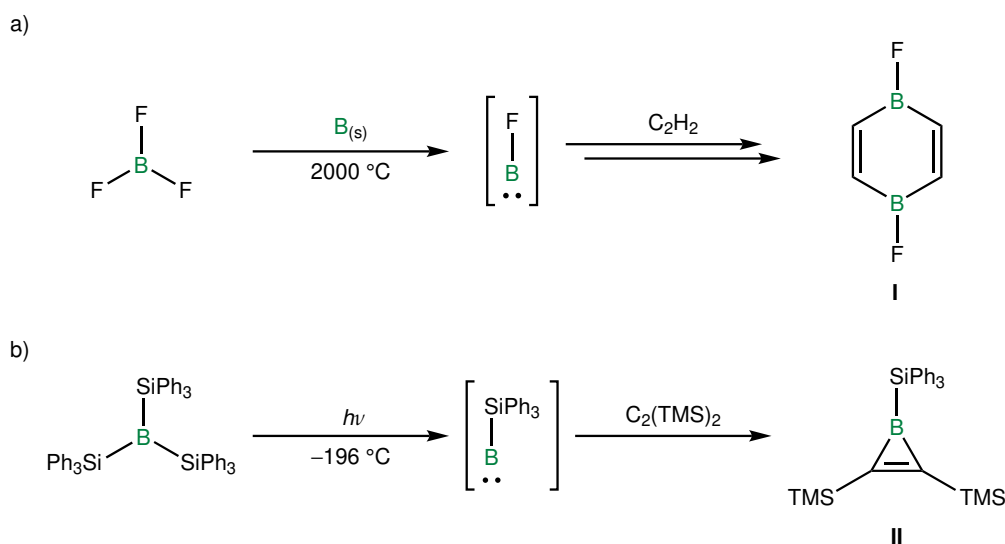
Schema 1.4: Ausgewählte literaturbekannte Aktivierungen kleiner Moleküle durch cAACs, basierend auf metallomimetischem Verhalten.^[87–89,91]

Diese vielseitigen elektronischen Eigenschaften erlauben es, cAACs analog zu den Nebengruppenelementen auch Elemente der zweiten und dritten Hauptgruppe in niedervalenten Verbindungen zu stabilisieren. Prominente Beispiele sind die erstmalige Isolierung einer Berylliumverbindung der Oxidationsstufe 0, sowie eine Vielzahl borhaltiger Moleküle mit Boratomen in den Oxidationsstufen +III bis 0.^[85,94] Im Weiteren soll sich dabei auf die Oxidationsstufe +I des Elements Bor fokussiert werden, mit zwei ihrer Vertreter, den Borylenen und den Diborenen.

1.2 Synthese und Reaktivität Lewis-basenstabilisierter Borylene

Während sowohl die Diborene (RB=BR), als auch Borylene (RB:) über nur einen kovalent gebundenen Substituenten verfügen, besitzen die Diborene eine intakte π -Bindung zwischen den beiden Boratomen. Demgegenüber deutet die Bezeichnung „Borylen“ hingegen auf ein freies Elektronenpaar am Borzentrum hin. Borylene können aufgrund dieses freien Elektronenpaars in Analogie zu den Carbenen als carbenoide Verbindungen bezeichnet werden, weisen jedoch im Gegensatz zu den Carbenen stets einen Singulett-Grundzustand auf, wobei der geringste bislang quantenchemisch berechnete Abstand zwischen dem Singulett und dem Triplett eines freien Borylens für das Trimethylsilyl (TMS)-substituierte Derivat bestimmt werden konnte und $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt.^[95,96]

Borylene sind aufgrund ihrer hochreaktiven Natur in freier Form nur transient und somit ausschließlich in der Gasphase oder in Matrices bei tiefen Temperaturen untersuchbar.^[97–106] Ein indirekter Nachweis freier Borylene gelang daher zunächst nur durch die in Schema 1.5 beispielhaft gezeigten Abfangreaktionen mit Alkinen. Hierbei wurde nach vorangegangener Komproportionierung unter thermischen Bedingungen oder Photolyse ausgewählter Borene die Bildung des 1,4-Diborinins **I** (Schema 1.5-a) oder des Borirens **II** beobachtet (Schema 1.5-b).^[107–109] Wird kein Abfangreagenz zugesetzt, so sind Borylene in der Lage C–O-, C–H- und C–C-Bindungen zu aktivieren, wobei sich teilweise statistische Mischungen an verschiedenen Produkten ergeben.^[109,110]

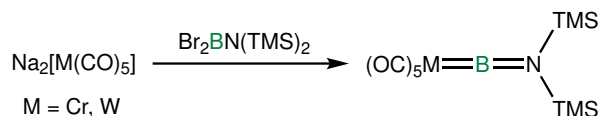


Schema 1.5: Ausgewählte literaturbekannte Abfangreaktionen transientser Borylene mit Alkinen (TMS = Trimethylsilyl).^[107–109]

Um diese hochreaktiven Moleküle schließlich zugänglich zu machen, bediente sich die Gruppe um *Braunschweig* 1995 eines zweikernigen Mangankomplexes zur Stabilisierung der niederwertigen, borhaltigen Spezies als verbrückenden Liganden in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls.^[111,112] Wenige Jahre später konnte durch die Verwendung eines donierenden borgebundenen Amins und eines Metallcarbonyls als weiteren Substituenten ebenfalls die Syn-

1.2 Synthese und Reaktivität Lewis-basenstabilisierter Borylene

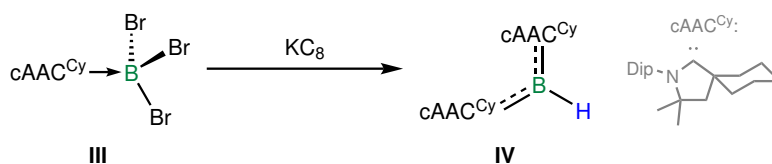
these terminaler Borylenkomplexe realisiert werden (Schema 1.6).^[113] In beiden Fällen tragen die elektronenreichen Übergangsmetalle als Akzeptoren der σ -Hinbindung vom Borylenfragment und als π -Donoren in das vakante p_z -Orbital des Borylens zur Stabilität der Verbindungen bei. Ferner ermöglicht das freie Elektronenpaar desamins weitergehende Stabilisierung durch eine π -Rückbindung zum Boratom.



Schema 1.6: Erstmalige Darstellung eines terminalen Metallborylenkomplexes durch Salzeliminierung.^[113]

Übergangsmetallfreie Borylene konnten zunächst durch die Gruppen um *Braunschweig* und *Robinson* indirekt über beobachtete Folgereaktionen belegt werden, welche Rückschlüsse auf die Bildung transients Borylene auf nasschemischem Weg zulassen.^[114,115] Von zentraler Bedeutung war dabei die Verwendung von NHCs als stabilisierende *Lewis*-Basen. So konnte durch Reduktion von Carbenaddukten ausgewählter Halogenborane aus den isolierten Reaktionsprodukten auf die vorübergehende Existenz der niedervalenten Borylene geschlossen werden.

Die Darstellung der cAACs und deren Boranaddukte erlaubte es schließlich der Gruppe um *Bertrand* das erste Borylen außerhalb der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.^[116-118] Während *Robinson* und Mitarbeiter bereits 2007 zeigen konnten, dass das NHC-Addukt von Tribromboran unter reduktiven Bedingungen, neben der Abstraktion von Wasserstoffatomen aus dem Medium, zur Knüpfung einer B–B-Bindung führt, resultiert unter vergleichbaren Bedingungen die Umsetzung des entsprechenden cAAC-Addukts **III** ebenso in der Abstraktion eines Wasserstoffatoms, allerdings unter Bildung des zweifach cAAC-stabilisierten Borylens **IV** (Schema 1.7).^[118,119]



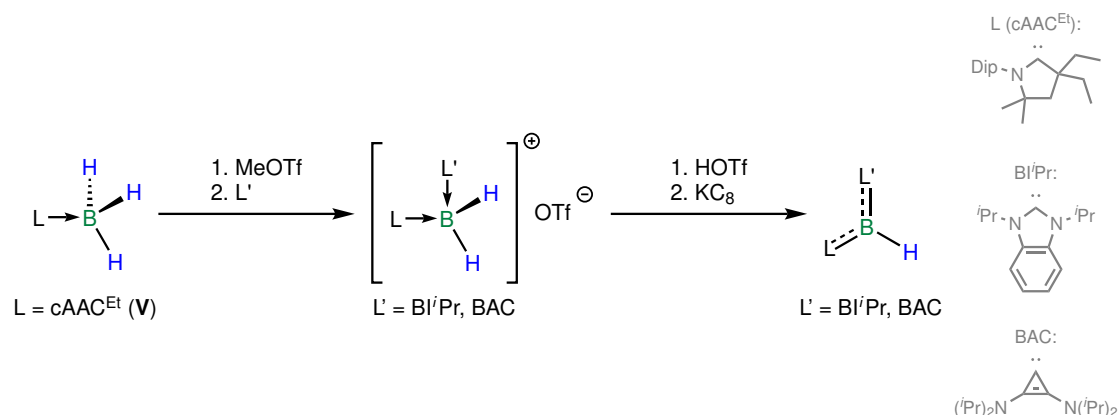
Schema 1.7: Erstmalige Darstellung eines übergangsmetallfreien Borylens (**IV**) durch Reduktion eines cAAC-Addukts von BBr₃ (**III**).^[118]

Maßgeblich für die Stabilisierung des reaktiven Borylens sind die beiden cAACs, welche aufgrund ihrer besseren σ -Donation und vor allem der ausgeprägteren π -Akzeptanz gegenüber den NHCs ideal für die Delokalisation der Elektronendichte vom Boratom über beide Carbene geeignet sind. Daraus resultierend ist die transient gebildete Borylenspezies mit nur einer *Lewis*-Base langlebig genug um durch ein weiteres Äquivalent cAAC abgefangen zu werden und so in der Lage das isolierte Hydroborylen **IV** zu bilden.^[118]

Um die transiente Darstellung freier Borylene und so die mutmaßlich radikalische Abstraktion aus dem Medium zu vermeiden etablierte die Gruppe um *Bertrand* einen Syntheseweg, der einen

1 Einleitung

rationalen Zugang zu Borylenen ermöglicht (Schema 1.8). Hierzu wurde zunächst ein Hydrid am Boratom des Boran-Carbenaddukts **V** gegen ein Triflat ausgetauscht, welches in einem nächsten Schritt durch eine zweite geeignete *Lewis*-Base verdrängt wird. Am dabei gebildeten basenstabilisierten Boroniumkation kann dann erneut die Substitution eines Hydrids durch ein Triflat vorgenommen werden und die abschließende Reduktion erlaubt die Isolierung der jeweiligen zweifach *Lewis*-basenstabilisierten Borylene. Neben dem rationaleren Zugang und Ausbeuten von über 80% im letzten Schritt erlaubt dieser Ansatz die Einführung unterschiedlicher *Lewis*-Basen am niedervalenten Borzentrum.^[120]

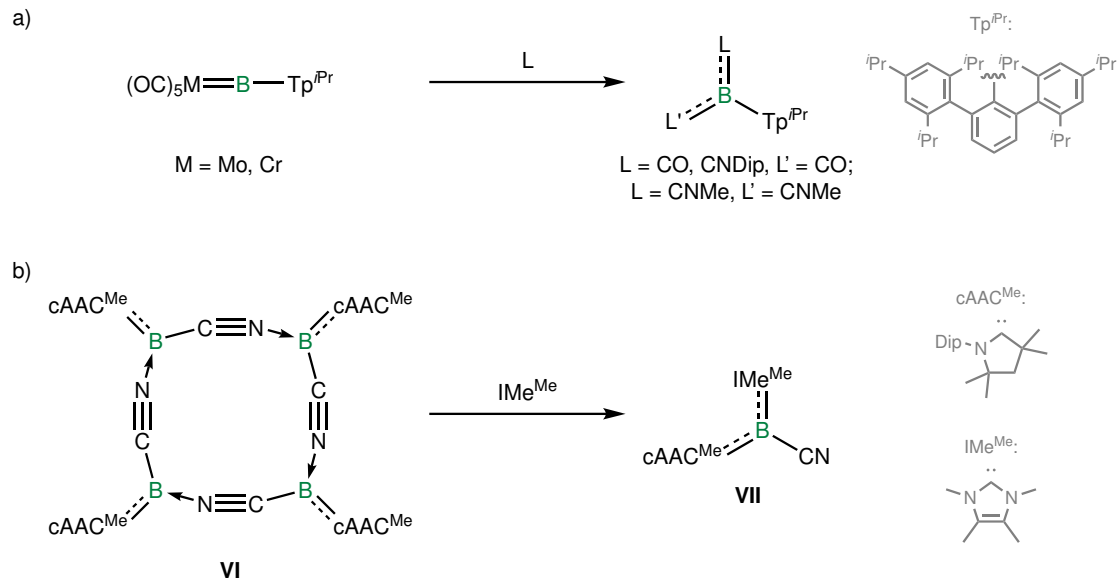


Schema 1.8: Literaturbekannte Darstellung unsymmetrischer Hydroborylene (OTf = Trifluormethylsulfonat).^[120]

Im Verlauf der folgenden Jahre konnte eine Vielzahl neuer Borylene dargestellt werden, deren stabilisierenden *Lewis*-Basen, neben den Carbenen, um die Substanzklasse der Phosphane erweitert werden konnte.^[121–126] Unter anderem konnten die fluor-, chlor- und bromsubstituierten Borylene durch die Gruppen um *Xie*, *Braunschweig* und *Roesky* dargestellt werden.^[124,127,128] Darüber hinaus gelang es zunächst der Gruppe um *Bertrand* 2014 und wenig später *Hudnall* und Mitarbeitern Borylene darzustellen, welche formal nur über eine Base zur Stabilisierung verfügen.^[129,130] Hierbei war ein Amin als kovalent gebundener Substituent am Borzentrum die ausschlaggebende Komponente, da das Stickstoffatom über sein freies Elektronenpaar als π -Donor in das freie p_z -Orbital am niedervalenten Boratom fungieren und so das Borylen zusätzlich stabilisieren kann.

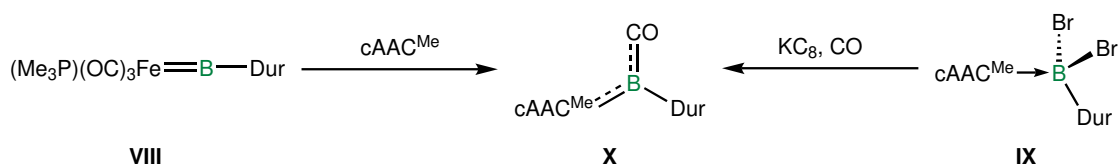
Ferner war es *Braunschweig* und Mitarbeitern möglich, Verbindungen zu synthetisieren, die in der Lage sind, Borylene unter gewissen Bedingungen kontrolliert freizusetzen. Einerseits können terminale Metallborylenkomplexe bei der Reaktion mit geeigneten *Lewis*-Basen als Precursor zur Darstellung neuer Borylene genutzt werden.^[131,132] So gelingt es gemäß Schema 1.9-a in Gegenwart von CO oder ausgewählten Isonitrilen das vom Übergangsmetallkomplex freigesetzte Borylenfragment zu stabilisieren und so symmetrische oder unsymmetrische arylsubstituierte Borylene zu erhalten.^[131] Andererseits erweist sich das Cyanoborylen **VI** als geeignete Vorstufe, die sich im Festkörper durch Ausbildung tetramerer Strukturen selbst stabilisiert, bei der Umsetzung mit einem NHC das Borylen als Synthone freisetzt und Verbindung **VII** zugänglich macht (Schema 1.9-b).^[122]

1.2 Synthese und Reaktivität Lewis-basenstabilisierter Borylene



Schema 1.9: Literaturbekannte Freisetzung transients Borylene und deren Stabilisierung mittels *Lewis*-Basen.^[122,131]

Ebenso war die Gruppe um *Braunschweig* erfolgreich bei der Darstellung eines weiteren arylsubstituierten Borylens, welches sowohl mittels Freisetzung aus einem adäquaten Übergangsmetallkomplex (**VIII**), als auch ausgehend vom Aryl(dihalogen)boran-Carbenaddukt **IX** synthetisiert werden konnte (Schema 1.10).^[132,133] In einer schrittweisen Reduktion mit KC_8 bildet sich zunächst das Borylradikal und anschließend kann das korrespondierende Borylen generiert werden, welches in Gegenwart einer geeigneten *Lewis*-Base abgefangen und als Verbindung **X** stabilisiert wird.

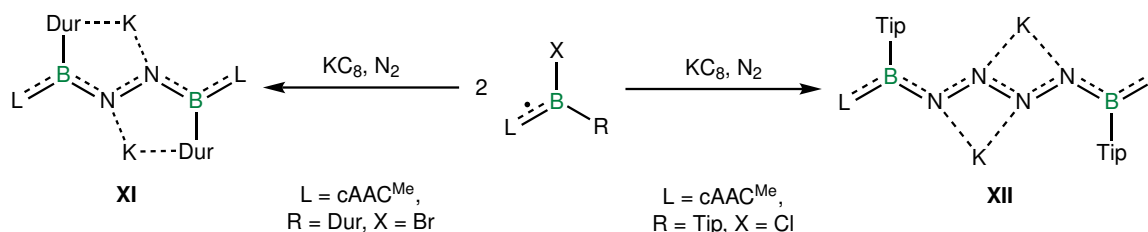


Schema 1.10: Literaturbekannte Synthesen eines Aryl-substituierten Borylens (**X**) ausgehend von einem Übergangsmetallkomplex (**VIII**) oder dem Carben-Addukt eines Dihalogenborans (**IX**) (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).^[131,132]

Die dabei transient generierten zweifach koordinierten Borylene weisen eine geringe Stabilität und damit einhergehend eine hohe Reaktivität auf, was *Braunschweig* und Mitarbeiter 2018 nutzen konnten, um eine Aktivierung von N_2 zu erzielen (Schema 1.11). Distickstoff ist wegen der hohen Bindungsdissoziationsenergie von $226 \text{ kcal mol}^{-1}$ und der energetischen Lage seiner Grenzorbitale ein besonders reaktionsträges Molekül, weshalb für dessen Aktivierung üblicherweise ein hoher Energieeintrag in Form von Wärme oder Strahlung notwendig ist.^[134] *Braunschweig et al.* gelang diese Aktivierung bereits bei Raumtemperatur durch die Reduktion eines Borylradikals mit Kaliumgraphit unter etwa 4 bar einer N_2 -Atmosphäre zu Verbindung **XI**.^[133] In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des borgebundenen Substituenten können hierbei unterschiedliche Bindungsmodi beobachtet werden, wobei es mit sterisch

1 Einleitung

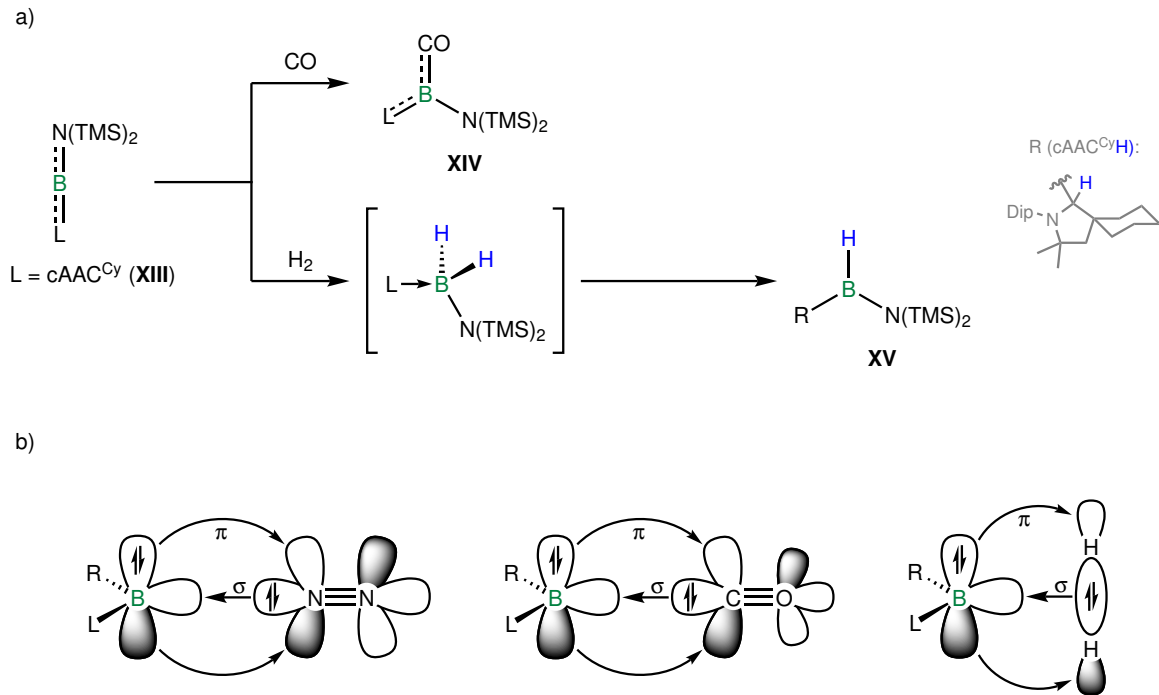
anspruchsvolleren Arylresten zur Verkettung zweier intermediär gebildeten BN_2 -Einheiten zum abgebildeten B_2N_4 -Strukturmotiv aus Verbindung **XII** kommt (Schema 1.11, rechts).^[135] Die Alkalimetalionen werden hierbei vom π -System der Arylsubstituenten am Boratom (**XI**) oder darüber hinaus vom Dip-Substituenten des Carbens und den Stickstoffatomen der N_4 Kette (**XII**) koordiniert.



Schema 1.11: Literaturbekannte Aktivierung von N_2 durch transiente Borylene (Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl).^[133,135]

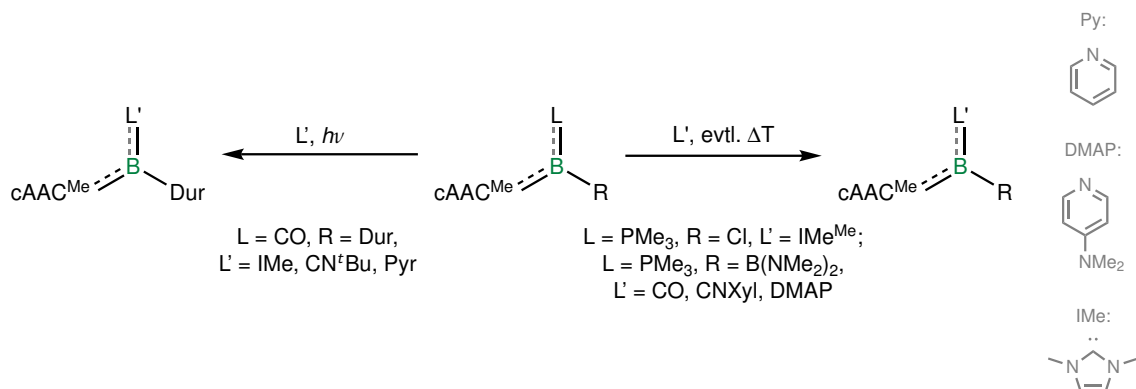
Mit Blick auf die elektronische Situation im Verlauf der Reaktion lassen sich hierbei klare Parallelen zu Übergangsmetallkomplexen ziehen, weshalb den Borylenen ein metallomimetischer Charakter zukommt. Dieser konnte bereits 2014 erstmals von der Gruppe um *Bertrand* anhand eines zweifach koordinierten Borylens demonstriert werden (Schema 1.12-a).^[129] Das aminsubstituierte Borylen **XIII** ist in der Lage, sowohl mit CO , als auch mit H_2 zu reagieren, wobei die Bildung beider Reaktionsprodukte **XIV** und **XV** im Rahmen des *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell als Bindungssynergismus erklärt werden kann. Es ergibt sich hierfür eine Kombination aus einer σ -symmetrischen Wechselwirkung des Reagenzes mit dem vakanten sp^2 -Hybridorbital am Borylen und zugleich doniert das Borylen aus dem zweifach besetzten p-Orbital Elektronendichte in antibindende Orbitale geeigneter π -Symmetrie am diatomaren Substratmolekül. Beide Orbitalinteraktionen tragen so zur Schwächung der entsprechenden interatomaren Bindung bei und ermöglichen die Ausbildung neuer Bindungen zum Borylenzentrum gemäß Schema 1.12-b.

Nachdem die ausgeprägte Reaktivität *in situ* generierter Borylene ausgiebig dargelegt werden konnte (*vide supra*), soll im Weiteren ein Blick auf die Reaktivität der isolierten Analoga geworfen werden. Mit der Freisetzung und anschließenden Stabilisierung der transienten Borylene ausgehend von Übergangsmetallkomplexen, konnte in Form der *Lewis*-Basensubstitution, bereits eine erste typische Reaktivität dieser Substanzklasse in Schema 1.9-a und Schema 1.10 veranschaulicht werden.



Schema 1.12: Literaturbekannte Aktivierung von CO und H₂ durch ein zweifach koordiniertes Borylen und relevante Orbitalwechselwirkungen zur Aktivierung kleiner Moleküle wie N₂, CO und H₂ an Borylenen.^[129]

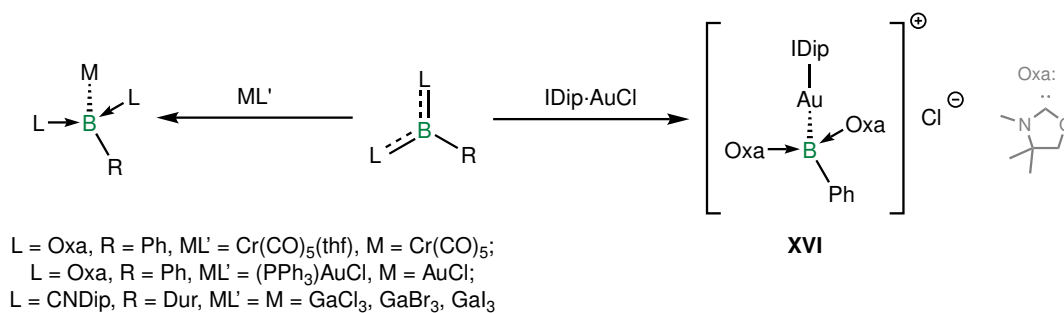
Neben dem Austausch eines Übergangsmetallfragments mit CO oder einer Isonitrileinheit ist es auch an den metallfreien Borylenen möglich, eine derartige Substitution zu realisieren, wie die Gruppe um *Braunschweig* zeigen konnte (Schema 1.13).^[124,132,136] Für diese Transformation haben sich zwei grundsätzliche Konzepte etabliert. Einerseits kann die B–CO-Bindung eines Borylens durch Bestrahlung geschwächt werden und erlaubt so den Austausch von CO mit einem entsprechenden anderen Substituenten, analog zu Übergangsmetallcarbonylen. Andererseits eignen sich Phosphane als *Lewis*-Basen am Borylen ebenfalls zur Substitution, da sie bereits bei Raumtemperatur oder unter thermischer Belastung dissoziieren und auf diesem Weg in Anwesenheit einer geeigneten *Lewis*-Base durch diese verdrängt werden können.



Schema 1.13: Literaturbekannte Substitutionen einer *Lewis*-Base an Borylenen.^[124,132,136]

1 Einleitung

Nicht nur die Substitution einer *Lewis*-Base am Boratom ist möglich, sondern auch die Reaktion der Boryleneinheit als *Lewis*-Base.^[121,137,138] Aufgrund der geringen Elektronegativität eignen sie sich als starke σ -Donoren in Übergangsmetallkomplexen und sind in Form von zweifach basenstabilisierten Borylenen isoelektronisch zu Aminen und Phosphanen. Ob ein Borylen als Elektronenpaardonor geeignet wirken kann, hängt dabei maßgeblich von zwei Faktoren ab. Zum Einen kann der sterische Anspruch der eingesetzten borgebundenen Substituenten eine Koordination erschweren. Zum Anderen sorgen starke π -Akzeptoren am Boratom, wie exemplarisch cAAC, für eine Delokalisation der Elektronendichte, wodurch der *Lewis*-basische Charakter reduziert wird. Vermutlich wiegt der erste Faktor schwerer, da selbst das zweifach cAAC-stabilisierte Hydroborylen bereitwillig mit *Brønsted*-Säuren, jedoch nicht mit *Lewis*-Säuren reagiert.^[118] Aus den angeführten Thesen lassen sich die Beispiele aus Schema 1.14 gut erklären, da vor allem Borylene mit kleinen und weniger π -aciden *Lewis*-Basen, im Vergleich zu cAAC, bereitwillig mit Übergangsmetallfragmenten reagieren.

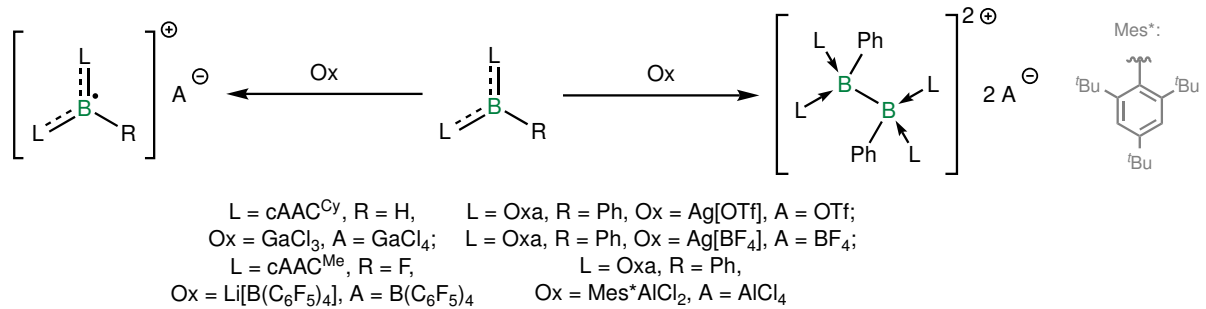


Schema 1.14: Ausgewählte literaturbekannte Darstellungen von Metallkomplexen mit zweifach basenstabilisierten Borylenen als Liganden.^[121,137,138]

Je nach gewählter *Lewis*-Säure kann es bei der Umsetzung mit einem Borylen ebenso zur Oxidation des Boratoms kommen, was den stark reduzierenden Charakter der Borylene hervorhebt. Wie *Kinjo et al.* zeigen konnten, wird in Gegenwart eines Borylens für die Münzmetallchloride der Oxidationsstufe +I stets die vollständige Reduktion zum elementaren Metall beobachtet.^[137] Erst durch geeignete starke Donorliganden in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls gelingt es, das Gruppe 11 Metall an das Borzentrum zu binden. Hierbei kann es neben der reinen Koordination ebenso zur Oxidation des Boratoms kommen, was anhand des in Schema 1.14, rechts gezeigten Radikalkations **XVI** aus der Reaktion mit einem NHC-Addukt von Gold(I)chlorid deutlich wird.

Auch die chemische Einelektronenoxidation des Boratoms durch geeignete Oxidationsmittel ist möglich, wobei es zur Ausbildung von Borylradikalkationen kommt (Schema 1.15).^[118,128,139] Dieses Verhalten konnte erstmals von *Bertrand* und Mitarbeitern an einem doppelt cAAC-stabilisierten Hydroborylen bei der Umsetzung mit der *Lewis*-Säure GaCl₃ beobachtet werden.^[118] Eine Besonderheit ergibt sich für das Borylen mit Oxazol-2-yliden als stabilisierende *Lewis*-Base, hierbei konnte die Gruppe um *Kinjo* durch die Reaktion mit Silber(I)-Salzen, sowie einem Aryl(dihalogen)alan nicht das Borylradikalkation isolieren, sondern dessen Dimer, ein Diboran(6) Dikation, welches vermutlich durch Homokupplung des zunächst gebildeten Radikalkations entsteht.^[139]

1.2 Synthese und Reaktivität Lewis-basenstabilisierter Borylene



Schema 1.15: Literaturbekannte Einelektronenoxidationen von Borylenen.^[118,128,139]

Die Vielzahl von Beispielen offenbart ein breites Spektrum für die Synthese und das Reaktionsverhalten der Borylene. Als geeigneter Zugang zu diesen niedervalenten Verbindungen hat sich besonders die Reduktion entsprechender Boranaddukte mit Halogenen oder Pseudohalogenen am Boratom herausgestellt. Die Reaktivität umfasst neben einer vielfältigen Redox- und Koordinationschemie vor allem die Aktivierung kleiner Moleküle, sowie die Substitution einer *Lewis*-Base am zentralen Boratom. Sowohl die Darstellung dieser Substanzklasse, als auch deren Reaktivität deutet gewisse Parallelen zu einer weiteren Klasse borhaltiger Verbindungen der Oxidationsstufe +I an. Dabei handelt es sich um Diborene, homoatomare Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme, welche über je einen kovalenten Substituenten neben einer stabilisierenden *Lewis*-Base an beiden Boratomen verfügen.

1.3 Synthese von Bor–Bor-Doppelbindungssystemen

Gegenüber den Borylenen verfügen die Diborene über eine intakte π -Bindung zwischen den beiden Boratomen. Erste Ansätze zur Synthese dieser Verbindungsklasse sind grundlegenden Eigenschaften borhaltiger Verbindungen entnehmbar. Aufgrund der Valenzelektronenanzahl von drei, bei gleichzeitigem Vorliegen von vier Valenzorbitalen, weisen die meisten neutralen borhaltigen Verbindungen einen inhärenten Elektronenmangel auf. Dieser Umstand sorgt für das *Lewis*-saure Verhalten der meisten Borane und trägt darüber hinaus dazu bei, dass Moleküle des Typs E_2H_4 in D_{2h} -Symmetrie für die Elemente der dritten Hauptgruppe eine Besonderheit im Molekülorbitalschemata aufweisen (Abbildung 1.2).

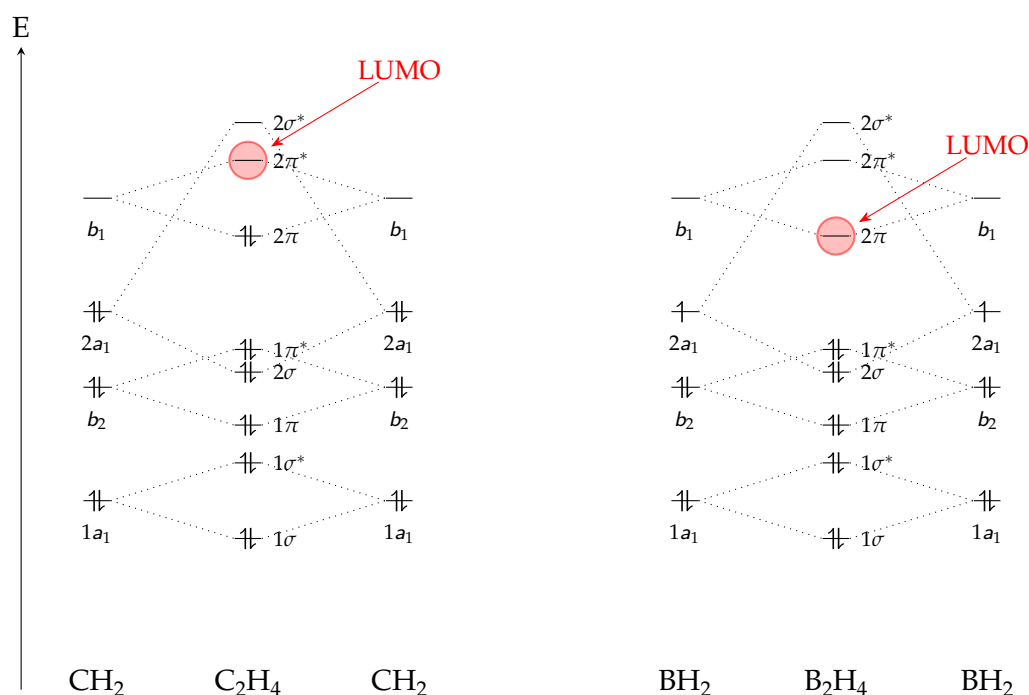


Abbildung 1.2: Molekülorbitaldiagramm von C_2H_4 (links) und B_2H_4 (rechts) jeweils in D_{2h} -Symmetrie.^[140,141]

Während das LUMO im Ethenmolekül antibindender Natur ist, sorgt die um zwei verringerte Elektronenzahl im Diboran(4) für einen bindenden Charakter dieses Orbitals. Dementsprechend sollte eine Population des LUMOs mit Elektronendichte im Fall der Gruppe 13 Verbindung zu einer Erhöhung der formalen Bindungsordnung führen und somit zu einer Verringerung des interatomaren Abstands der beiden Boratome.

Die Reduktion eines Tetraalkyldiborans(4) gelang erstmals 1981 der Gruppe um *Berndt*, wobei die Population des LUMOs der B–B-Bindung zur Bildung des Radikalanions **XVII** führte, welches mittels ESR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte (Abbildung 1.3-XVII).^[142] Basierend auf diesem Ansatz gelang es *Power* und Mitarbeitern in den 2000er Jahren die Struktur der Radikalanionen **XVIII** und **XIX** aus Abbildung 1.3 mit einer Bindungsordnung von 1.5 im Festkörper aufzuklären. Hierbei zeigte sich eine um etwa 7 pm kleinere B–B-Bindungslänge

gegenüber den jeweiligen Ausgangsverbindungen, welche einen B–B-Abstand von 1.70–1.72 Å aufweisen.^[143,144]

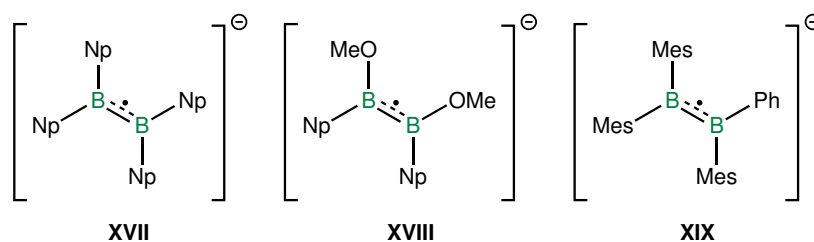


Abbildung 1.3: Ausgewählte literaturbekannte Radikalanionen der Diborane(4) (Np = 2,2-Dimethylpropyl).^[142–144]

Nachdem eine Erhöhung der Bindungsordnung durch Reduktion erfolgreich unter Beweis gestellt werden konnte, gelang es *Power* bereits 1992 ebenfalls durch die doppelte Besetzung des ehemaligen LUMOs mittels Zweielektronenreduktion mit elementarem Lithium die entsprechenden dianionischen Diborane(4) **XX** und **XXI** zu synthetisieren (Abbildung 1.4).^[145,146] Deren Stammverbindung, das $B_2H_4Li_2$, war 1988 Gegenstand theoretischer Arbeiten von *Schleyer*, wobei dem $B_2H_4Li_2$ eine hohe thermodynamische Stabilität vorausgesagt wurde.^[147] Für **XX** bzw. **XXI** konnte die erhöhte B–B-Bindungsordnung außerdem im Festkörper nachgewiesen werden. Hierbei ergaben sich interatomare Bor-Bor-Abstände von 1.636(11) Å bzw. 1.631(9) Å, die also um etwa 10 pm kürzer ausfallen, als die typischer Diborane(4). Demgegenüber wird beim Gang von Ethan zu Ethen eine wesentlich ausgeprägtere Verringerung der C–C-Atomabstände von etwa 20 pm bei Ausbildung der C–C-Doppelbindung beobachtet.^[148] Als Ursachen hierfür kann neben der sterischen Wechselwirkung der Arylreste vor allem die elektrostatische Abstoßung zweier benachbarter negativer Ladungen im Diboran(4)-Dianion angeführt werden. Weitere Vertreter dieser Substanzklasse mit Stickstoff-Heterocyclen als borgebundene Substituenten konnten von der Arbeitsgruppe um *Nöth* (**XXII**, **XXIII** und **XXIV** aus Abbildung 1.4) dargestellt werden.^[149] *Tamao* und Mitarbeitern gelang es 2010 einen wasserstoffsubstituiertes Dianion (**XXV**) zu isolieren und zu charakterisieren. Hierzu bedienten sie sich des sterisch sehr anspruchsvollen Restes 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaethyl-s-hydrindacen-4-yl (Eind), welcher zugleich die Quelle der borgebundenen Wasserstoffatome darstellt.^[150] Da es sich bei den dianionischen Diboranen um diamagnetische Moleküle mit einem Singulett-Grundzustand handelt, konnte die weiterführende Charakterisierung mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie erfolgen, wobei chemische Verschiebungen von $\delta = 16.5$ ppm bis zu 33.0 ppm für **XX**–**XXV** ermittelt wurden. Erwartungsgemäß wird somit neben dem kürzeren B–B-Abstand gleichzeitig eine starke Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanzen zu hohem Feld im Vergleich zu den entsprechenden Diboranen(4) ($\delta = 98, 59$ bzw. 49.3 ppm) beobachtet.

Neben den anionischen Vertretern waren vor allem die neutralen Verbindungen mit B–B-Mehrfachbindungscharakter von großem Interesse und zunächst Gegenstand theoretischer Untersuchungen. So sagten *Schleyer* und *Pope* 1975 neben einer hohen Reaktivität einen Triplett-Grundzustand für das Stammdiboren B_2H_2 voraus.^[151] Erste experimentelle Daten zur Substanzklasse der Diborene konnten schließlich 1994 von *Andrews*, sowie 1995 von *Knight* durch

1 Einleitung

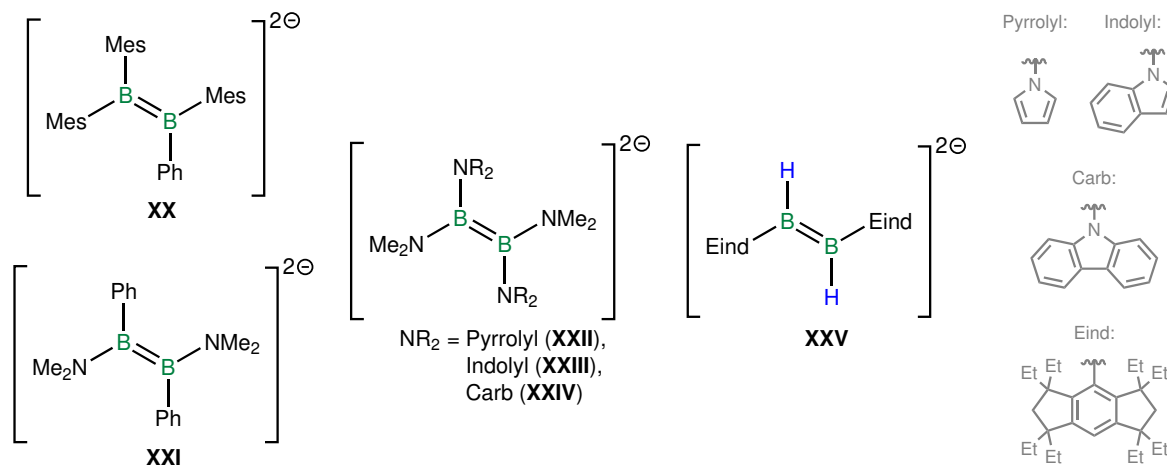
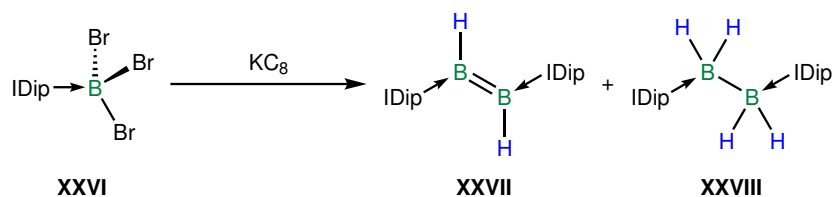


Abbildung 1.4: Ausgewählte literaturbekannte Dianionen der Diborane(4).^[145,146,149,150]

Infrarot (IR)- bzw. ESR-Spektroskopie in Edelgasmatrices erhalten und mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) von *Fischer* 2018 bestätigt werden.^[152–154] Aufgrund des inhärenten Elektronenmangels des Stammdiborens ist eine Isolierung und Charakterisierung unter Normalbedingungen nicht möglich, daher sind stabilisierende Substituenten an den Boratomen erforderlich. In diesem Kontext eignen sich *Lewis*-Basen besonders, welche durch ihre Elektronendonationsfähigkeit in der Lage sind das elektrophile Boratom elektronisch abzusättigen und so das unkontrollierte Reaktionsverhalten der Verbindung zu verringern. Basierend auf diesem Konzept gelang es 2011 *Bertrand* das im vorangegangenen Kapitel gezeigte erste Übergangsmetallfreie Borylen durch Reduktion eines cAAC-Addukts zu isolieren und charakterisieren (Schema 1.7).^[118] Bereits 2007 erfolgte analog dazu durch *Robinson et al.* die erstmalige Darstellung eines neutralen Diborens durch Reduktion des entsprechenden NHC-Addukts **XXVI** mit KC_8 (Schema 1.16).^[119]

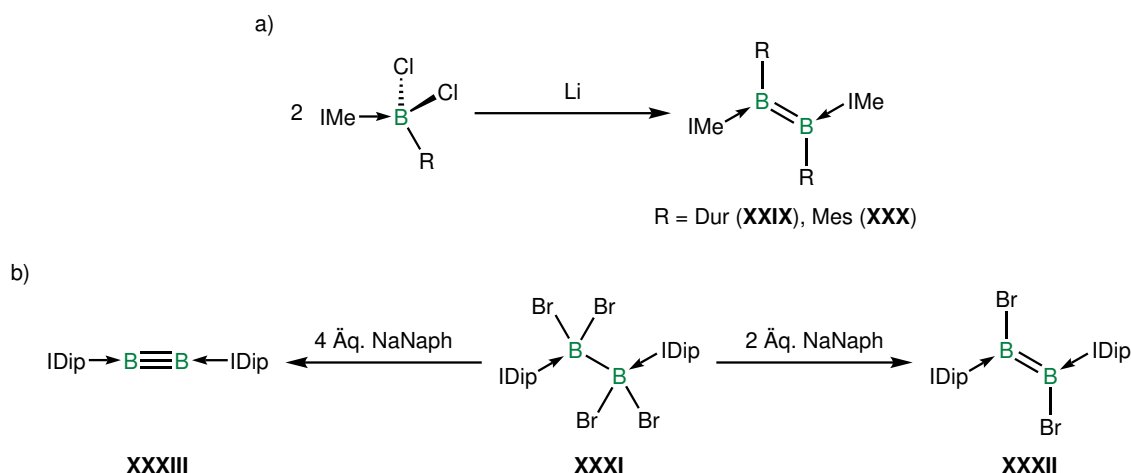


Schema 1.16: Literaturbekannte Reduktion eines NHC-Addukts von Tribromboran.^[119]

Die Wasserstoffatome an der zentralen B_2 -Einheit in **XXVII** und **XXVIII** stammen hierbei vermutlich aus dem Lösungsmittel. Dieser Umstand und die geringe Ausbeute von lediglich 12% sprechen für einen zugrundeliegenden radikalischen Ablauf der Diborenbildung. Bezüglich der Strukturparameter im Festkörper zeigt **XXVII** einen interatomaren B–B-Abstand von $1.561(18) \text{ \AA}$, welcher gegenüber dem der zweifach anionischen Diborane wesentlich geringer ist ($1.636(11) \text{ \AA}$ (**XX**), $1.631(9) \text{ \AA}$ (**XXI**)) und im Vergleich zum doppelten *Lewis*-Basenaddukt des entsprechenden Diborans(4) (**XXVIII**) einer Verkürzung der Bindungslänge um etwa 24 pm gleichkommt.^[145,146] Im ^{11}B -NMR-Spektrum des Diborens wird eine Resonanz bei $\delta = 25.3 \text{ ppm}$ detektiert, die in gutem Einklang mit den Signalen der dianionischen Diborane(4) steht (24.7 ppm (**XX**), 33.0 ppm (**XXI**)).^[145,146]

1.3 Synthese von Bor–Bor-Doppelbindungssystemen

Die ersten gezielten Synthesen neutraler Diborene konnten 2012 von *Braunschweig et al.* veröffentlicht werden, wobei sich zwei Prinzipien als hilfreich herausstellten, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterbinden. Einerseits konnte durch die Wahl *ortho*-substituierter aromatischer Reste am verwendeten Monoboran neben einer sterischen Stabilisierung die Unterbindung intramolekularer Reaktionen erreicht und so die Ausbeute der Diborene **XXIX** und **XXX** auf bis zu 94% gesteigert werden (Schema 1.17-a).^[155] Andererseits gelang es, durch eine bereits geknüpfte B–B-Bindung im Startmaterial **XXXI**, in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des eingesetzten Reduktionsmittels, einen selektiven Verlauf der Reaktion zu ermöglichen und so sowohl das erste halogensubstituierte Diboren **XXXII**, als auch die erste Bor–Bor-Dreifachbindung in Verbindung **XXXIII** darzustellen (Schema 1.17-b).^[156] Als *Lewis*-Basen kamen in Analogie zur Synthese von *Robinson* ebenfalls NHCs zum Einsatz, jedoch war es auch möglich, Diborene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls zu stabilisieren und wie 2013 von *Braunschweig* gezeigt, als π -Komplex zu isolieren.^[157] Ein Blick auf die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten der NHC-stabilisierten Vertreter offenbart erneut eine gute Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Diborenen. Hierbei zeigen die aryl- und halogensubstituierten Diborene Resonanzen im Bereich von $\delta = 20\text{--}24$ ppm. Bezüglich der B–B-Abstände ergeben sich mit etwa 1.55 bis 1.59 Å ebenso ähnliche Werte.^[155,156]



Schema 1.17: Darstellung ausgewählter literaturbekannter B–B-Mehrfachbindungssysteme (NaNaph = Na[C₁₀H₈]).^[155,156]

Nachdem zwei geeignete Synthesestrategien zur Realisierung homodinuklearer Doppelbindungssysteme des Elements Bor erarbeitet wurden, konnte die Bandbreite der symmetrischen *trans*-Diborene in den darauffolgenden Jahren um eine Vielzahl weiterer Vertreter vergrößert werden (Abbildung 1.5).^[119,155,156,158–174] Im Zuge der Derivatisierung gelang es unter anderem, die kovalenten Substituenten sowohl auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heteroaromaten auszuweiten, als auch chlor- bzw. iodsubstituierte Diborene darzustellen. Darüber hinaus gelang neben dem Einsatz von NHCs zur Stabilisierung der Diborene auch die Variation der *Lewis*-Basen, wobei die entsprechenden phosphanstabilisierten Diborene ebenfalls erfolgreich synthetisiert wurden.

1 Einleitung

Einen weiteren Zugang zu Diborenen stellt die 1,2-Addition an B–B-Dreifachbindungen dar, wobei es zur Verringerung der Bindungsordnung von drei auf zwei kommt. Als Substrate eignen sich in diesem Kontext unpolare Element–Element-Bindungen der Gruppen 13 und 16, namentlich Diborane, Disulfide und Diselenide. Ferner ist es möglich, Wasserstoff zu addieren und so zu den Dihydrodiborenen zu gelangen (Abbildung 1.5).

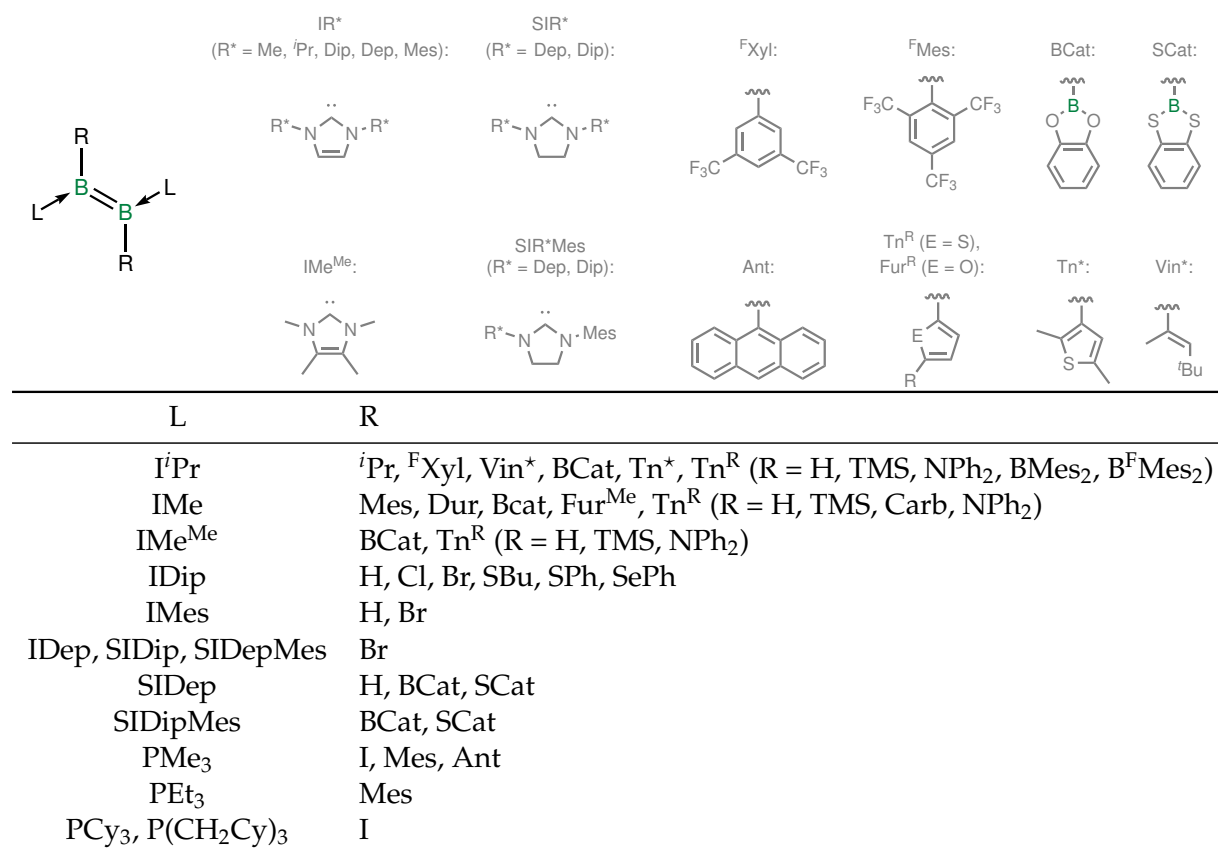
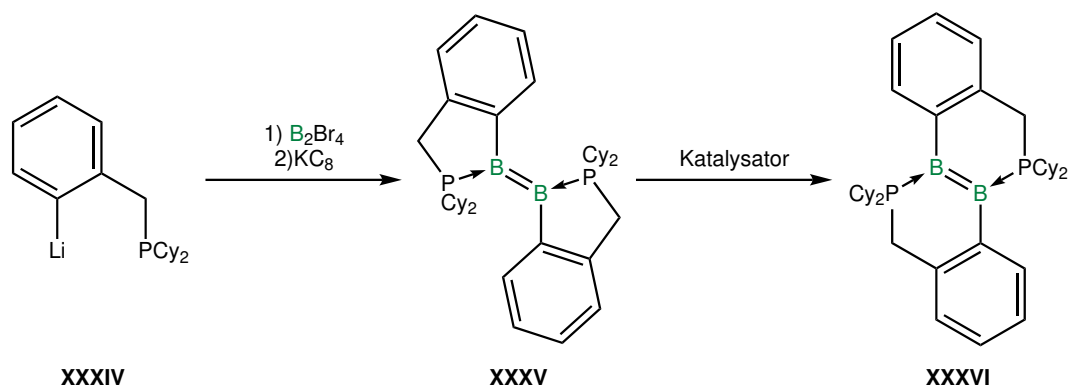


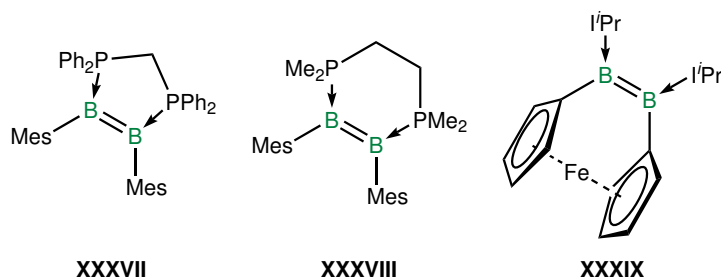
Abbildung 1.5: Literaturbekanntes NHC- und phosphanstabilisiertes symmetrisches, Übergangsmetallfreies *trans*-Diborene.^[119,155,156,158–174]

Des Weiteren konnte die Gruppe um Braunschweig zeigen, dass es möglich ist, die Lewis-Base und den kovalenten Bindungspartner des Boratoms in einem Molekül zu vereinen, und so die Diborene aus Schema 1.18 darzustellen.^[175] Der Schlüsselschritt war hierbei die Verwendung des lithiierten benzylsubstituierten Phosphans **XXXIV**, welches in einer Salzeliminierung mit B₂Br₄ zum zweifachen Lewis-Basenaddukt des Diborans umgesetzt und anschließend unter reduktiven Bedingungen in das korrespondierende Diboren **XXXV** überführt werden konnte. Das Diboren reagiert darüber hinaus in Gegenwart katalytischer Mengen des Lewis-Basenaddukts, InBr₃, CoCl₂ oder GeCl₂ unter Isomerisierung zum Diboren **XXXVI**.



Schema 1.18: Darstellung und Umlagerung eines *trans*-Diborens mit einem benzylsubstituierten Phosphan als *Lewis*-Base.^[175]

Während sich die *trans*-Diborene durch je zwei unterschiedliche Substituenten und einem formalen Inversionszentrum im Zentrum der B–B-Bindung auszeichnen, ist durch geeignete Wahl der kovalenten Bindungspartner oder der *Lewis*-Basen die Synthese von *cis*-Diborenen möglich (Schema 1.19).^[161,176] Diese verfügen über eine formale Spiegelebene senkrecht zur B–B-Bindungsachse und konnten durch die Verwendung bidentater Phosphane als Chelatliganden zur Stabilisierung (**XXXVII** und **XXXVIII**) oder geeigneter Metallocene als kovalente Substituenten (**XXXIX**) zugänglich gemacht werden.

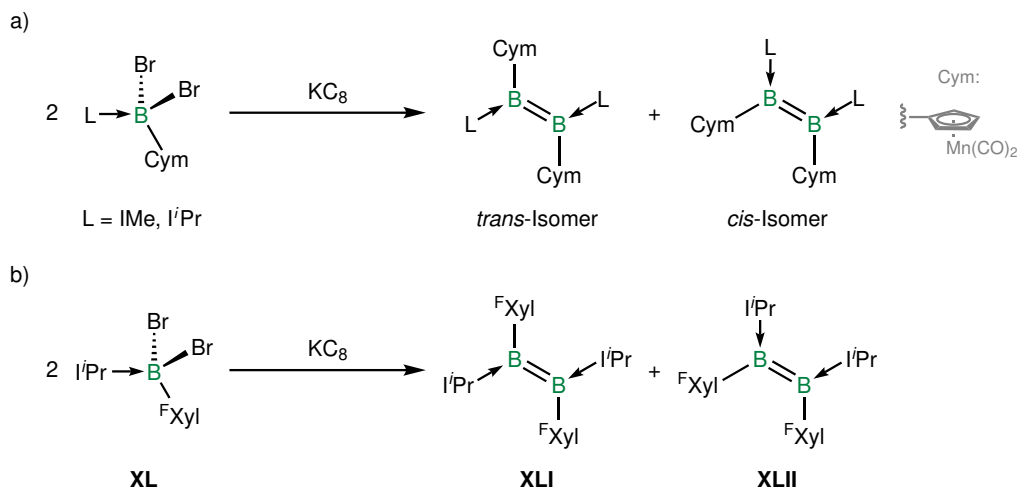


Schema 1.19: Literaturbekannte symmetrische *cis*-Diborene mit unterschiedlichen *Lewis*-Basen.^[161,176]

Ferner sind auch Reduktionen bekannt, die ein Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*-Diborenen liefern. Die NHC-Addukte des Cymantrenyldibromborans kuppeln bei der Reduktion in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch zu den entsprechenden *cis*- und *trans*-Diborenen (Schema 1.20, a). Während IMe als stabilisierende *Lewis*-Base ein 1:1-Gemisch liefert, resultiert bei analoger Reaktionsführung mit *i*Pr ein 2:1-Gemisch zu Gunsten des *trans*-Isomers.^[177]

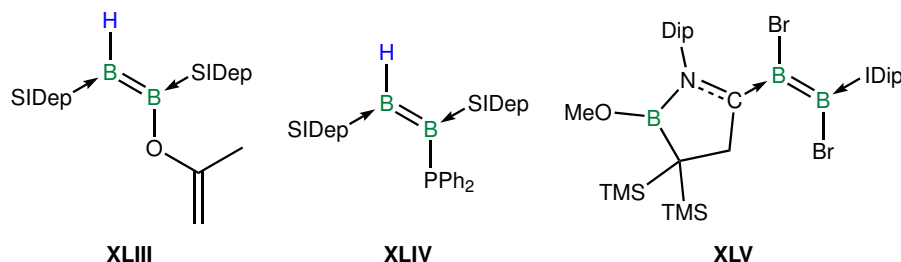
Darüber hinaus entsteht ausgehend vom NHC-Addukt **XL** bei der Darstellung der arylsubstituierten Diborene **XLI** und **XLII** ein 3:1-Gemisch mit einem überwiegenden Anteil des *trans*-Diborens (Schema 1.20, b). Die Anteile beider Diborene können dabei durch thermische Belastung bereits bei 70 °C irreversibel und vollständig auf die Seite des *trans*-Isomers **XLI** verschoben werden.^[172]

1 Einleitung



Schema 1.20: Darstellung von Isomerengemischen aus *cis*- und *trans*-Diborenen durch Reduktion.^[172,177]

Es sind auch Diborene mit drei unterschiedlichen Substituenten zugänglich. Einerseits ermöglicht die 1,2-Addition polarer Element–Wasserstoff-Bindungen an B–B-Mehrfachbindungen die Synthese neuer Systeme mit zwei unterschiedlichen kovalenten Bindungspartnern bei gleicher *Lewis*-Base an beiden Borzentren. Andererseits können unterschiedliche *Lewis*-Basen bei gleichen kovalenten Substituenten eingesetzt werden (Schema 1.21). Zwei Beispiele, welche durch Addition dargestellt werden konnten, stellen die Diborene **XLIII** und **XLIV** aus der Gruppe um *Braunschweig* dar, welche aus der Addition eines Enols bzw. eines Phosphans an eine Bor–Bor-Dreifachbindung stammen.^[178,179] Der Gruppe um *Kinjo* gelang es 2017 erstmals, ein unsymmetrisches Diboren mit drei unterschiedlichen Substituenten darzustellen, dessen Boratome durch zwei unterschiedliche *Lewis*-Basen elektronisch abgesättigt werden.^[180] Ausgehend vom Tetrabromdiboran(4) konnte zunächst das einfache *Lewis*-Basenaddukt des Diborans dargestellt und dieses nach der Umsetzung mit einem Äquivalent des NHCs IDip zum Diboren **XLV** reduziert werden.

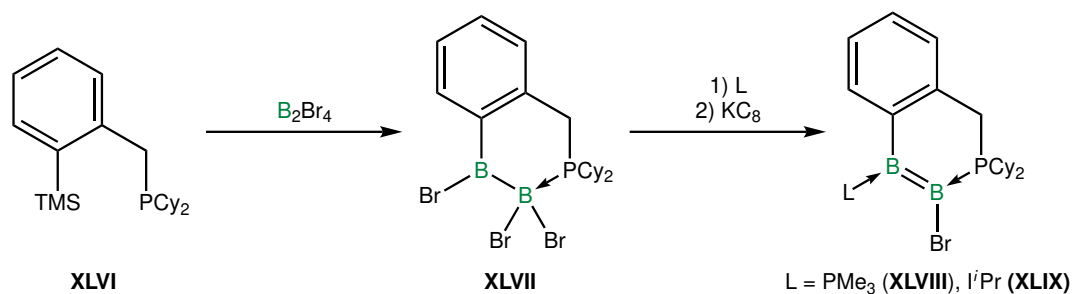


Schema 1.21: Darstellung unsymmetrischer Diborene mit drei unterschiedlichen borgebundenen Substituenten.^[178–180]

Die Isolierung und Charakterisierung des ersten Diborens mit vier verschiedenen Bindungspartnern am zentralen π -System erfolgte 2018 durch *Braunschweig* und Mitarbeiter (Schema 1.22).^[123] Während das lithiierte benzylsubstituierte Phosphan die Synthese der Diborene **XXXV** und **XXXVI** ermöglicht, kann durch den Einsatz des silylierten Vertreters **XLVI** zunächst ein Silicium-Bor-Austausch erfolgen und so das $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboran(5) **XLVII** dargestellt

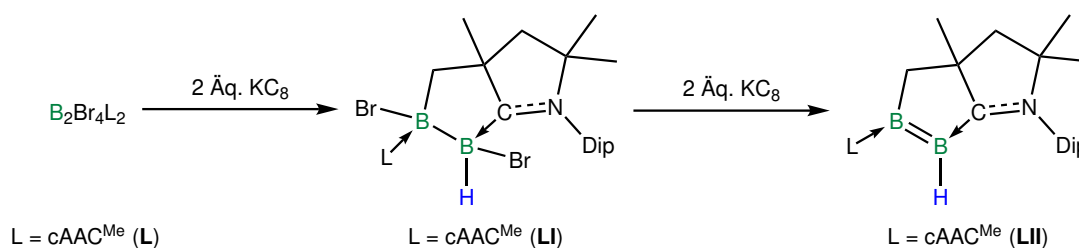
1.3 Synthese von Bor–Bor-Doppelbindungssystemen

werden.^[175] Durch anschließende Umsetzung mit geeigneten *Lewis*-Basen kann das asymmetrische zweifache Basenaddukt isoliert und anschließend durch Reduktion zu den Diborenen **XLVIII** und **XLIX** umgesetzt werden.



Schema 1.22: Darstellung eines asymmetrischen Diborens mit vier unterschiedlichen Substituenten am π -System der zentralen BB-Einheit.^[123]

Neben den NHCs und Phosphanen sind Diborene auch mit anderen Donoren an den beiden Boratomen möglich. Eine weitere Gruppe aus der Substanzklasse der Carbene, die cAACs, haben sich ebenfalls als geeignet zur Stabilisierung der Boratome in der Oxidationsstufe +I erwiesen. Analog zur Reduktion der Tetrabromdiboranaddukte mit NHCs als stabilisierende *Lewis*-Basen zu Diborenen und Diborinen kann in einer schrittweisen Reduktion ausgehend vom entsprechenden cAAC-Addukt **L** ebenfalls ein Diboren erhalten werden, dies gelang 2022 der Gruppe um *Braunschweig* (Schema 1.23). Hierbei kommt es zunächst zur C–H-Bindungsaktivierung an einer flankierenden Methylgruppe unter Ausbildung des Diborans **LI**, welches bei erneuter Reduktion mit KC_8 schließlich zum Diboren **LII** wird.

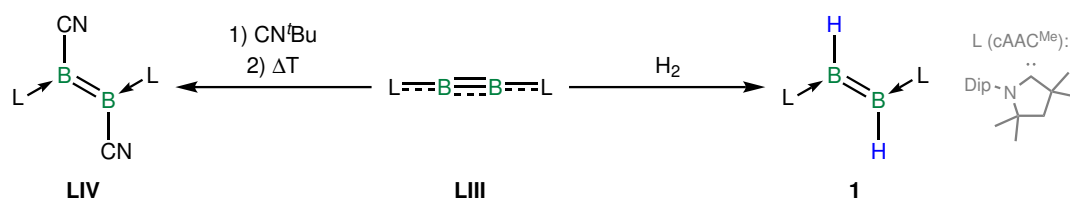


Schema 1.23: Darstellung eines cAAC-stabilisierten Diborens mit vier unterschiedlichen Substituenten am π -System der zentralen BB-Einheit.^[181]

Bereits einige Jahre zuvor war die Synthese cAAC-stabilsierter Diborene durch die Addition geeigneter Substrate an das niedervalente Diboracumulen **LIII** von *Braunschweig* und Mitarbeitern gezeigt worden (Schema 1.24).^[163,182,183] Während das Diborin **XXXIII** mit NHCs als stabilisierenden *Lewis*basen versehen ist, wird die zentrale B_2 -Einheit im Cumulen von cAACs flankiert. Einhergehend mit dem ausgeprägten π -Akzeptorcharakter des cAACs sorgt dies für eine Delokalisation der zentralen Elektronendichte, weshalb von drei kumulierten Doppelbindungen gesprochen werden kann, wohingegen das Diborin **XXXIII** über eine lokalisierte Bor–Bor-Dreifachbindung verfügt. Wie bereits am Beispiel der Diborene **XLIII** und **XLIV** gezeigt werden konnte, sind auf diesem Weg durch Wahl von *SIDep* als *Lewis*-Base, Systeme mit einer Bor–Bor-Doppelbindung sowie zwei kovalenten Substituenten zugänglich.^[178,179] Im Fall des Diboracumulens verläuft die Bildung der Diborene auf zwei unterschiedlichen

1 Einleitung

Wegen (Schema 1.24). Einerseits erfolgt dabei die zweifache Adduktbildung mit einem geeigneten Isonitril zu einem Diboraketenimin, welches im nächsten Schritt unter thermischen Bedingungen seinen *tert*-Butylrest abspaltet und so das Dicyanodiboren **LIV** freisetzt.^[183] Andererseits ist das Diboracumululen in der Lage H₂, ohne Zugabe eines Katalysators zu addieren, und so das Dihydrodiboren **1** zu bilden, welches Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.^[163] Während das Dicyanodiboren einzig auf diesem Weg zugänglich ist, konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter zeigen, dass das Dihydrodiboren ebenfalls durch die reduktive Kupplung zweier Monoborane synthetisiert werden kann und sich so die Ausbeuten deutlich steigern lassen.^[184]



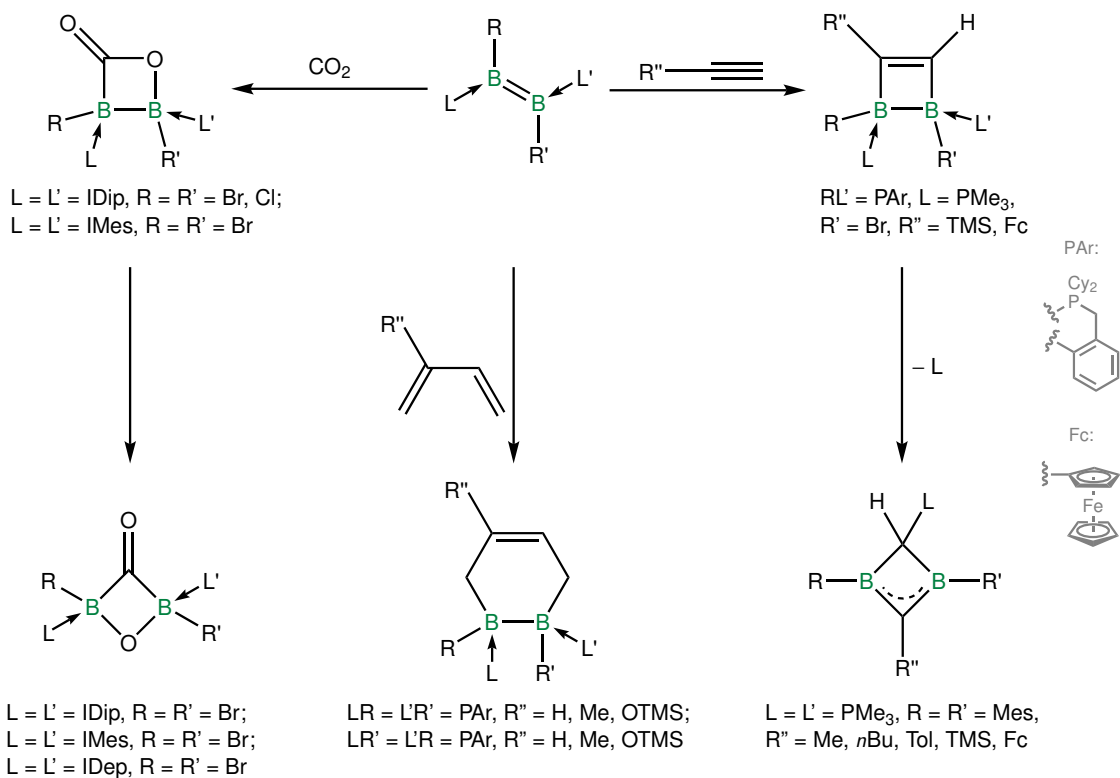
Schema 1.24: Darstellung symmetrischer cAAC-stablisierter Diborene.^[163,183]

1.4 Reaktivitätsstudien neutraler Diborene

Niedervalente Borverbindungen mit einer homoatomaren Mehrfachbindung zwischen den Boratomen lassen sich mit Blick auf ihre Struktur mit den entsprechenden Kohlenstoffanaloga vergleichen. So können die Diborane mit den Alkinen in Relation gesetzt werden und die Diborene weisen entsprechend Ähnlichkeiten zu den Alkenen auf. Hinsichtlich der Reaktivität der Diborene konnten hierbei in den letzten Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Umsetzungen beobachtet und beschrieben werden.^[155,159,160,162,164,165,170,173–176,179,180,185–200]

Vier exemplarische Reaktionstypen ausgewählter Diborene sollen im Folgenden genauer beleuchtet werden. Dabei handelt es sich um Cyclisierungsreaktionen mit geeigneten Substraten, die Oxidation der elektronenreichen Mehrfachbindung, die Addition an die Doppelbindung und die Rolle des π -Systems als Ligand in der Übergangsmetallchemie.

Als erster Reaktionstyp sollen ausgewählte Cyclisierungsreaktionen neutraler Diborene detaillierter betrachtet werden (Schema 1.25). Die zentrale π -Bindung der borhaltigen Verbindungen bietet die Möglichkeit Cyclisierungsreaktionen mit diversen Substraten einzugehen, genauer gesagt konnten [2+2]- und [2+4]-Cycloadditionen mit homo- und heterodinuklearen Mehrfachbindungen in der Literatur bereits mehrfach beschrieben werden.^[173,174,180,195,198,200] An dieser Stelle sind die Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid oder terminalen Alkinen zu erwähnen, welche je nach gewähltem Diboren Folgereaktionen unterliegen und einer [2+2]-Cycloaddition zwischen zwei Alkenen unter Bildung von Cyclobutanen gleichen (Schema 1.25, links).^[174,195,200,201]



Schema 1.25: Ausgewählte literaturbekannte Cycloadditionen am π -System von Diborenen (Tol = 4-Methylphenyl).^[174,188,195,200]

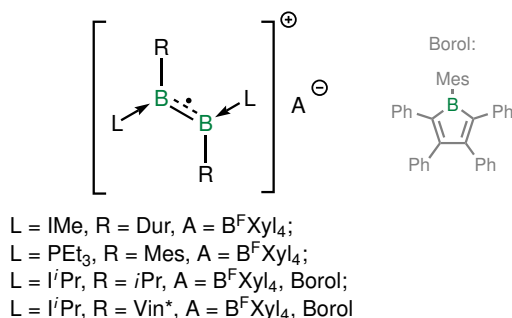
1 Einleitung

Die Reaktion zwischen CO_2 und halogensubstituierten Diborenen mit flankierenden NHCs als stabilisierende *Lewis*-Basen führt im ersten Schritt zu Diboralactonen, welche in Analogie zu den β -Lactonen der organischen Chemie stehen.^[174,195] Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt es, wie *Braunschweig* und Mitarbeiter mittels quantenchemischer Berechnungen zeigen konnten, zu einer Cycloreversion unter Spaltung des B_2CO -Rings und nach erfolgter Umorientierung beider Fragmente zur erneuten Cycloaddition unter Bildung der 2,4-Diboraoxetan-3-one.^[174] Somit erfolgt in einer mehrstufigen Reaktionssequenz die vollständige Spaltung der Bor–Bor-Bindung und einer C–O-Bindung nach einer initialen [2+2]-Cycloaddition.

Ein ähnliches Verhalten kann für die terminalen Alkine mit phosphanstabilisierten Diborenen beobachtet werden, wobei zunächst ein 1,2-Dihydro-1,2-diboret gebildet wird. Dieses lagert in einem weiteren Schritt unter Abspaltung einer *Lewis*-Base zum entsprechenden 1,3-Dihydro-1,3-diboret um (Schema 1.25, rechts).^[188,200]

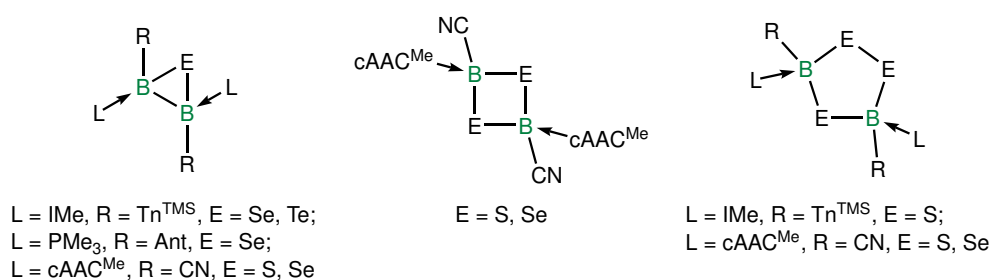
Neben der [2+2]-Cycloaddition kann auch eine [4+2]-Cycloaddition am Diboren erfolgen. Ein Vergleich mit der aus der organischen Chemie bekannten *Diels-Alder*-Reaktion zeigt, dass sich ein inverser Elektronenbedarf ergibt und das Diboren somit als elektronenreiches Dienophil reagiert (Schema 1.25, mitte).^[175] Als Produkt kann dabei ein 4,5-Diboracyclohexen erhalten werden und die Bindungsordnung zwischen den Boratomen wird somit im Verlauf der Reaktion von zwei auf eins verringert.

Eine Verringerung der B–B-Bindungsordnung kann darüber hinaus auch durch partielle Oxidation der Diborene erfolgen (Schema 1.26). Auf diesem Weg gelang es 2014 erstmals der Gruppe um *Braunschweig* eine formale Bindungsordnung von 1.5 durch Oxidation zu einem Diborenkation zu realisieren, indem mittels geeigneter Oxidationsmittel aus dem π -System selektiv ein Elektron entfernt wurde.^[159] Geeignete Reagenzien stellen einerseits die Boratsalze des Tropyliumkations C_7H_7^+ dar, welches nach erfolgter Reduktion in seiner dimerisierten Form als $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ anfällt. Andererseits konnte 2015 von *Braunschweig et al.* erstmals ein Borol als Oxidationsmittel zur Einelektronenoxidation des Diborens verwendet werden, wobei sich das entsprechende Radikalanion-Radikalkationpaar bildet.^[162] Das antiaromatische Ringsystem der Borole konnte bereits in den Jahren zuvor seine vielfältige Reduktionschemie mehrfach unter Beweis stellen und eignet sich daher gut, um das elektronenreiche Diboren zu oxidieren.^[173,202–204]



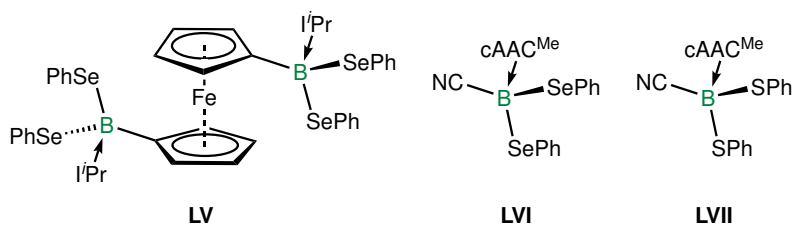
Schema 1.26: Literaturbekannte radikalische Verbindungen der Einelektronenoxidation von Diborenen.^[159,162,173]

Abgesehen von der Oxidation der Mehrfachbindung zum Radikalkation kann auch schrittweise eine vollständige Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung unter oxidativen Bedingungen erfolgen. Dieses Verhalten konnte in der Literatur für eine Vielzahl an Diborenen beschrieben werden und resultiert meist in der Ausbildung cyclischer Strukturen (Schema 1.27).^[165,187,189,193] Je nach Wahl der Äquivalente des verwendeten Chalkogens ergeben sich teilweise mehrere Struktur motive ausgehend vom identischen Diboren. So können für das $cAAC^{Me}$ stabilisierte Dicyanodiboren vom Dreiring mit intakter B–B-Bindung über einen Vierring bis hin zum Fünfring alle Struktur motive beobachtet werden.^[193] Andere Diborene, wie beispielsweise das anthracenylsubstituierte Diboren mit PMe_3 als *Lewis*-Base, unterliegen Folgereaktionen.^[165]



Schema 1.27: Literaturbekannte Struktur motive der Oxidationsreaktionen von Diborenen mit elementaren Chalkogenen.^[165,187,189,193]

Ebenfalls unter Oxidation laufen die Umsetzungen ausgewählter Diborene mit arylsubstituierten Dichalkogeniden ab.^[191,193] Hierbei wird vermutlich zunächst ein Äquivalent an die Doppelbindung des Diborens angelagert, wodurch zunächst intermediär die entsprechenden Diborane gebildet werden, die im nächsten Schritt unter vollständiger B–B-Bindungsspaltung mit einem weiteren Äquivalent des Dichalkogenides reagieren. Auf diesem Weg sind die in Schema 1.28 gezeigten Boranaddukte **LV**, **LVI** und **LVII** zugänglich. Ein ähnliches Verhalten konnte ebenso für niedervalente borhaltige Verbindungen der Oxidationsstufe 0 beobachtet werden.^[167] Dabei kommt es in Abhängigkeit von der borgebundenen *Lewis*-Base zur Ausbildung biradikalischer 1,2-Dichalkogenatodiborane (mit $cAAC$ s) oder geschlossenschaliger 1,2-Dichalkogenatodiborene (mit NHCs).

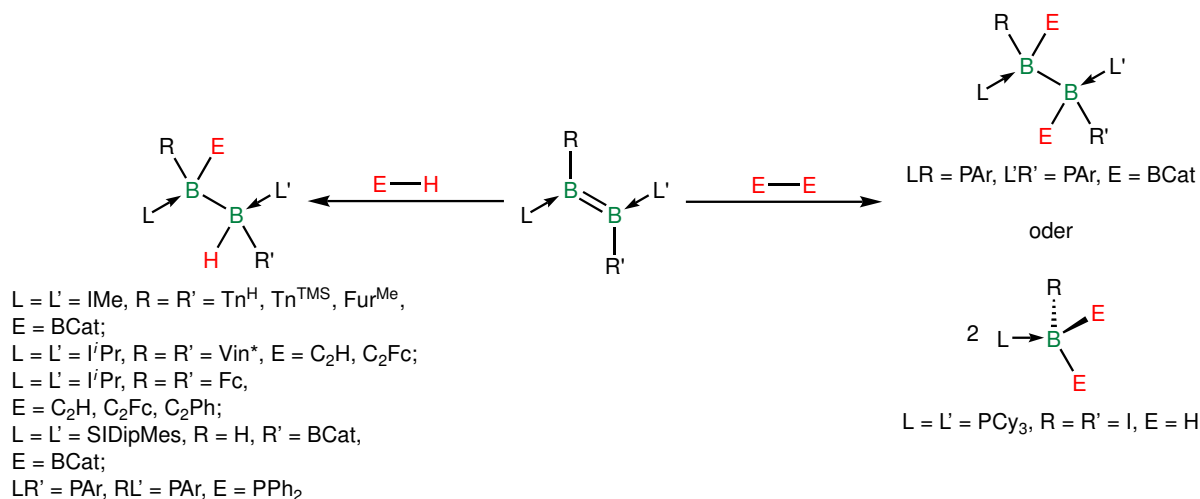


Schema 1.28: Produkte der vollständigen B–B-Bindungsspaltung durch Umsetzung von Diborenen mit Diaryldichalkogeniden.^[191,193]

Als erster Schritt der Umsetzung von Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen mit ausgewählten Oxidationsmitteln kann somit sowohl für die Diborene, als auch für die Diborine und das Diboracumulen eine weitere charakteristische Reaktivität beobachtet werden, welche diese mit ihren organischen Analoga gemein haben, die 1,2-Addition.

1 Einleitung

Analog zur 1,2-Addition von Diwasserstoff oder Dichalkogeniden an niedervalenten Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme in der Oxidationsstufe 0 sind auch eine Vielzahl neutraler Diborene in der Lage mit identischen Mechanismen Element–Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren und addieren. Daraus ergibt sich, einhergehend mit einer Verringerung der Bindungsordnung zwischen beiden Boratomen, der Zugang zu einer Bandbreite diverser Diborane(6) (Schema 1.29, links).^[160,167,179,196,200]



Schema 1.29: Ausgewählte literaturbekannte Element–Wasserstoff- und Element–Element-Bindungsaktivierungen an Diborenen.^[160,170,179,193,194,196,200]

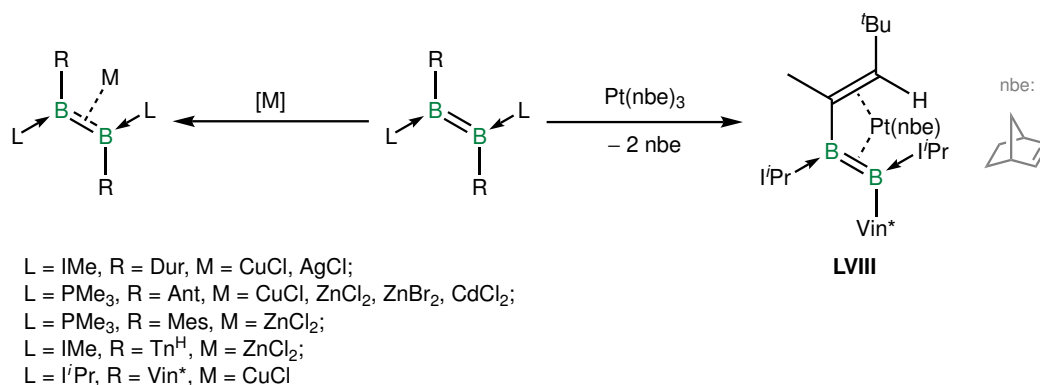
Diese Beobachtungen lassen einige Parallelen zu den Alkenen zu. So gelingt beispielsweise für beide Verbindungsklassen die Hydroborierung, welche in der organischen Chemie zur Funktionalisierung von Alkenen genutzt wird und *H. C. Brown* sowie *G. Wittig* 1979 zum Nobelpreis für Chemie verhalf.^[205] Die dabei gebildeten Alkylborane stellen wichtige Zwischenprodukte dar und erlauben unter milden Bedingungen die Einführung einer Borylgruppe und schließlich auf diesem Weg die Darstellung des *anti-Markownikow* Additionsprodukts nach vollständiger Aufarbeitung.^[206] Als geeignete Substrate zur 1,2-Addition an B–B-Doppelbindungen haben sich dabei in der Gruppe um *Braunschweig* diverse Borane erwiesen, wobei in vielen Fällen die vollständige B–B-Bindungsspaltung beobachtet wird. Einzig mit Catecholboran (HBCat) gelingt es, für NHC-stabilisierte Diborene die entsprechenden Diborane(6) mit intakter Bor–Bor-Bindung zu isolieren.^[160,169]

Die geringe Elektronegativität des Boratoms gegenüber einem Wasserstoffatom sorgt innerhalb der Borane für dessen hydridischen Charakter. Verbindungen mit protischen Wasserstoffatomen können von Diborenen, in Analogie zu den Alkenen, ebenso aktiviert werden. Während die Alkene selektiv mit Halogenwasserstoffverbindungen unter elektrophiler Addition reagieren, führt eine analoge Umsetzung für die Diborene meist zur Zersetzung. Allerdings gelingt am π -System der Diborene eine Reaktion, welche für die Alkene atypisch ist und bislang nicht beobachtet werden konnte. So wird bei der Umsetzung von Diborenen mit verschiedenen terminalen Alkinen entweder eine Cycloaddition oder eine C–H-Addition beobachtet, wodurch alkinylsubstituierte Diborane(6) erhalten werden.^[200]

In Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Substrat kann neben der Hydroborierung und Hydroalkinierung auch die Hydrophosphinierung, also die Anlagerung einer P–H-Bindung an die Doppelbindung, beobachtet werden. Hinsichtlich der Diborene handelt es sich bei allen E–H-Bindungsaktivierungen um NHCs- oder phosphanstabilisierte Vertreter, für Diborene mit cAACs als *Lewis*-Basen gelang die selektive Bindungsaktivierung bislang nicht. Generell gilt für die erwähnten Umsetzungen jedoch immer, dass mit der 1,2-Addition die B–B-Bindung von etwa 1.56–1.61 Å im jeweiligen Diboren auf 1.78–1.84 Å im resultierenden Diboran(6) aufgeweitet wird.

Darüber hinaus ist es möglich, wie bereits anhand der Dichalkogenide gezeigt, durch Diborene homoatomare Bindungen zu aktivieren, wobei einerseits Diborane(6), andererseits Monoborane als Produkte isoliert werden können (Schema 1.29, rechts).^[170,193,194] Diese Reaktionen sind mit der Addition von Halogenen an die Doppelbindungen der Alkene vergleichbar und für niedervalente borhaltige Verbindungen oftmals mit der vollständigen Spaltung der vormaligen B–B-Doppelbindung verbunden.^[207] Als stabilisierende *Lewis*-Basen kommen dabei Phosphane oder cAACs zum Einsatz. Bislang ist es jedoch nur bei der Verwendung von phosphanstabilisierten Diborenen durch die Umsetzung mit B₂Cat₂ gelungen, die zentrale Bor–Bor-Bindung zu erhalten.

Ein Blick auf die bislang vorgestellten Reaktivitäten der Diborene zeigt, dass stets eine Verringerung der Bindungsordnung zwischen den beiden Boratomen im Verlauf der Reaktion beobachtet wird. Der vollständige Erhalt der Bor–Bor-Doppelbindung ist allerdings auch möglich, wie erstmals 2012 von *Braunschweig et al.* gezeigt durch die Umsetzung eines arylsubstituierten NHC-stabilisierten Diborens mit Silberchlorid.^[155] Aufgrund ihres Elektronenreichtums kann die Koordination der zentralen B₂-Einheit analog zur C₂-Einheit von Alkenen, an eine Bandbreite geeigneter Übergangsmetallverbindungen erfolgen (Schema 1.30).^[155,173,186,191,192] Hierbei wird typischerweise eine geringfügige Aufweitung der B–B-Bindung beobachtet, da das Diboren durch überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen Elektronendichte zum Übergangsmetallatom delokalisiert.



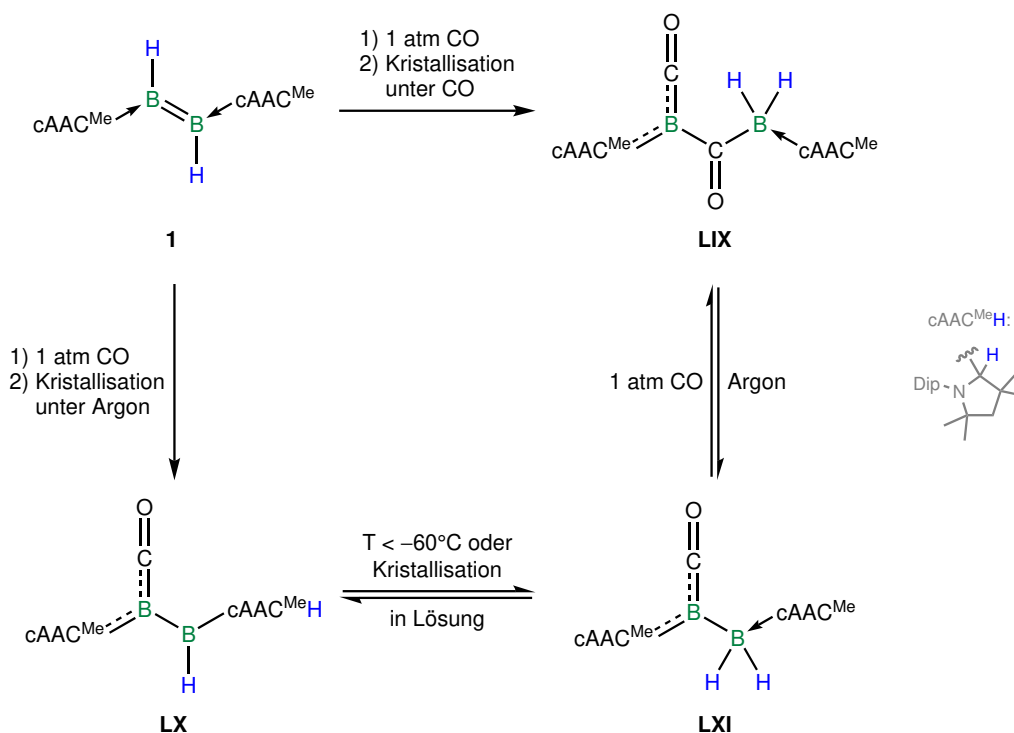
Schema 1.30: Ausgewählte π -Komplexe mit Diborenen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen.^[155,173,186,191,192]

1 Einleitung

Hinsichtlich der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten zeigt sich durch die Koordination an das Übergangsmetall eine Veränderung der chemischen Verschiebung um etwa 5–8 ppm im Vergleich zum freien Diboren. Ob hierbei die Verschiebung zu hohem oder tiefem Feld erfolgt, hängt von der Wahl des Übergangsmetalls ab. In diesem Zusammenhang sorgen die Übergangsmetallhalogenide und Pseudohalogenide der Münzmetalle für eine ausgeprägte Verschiebung zu höherem Feld, wohingegen entsprechende Gruppe 12-Verbindungen in der Oxidationsstufe +II durch ihre Koordination eine Resonanz bei tieferem Feld im Vergleich zum ungebundenen Diboren hervorrufen.^[155,173,186,191,192] Einige der dabei dargestellten π -Komplexe zeigen teilweise Lumineszenz bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht und verfügen darüber hinaus aufgrund ihrer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten von 95% über interessante photophysikalische Eigenschaften.^[186] Ferner gelang es der Gruppe um *Braunschweig* 2020, durch die Wahl eines geeigneten Platinkomplexes erstmals ein Element der Gruppe 10 unter gleichzeitiger Koordination eines Olefins an das π -System eines Diborens zu binden, und so Verbindung LVIII darzustellen.^[173] Auch hierbei kommt es zur Elongation der B–B-Bindung von 1.601(2) Å auf 1.637(5) Å und zur Verschiebung der Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum zu höherem Feld von $\delta = 25.1$ ppm auf 10.6 ppm.

Anhand der vier gezeigten charakteristischen Reaktivitäten der Diborene wird die große Vielfalt in ihrem Reaktionsverhalten deutlich. Allerdings wird bei genauerer Betrachtung auch klar ersichtlich, dass ein großer Teil dieser Erkenntnisse auf Diborenen beruht, die entweder Phosphane oder NHCs als stabilisierende Substituenten an den beiden Boratomen tragen. Wie bereits in Kapitel 1.1 verdeutlicht wurde, handelt es sich bei den NHCs um starke σ -Donoren mit jedoch geringen π -Akzeptoreigenschaften. Die Substitution eines flankierenden Stickstoffatoms im Imidazolidinring der gesättigten Carbene gegen ein Kohlenstoffatom führt zum Strukturmotiv eines cAACs und aus elektronischer Sicht sowohl zu einem stärkeren σ -Donor, als auch zu einem deutlich besseren π -Akzeptorvermögen. Für diese *Lewis*-Base konnte mit Blick auf die vorgestellten Reaktivitäten in der Literatur bislang lediglich die teilweise bzw. vollständige Spaltung der B–B-Bindung eines entsprechenden Diborens durch Umsetzung mit Chalkogenverbindungen beschrieben werden (Schema 1.27, Schema 1.28).

In beiden Fällen handelt es sich beim eingesetzten Diboren um das Dicyanodiboren mit zwei Nitrilsubstituenten an der B–B-Bindung, sowie je einem cAAC^{Me} an beiden Boratomen. Für das analoge wasserstoffsubstituierte Diboren **1** konnte *Dr. Julian Böhnke* im Rahmen seiner Dissertation eine vergleichbare Reaktion mit Diphenyldisulfid beobachten. Dabei kommt es in Analogie zum Dicyanodiboren zur vollständigen B–B-Bindungsspaltung und zur Ausbildung eines Boran-Carbenaddukts mit zwei Arylsulfiden, sowie einem Wasserstoffatom als kovalente Substituenten am Boratom. Da das Dihydrodiboren **1** Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, soll an dieser Stelle auf die weiteren bislang bekannten Reaktivitäten von **1** eingegangen werden. Neben der oxidativen Spaltung der Bor–Bor-Doppelbindung gelang es *Dr. Julian Böhnke* ebenso die Insertion von Acetylen in die B₂-Einheit unter Bildung eines BCCB-Strukturmotivs zu realisieren. Aus der Literatur ist darüber hinaus durch Arbeiten von *Braunschweig* und Mitarbeitern die Reaktion des Dihydrodiborens **1** gegenüber CO bekannt (Schema 1.31).



Schema 1.31: Literaturbekannte Reaktion des Dihydrodiborens **1** mit CO.^[190]

Abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Reaktionsführung konnten dabei die drei neuen Verbindungen **LIX**, **LX** und **LXI**, sowie weitere Produkte aus thermisch induzierten Folgereaktionen erhalten werden.^[190] Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Gasatmosphäre über der Reaktionslösung während der Kristallisation, so können unterschiedliche Struktur-motive bei der Wahl von Argon oder CO isoliert werden (Schema 1.31). Darüber hinaus zeigt sich in Lösung die reversible Migration des Wasserstoffatoms vom Carbenkohlenstoffatom in Verbindung **LX** zum benachbarten Boratom in **LXI**. Strukturell wird **LX** als cAAC-stabilisiertes Boraketen mit einem Hydroboranfragment als weiteren Substituenten bezeichnet und Verbindung **LXI** als zweifach carbenstabilisiertes (Dihydroboryl)boraketen. Für alle drei Verbindungen kann das Boratom, welches einen Carbonylsubstituenten trägt, aufgrund zweier *Lewis*-Basen und je eines kovalenten Substituenten auch als Borylen bezeichnet werden, was eine weitere Parallele zum vorangegangenen Kapitel herstellt.

Anhand der vielfältigen Produkte aus der Umsetzung des cAAC-stabilisierten Dihydrodiborens mit CO lässt sich das große Potential derartiger Diborene mit Blick auf die Aktivierung kleiner Moleküle erahnen. Einerseits könnte eine Derivatisierung des Carbenliganden die elektronischen Eigenschaften der zentralen B₂-Einheit zusätzlich variieren, andererseits ist das Studium dieser niedervalenten Borspezies hinsichtlich bereits bekannter Muster sowie neuer Reaktivitäten bislang weitestgehend unerforscht. Beide Aspekte stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit, welche sich mit der Synthese und Reaktivität cAAC-stabilsierter Diborene befasst, wobei besonders Reaktivitätsstudien im Fokus stehen.

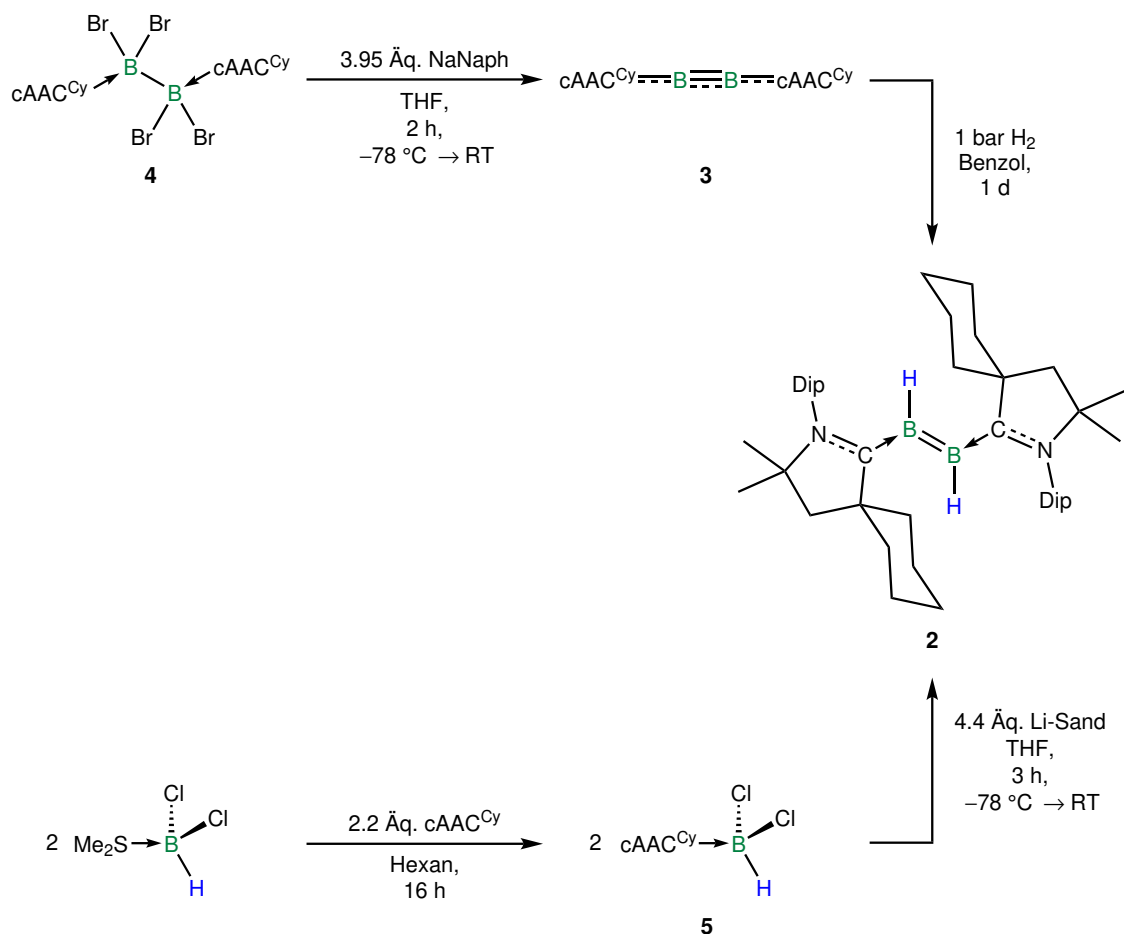
2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Addition und Insertion – Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

2.1.1 Synthese von $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ (2)

Wie bereits im Rahmen der Einleitung dargelegt wurde, gelang es in vorangegangenen Arbeiten von *Dr. Julian Böhnke* erstmals ein Dihydrodiboren mit zwei stabilisierenden cAACs als Liganden zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[208] Die erfolgreiche Darstellung gelang hierbei auf zwei Wegen. Zum einen kann ausgehend von $B_2(cAAC^{Me})_2$ durch Hydrierung das Dihydrodiboren $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) erhalten werden.^[163] Zum anderen stellt sich die Route durch reduktive Kupplung zweier Monoboranfragmente mit einer geringeren Anzahl synthetischer Schritte als geeignet heraus.^[184] Hinsichtlich der Ausbeuten ausgehend von kommerziell verfügbaren Boranen zeigen sich deutliche Unterschiede beider Synthesewege. Der Weg über das Diboracumulen $B_2(cAAC^{Me})_2$ erzielt eine Gesamtausbeute von 34% ausgehend vom luftstabilen $B_2(NMe_2)_4$.^[163,182,209] Die reduktive Kupplung ermöglicht durch die Nutzung von $BCl_2H \cdot SMe_2$ eine Ausbeute von 72%.^[184] Um den Einfluss eines sterisch anspruchsvolleren Liganden auf die B–B-Bindung zu untersuchen, wurde in Anlehnung an die literaturbekannten Synthesen von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ zunächst der entsprechende Vertreter $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ (**2**) mit einem Cyclohexylsubstituenten am Carben in guten Ausbeuten dargestellt. Ausgehend von $B_2Br_4 \cdot (SMe_2)_2$ kann nach erfolgtem Austausch der Thioether gegen $cAAC^{Cy}$ und anschließender Reduktion mit Natriumnaphthalenid das violette Diboracumulen $B_2(cAAC^{Cy})_2$ (**3**) erhalten werden. Die darauffolgende Hydrierung durch eintägiges Lagern unter einer H_2 -Atmosphäre sorgt für einen Farbwechsel der Reaktionslösung von violett zu blau und liefert $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ in 66-prozentiger Ausbeute (Schema 2.1, oben). Im Verlauf der Reduktion kann eine neue breite Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 41.0 ppm beobachtet werden, welche gegenüber dem Signal von $B_2(cAAC^{Cy})_2$ ($\delta = 82.4$ ppm) um etwa 40 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Aufgrund der Quadrupolverbreiterung konnte für das Boratom kein Dublett, sondern lediglich eine einzelne breite Resonanz beobachtet werden.

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.1: Darstellung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Cy}})_2\text{H}_2$ (**2**) durch Adduktbildung und Reduktion ausgehend von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{cAAC}^{\text{Cy}})_2$ (**4**) (oben) bzw. $\text{BCl}_2\text{H}\cdot\text{SMe}_2$ (unten).

Alternativ dazu kann die Synthese gemäß dem unteren Pfad aus Schema 2.1 erfolgen. Hierzu wird in einer ersten Umsetzung aus $\text{BCl}_2\text{H}\cdot\text{SMe}_2$ mit Hilfe von 1.1 Äquivalenten cAAC^{Cy} das Carbenaddukt erhalten. Anschließendes Reduzieren mit einem leichten Überschuss an Li-Sand sorgt unter Bildung von LiCl für die Abstraktion der Halogenatome und resultiert in der B–B-Bindungsknüpfung. Bei der Verfolgung der Reaktion mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie tritt hierbei eine Tieffeldverschiebung des Signals auf. Während das Carbenaddukt **5** einem breiten Singulett bei $\delta = -4.3\text{ ppm}$ zugeordnet werden kann, wird die Resonanz des Diborens **2** bei etwa 41 ppm detektiert. Die chemische Verschiebung des Signals steht in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen, welche für Verbindung **2** $\delta = 39.5\text{ ppm}$ prognostizieren. Die beobachtete Verschiebung zu tieferem Feld ist die direkte Konsequenz eines erhöhten s-Charakters der Boratome.^[156] Das Signal des Dihydrodiborens liegt gegenüber NHC-stabilisierten Diborenen ebenfalls bei tieferem Feld, was auf eine elektronenärmere B–B-Bindung hindeutet und den ausgeprägten π -Akzeptorcharakter des cAAC^{Cy} zum Ausdruck bringt. Der tiefblaue Feststoff lässt sich entlang dieses Reaktionspfads in etwa 70% Ausbeute erhalten und weist im UV-Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 620\text{ nm}$ (Abbildung 2.1, links) auf. Die Absorption korreliert gut mit dem berechneten Übergang vom HOMO in das LUMO mit $\lambda_{\text{calc}} = 603\text{ nm}$, was im Rahmen von

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Time-Dependent (TD)-Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Studien aufgeklärt werden konnte. Im IR-Spektrum von **2**, welches in Abbildung 2.1 (rechts) dargestellt ist, lässt sich die charakteristische B–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2415 \text{ cm}^{-1}$ beobachten. Die breite Resonanz jener Wasserstoffatome wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 5.07 ppm aufgefunden. Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Informationen mit den Daten der literaturbekannten Verbindung $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ zeigt, dass diese mit $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ und einer chemischen Verschiebung der borgebundenden Wasserstoffatome von $\delta = 5.05 \text{ ppm}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nahezu identische Werte aufweist.^[163,184]

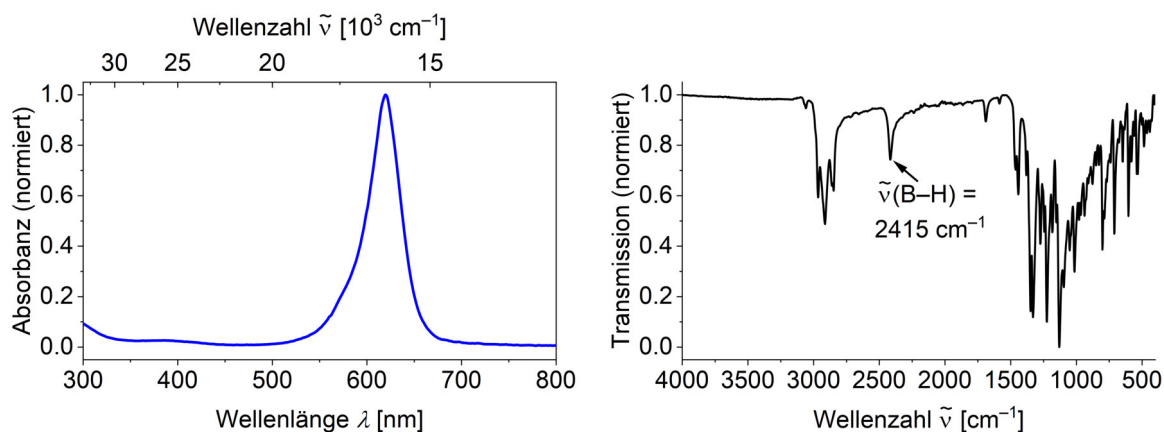


Abbildung 2.1: UV-Vis-Spektrum von **2** in THF (links) und IR-Spektrum von **2** im Festkörper (rechts).

Eine Aufreinigung des erhaltenen Diborens gelingt in beiden Fällen durch Waschen mit Benzol. Das Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur (RT) liefert geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 2.2).

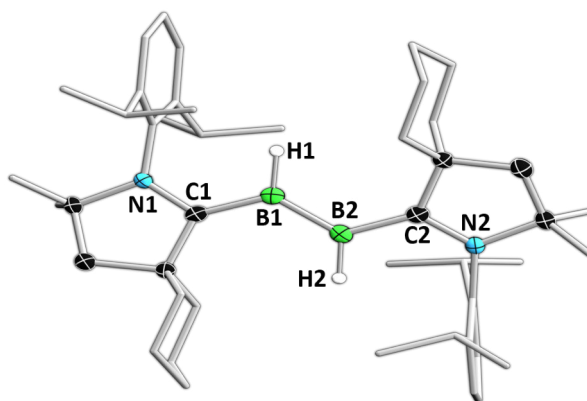


Abbildung 2.2: Molekülstruktur von **2** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.3512(19), C1–B1 1.541(2), B1–B2 1.623(2), B2–C2 1.539(2), C2–N2 1.3501(19); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{B2}) \approx 360$, C1–B1–B2–C2 177.00(14).

Ein Vergleich der relevanten Bindungslängen von **2** mit den entsprechenden Parametern von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ im Festkörper zeigt im Rahmen der Standardabweichung keine Unterschiede. So ist die C–N-Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem benachbarten Stickstoffatom für **2** 1.3512(19) Å lang (1.3485(15) Å für $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$). Die C–B-Bindung

2 Diskussion der Ergebnisse

weist mit einem Atomabstand von 1.541(2) Å einen nahezu identischen Wert auf wie für $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1.5415(18) Å). Auch die Distanz der Boratome ist mit 1.623(2) Å für **2** identisch zu $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ mit 1.624(3) Å. In beiden Fällen liegen die Pyrrolidinringe der Carbenliganden in einer Ebene mit der B=B Einheit, was mit $177.00(14)^\circ$ ($177.03(15)^\circ$ für $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$) an einem C1–B1–B2–C2-Torsionswinkel von nahezu 180° zu erkennen ist. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der theoretischen Betrachtung beider Verbindungen.

In Tabelle 2.1 ist eine Gegenüberstellung beider Dihydrodiborene anhand quantenchemisch berechneter Werte gezeigt. Der Vergleich ausgewählter Bindungslängen im Festkörper mit den Berechneten verdeutlicht, dass die geometrieoptimierten Strukturen gut mit den Festkörperstrukturen korrelieren. Des Weiteren wird deutlich, dass die zentrale Bor-Bor-Einheit durch die unterschiedlichen Carbenliganden der beiden Diborene **1** und **2** keine signifikante Beeinflussung erfährt. Aufgrund der geringen strukturellen Veränderung des Diborens durch den Austausch des Carbens von $cAAC^{Me}$ zu $cAAC^{Cy}$, kann von einem nahezu identischen Reaktionsverhalten ausgegangen werden. Aus diesem Grund, gepaart mit den deutlich höheren Ausbeuten in der Synthese des $cAAC^{Me}$ Liganden, wurden die Reaktivitätsstudien in der vorliegenden Arbeit auf $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) beschränkt.

Tabelle 2.1: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) und $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ (**2**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]		Länge (QM) [Å]		NBO		MBO	
	1	2	1	2	1	2	1	2
N–C	1.3485(15)	1.3512(19)	1.358	1.359	1.60	1.53	1.29	1.29
C–B	1.5415(18)	1.541(2)	1.552	1.554	1.33	1.27	1.28	1.24
B–B	1.624(3)	1.623(2)	1.631	1.632	1.22	1.21	1.22	1.28

Ein weiterer Gesichtspunkt, welcher die große Ähnlichkeit beider Diborene verdeutlicht, bezieht sich auf die *Natural Bond Order* (NBO)- und *Mayer Bond Order* (MBO)-Analysen. Es zeigt sich hierbei, dass für die Verbindungen **1** und **2** sowohl die Bindungen zu den Liganden, als auch die B–B-Bindung eine Bindungsordnung aufweisen, welche zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Gemäß der Literatur, wird stets eine Einfachbindung zu den cAACs sowie eine lokalisierte Doppelbindung zwischen den beiden Boratomen gezeichnet.^[183,193] Diese Konvention steht nicht im Einklang mit den erhaltenen quantenmechanischen Daten, was anhand der, aus den berechneten Bindungsordnungen abgeleiteten *Lewis*-Struktur in Abbildung 2.3 deutlich wird.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

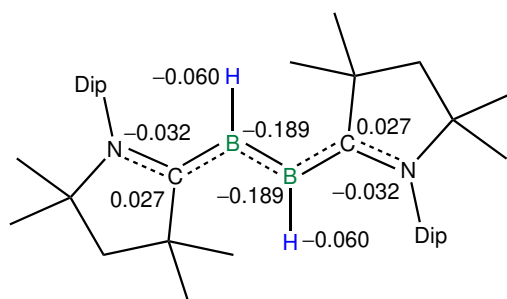


Abbildung 2.3: Lewis-Struktur von **1** gemäß berechneter Bindungsordnungen und *Charges from electrostatic potentials using a Grid based method* (CHelpG)-Ladungen.

Basierend darauf wäre eine Beschreibung mit vollständiger Delokalisation der π -Elektronendichte über das gesamte NCBBCN-Fragment zutreffender. Die CHelpG-Ladungen der relevanten Atome zeigen negativ polarisierte Wasserstoff- und Boratome sowie partiell positive Kohlenstoffatome.^[210] Weitere Unterstützung für diese Schreibweise liefert insbesondere das HOMO der Verbindung, welches in Abbildung 2.4 (links) dargestellt ist. Es zeigt sich, dass das HOMO entlang der CBBC Einheit delokalisiert ist und lediglich bezüglich der C–N-Bindung π -antibindenden Charakter besitzt.

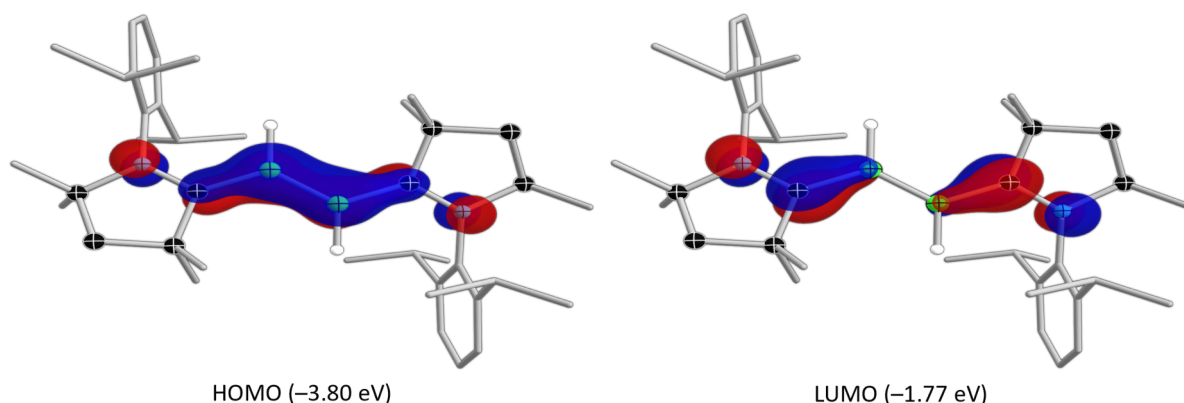


Abbildung 2.4: Grenzorbitale des Dihydrodiborens **1** mit zugehörigen Energien.

Werden die Orbitalkoeffizienten zur Quantifizierung des Beitrags eines Atoms zum entsprechenden Orbital herangezogen, so sind die Beiträge der Boratome im HOMO größer als die der Atome des Carbenliganden. Das LUMO hingegen ist antibindend bezüglich der B–B-Bindung, weshalb aus der Population dieses Orbitals eine Aufweitung der B–B-Bindung sowie eine Verringerung der Bindungsordnung in den Bereich klassischer Diborane resultiert, was bereits von *Braunschweig et al.* durch Reduktion mit Lithium gezeigt werden konnte.^[184]

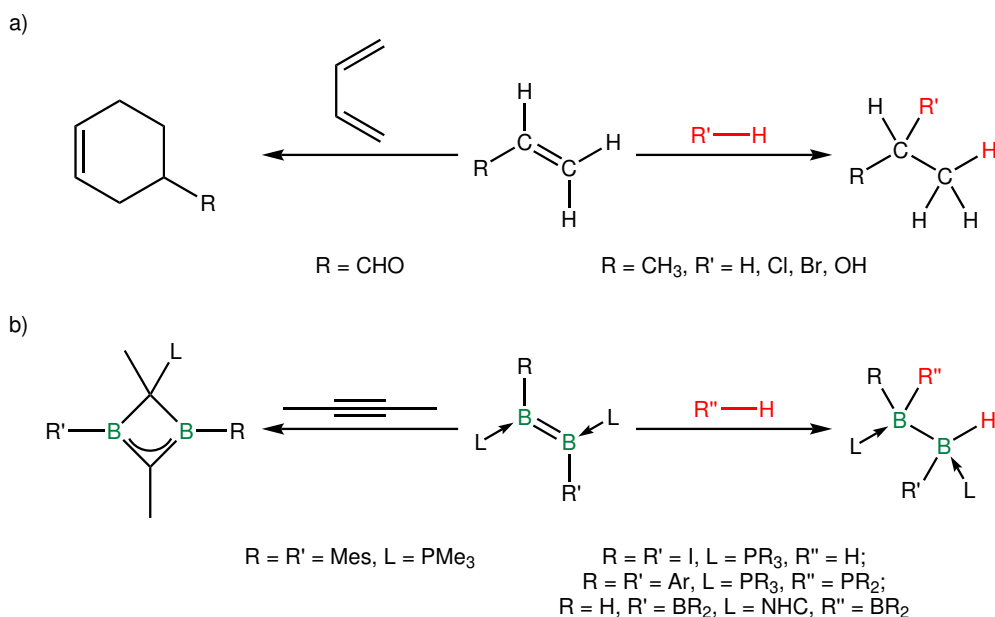
Die Gegenwart einer homodinuklearen Doppelbindung wird zudem durch die Partialladungen aus Abbildung 2.3 gestützt. Dementsprechend deutet Abbildung 2.3 elektronenreiche Boratome an, was durch deren negative Partialladungen und den ausgeprägten Orbitalkoeffizienten im HOMO verdeutlicht wird. Ein Blick auf die in der Literatur beschriebenen Reaktivitäten dieser Verbindungen zeigt, dass das Reaktionsverhalten am besten mit einer lokalisierten

2 Diskussion der Ergebnisse

Doppelbindung vereinbar ist.^[184,190] Somit erweist sich die in der Primärliteratur gewählte *Lewis*-Struktur als nachvollziehbar und wird daher auch im weiteren Verlauf der Arbeit genutzt.

2.1.2 Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1) gegenüber Wasser und Acetylen

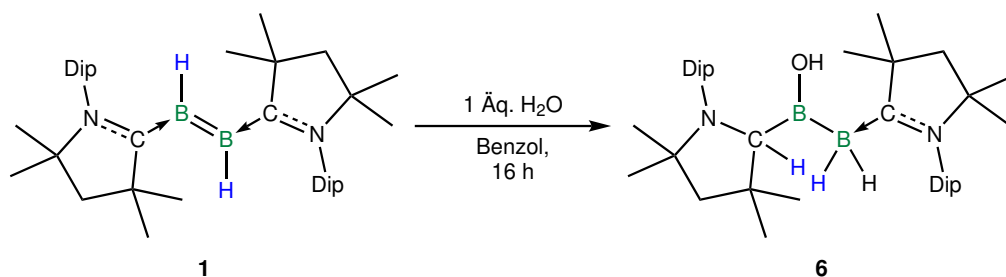
Basierend auf der Beschreibung der Diborene als Systeme mit einer Bor–Bor-Doppelbindung sorgen die dativ gebundenen Carbenliganden dafür, dass es sich um Verbindungen handelt, welche isoelektronisch zu den Alkenen sind. Viele gängige Reaktionen von Mehrfachbindungssystemen des Kohlenstoffs, lassen sich hierbei als Additionsreaktionen beschreiben. Dabei kommt es üblicherweise zur Verringerung der C–C-Bindungsordnung und zur Neuknüpfung zweier Bindungen. Beispiele für derartige Additionsreaktionen sind in Schema 2.2-a skizziert. Diese Additionen können sowohl zu offenkettigen, als auch cyclischen Verbindungen führen. Als geläufige Umsetzungen zu offenkettigen Vertretern sind besonders die 1,2-Additionen von Element–Wasserstoffbindungen an Alkene und Alkine zu nennen. Hierbei resultieren ausgehend von Alkenen je nach Reagenz Alkane, Halogenalkane oder Alkohole.^[207,211] Bei der Synthese von Heterocyclen spielen häufig Cycloadditionen, wie etwa die *Diels-Alder*-Reaktion, eine entscheidende Rolle.^[212–215] Der Vergleich zwischen Diborenen und Alkenen zeigt, dass Diborene ebenfalls in der Lage sind, 1,2-Additionen einzugehen (Schema 2.2-b, rechts).^[169,194,196,199] Formale Cycloadditionen konnten ebenfalls mit Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen beschrieben werden. So führt die Umsetzung von $B_2Mes_2(PMe_3)_2$ mit Alkinen zur Bildung von 1,2-Diboreten, welche anschließend durch Umlagerungen in die entsprechenden 1,3-Diborete überführt werden (Schema 2.2-b, links).^[188]



Schema 2.2: Ausgewählte Reaktivitäten von Alkenen und Diborenen unter Addition.

2 Diskussion der Ergebnisse

Während Alkene nur unter Säurekatalyse mit Wasser reagieren, erfolgt bereits ohne Zugabe eines Katalysators eine Umsetzung von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ mit der polaren O–H-Bindung im Wassermolekül (Schema 2.3).^[207,211] So zeigt sich bei der Umsetzung von **1** mit Wasser in Benzol eine vollständige Entfärbung der zunächst tiefblauen Reaktionslösung über einen Zeitraum von 16 Stunden. Das Reaktionsgemisch weist neue Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 66.0$ und -27.6 ppm auf. Charakteristisch ist hierbei besonders das Triplet bei $\delta = -27.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 82.0 Hz. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine BH_2 -Spezies handelt, was durch die Aufnahme eines $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrums bestätigt werden kann. Die beobachteten ^{11}B -NMR-Resonanzen der neu gebildeten Verbindung **6** stimmen gut mit den berechneten chemischen Verschiebungen von $\delta = 61.7$ ppm und -27.1 ppm überein. Nach Umkristallisation aus Benzol kann **6** in 48-prozentiger Ausbeute isoliert werden.



Schema 2.3: Darstellung des 1,2-Additionsprodukts **6** durch Umsetzung von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ mit H_2O .

Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT liefert geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse. Die Struktur im Festkörper aus Abbildung 2.5 zeigt das Produkt der 1,2-Addition einer O–H-Bindung an die B–B-Bindung. Verbindung **6** weist ein sp^2 - und ein sp^3 -hybridisiertes Boratom auf.

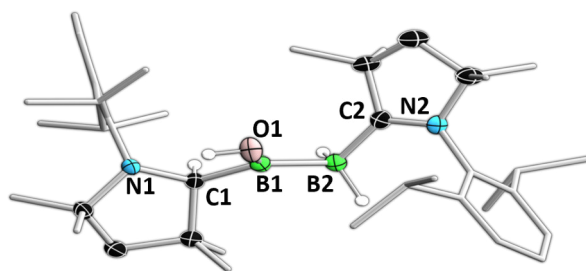


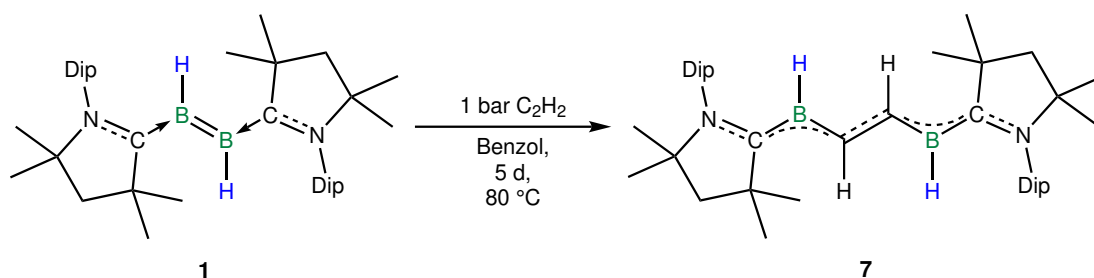
Abbildung 2.5: Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.4957(17), C1–B1 1.595(2), B1–B2 1.726(2), B2–C2 1.555(2), C2–N2 1.3142(19); $\sum \angle(B1) \approx 360$.

Die Anlagerung der OH-Einheit an das Borzentrum induziert eine Wanderung des borgebundenen Wasserstoffatoms auf den Carbenliganden. Im Gegensatz dazu findet am anderen Boratom trotz des zusätzlichen Wasserstoffatoms keine Umlagerung statt. Diese Wanderung ist in der Literatur bereits dokumentiert. Es konnte sogar die Reversibilität der 1,2-Umlagerung beschrieben werden.^[216] Als eine Erklärung für die einseitige Migration des Wasserstoffatoms lässt sich

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

die unterschiedliche π -Donorfähigkeit der eingeführten Substituenten heranziehen. Während Sauerstoffatome als π -Donoren fungieren können, fehlt dem Wasserstoffatom diese Fähigkeit. Somit gelingt die Stabilisierung eines dreifachkoordinierten Borzentrums nur unter Beteiligung der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom. Strukturell lässt sich **6** als Carbenaddukt eines Diborans beschreiben. Dies wird an einer Bor–Bor-Bindungslänge von 1.726(2) Å und der signifikant kürzeren C–N-Bindung im Carbenliganden am BH₂-Fragment (1.3142(19) Å) gegenüber dem C–N-Abstand im anderen Pyrrolidinring (1.4957(17) Å) deutlich. Daher kann formal von einer B–B-Einfachbindung gesprochen werden.^[217]

Neben der Addition kann die Insertion in die Element–Element-Bindung als eine typische Reaktion für Mehrfachbindungssysteme des Bors klassifiziert werden. Hierbei geht in vielen Fällen der Insertionsreaktion eine Cycloaddition der Bor–Bor-Mehrfachbindung und des Substrats voraus. Beispielsweise kommt es bei der Umsetzung eines Diboracumulens mit Alkinen nach erfolgter [2+2]-Cycloaddition durch eine Umlagerung zur Ausbildung der thermodynamisch günstigeren 1,3-Diborete, welche dann mit einem weiteren Äquivalent der C–C-Dreifachbindung zu den Diborabenzolen reagieren.^[188] Dr. Julian Böhnke gelang es im Rahmen seiner Dissertation ebenfalls bei der Reaktion des Dihydrodiborens **1** mit Acetylen, eine vollständige Spaltung der B–B-Bindung zu erzielen (Schema 2.4).^[208] Im ¹¹B-NMR-Spektrum tritt ein neues Signal bei $\delta = 27.9$ ppm auf, was gegenüber der Resonanz des Edukts **1** um etwa 12 ppm bei höherem Feld zu finden ist.



Schema 2.4: Darstellung des Insertionsprodukts **7** durch Umsetzung von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ mit C_2H_2 .

Die Struktur von **7** im Festkörper (Abbildung 2.6) belegt die Insertion einer C_2H_2 -Einheit und deutet eine Verlängerung des π -Systems an. Betrachtet man die Festkörperstruktur in Abbildung 2.6, zeigt sich, dass alle Atome zwischen den beiden Stickstoffatomen nahezu in einer Ebene liegen, was auch an den Torsionswinkeln N1–C1–B1–C2 (170.08(12)°) und B1–C2–C2'–B1' (180°) verdeutlicht wird.

Diese Orientierung ermöglicht eine Delokalisation der π -Elektronendichte entlang des gesamten $N_2C_4B_2$ -Fragments, was anhand der MBO-Werte in Tabelle 2.2 deutlich wird. Alle gemessenen Atomabstände liegen im Bereich partieller Doppelbindungen (1.35 Å für die C–N-Bindung, 1.51–1.54 Å für die B–C-Bindungen und 1.40 Å für die C–C-Bindung), was weiterhin die Verteilung der Elektronendichte veranschaulicht.^[217] Während die quantenchemisch berechneten Bindungsordnungen nach Mayer eine Delokalisation suggerieren, weisen die NBOs auf zwei lokalisierte Doppelbindungen und zwei Einfachbindungen hin. Gemäß dieser Auslegung liegt

2 Diskussion der Ergebnisse

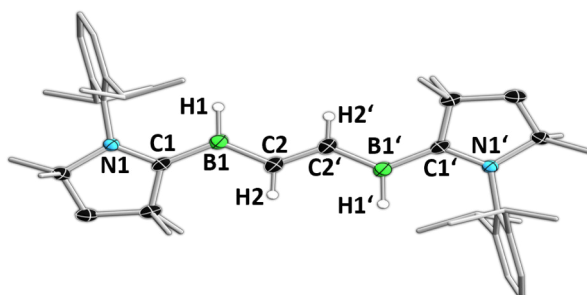


Abbildung 2.6: Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.348(2), C1–B1 1.535(2), B1–C2 1.508(2), C2–C2' 1.400(3); $\Sigma \angle(B1) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 170.08(12).

eine C–N- und eine C–C-Doppelbindung vor und bei den B–C-Bindungen handelt es sich um Einfachbindungen. Der hieran veranschaulichte Unterschied der beiden verwendeten quantenchemischen Modelle zeigt, dass diese lediglich qualitativ zur Diskussion beitragen können. In Kombination mit den erhaltenen Bindungslängen im Festkörper trifft die Beschreibung gemäß der MBOs besser zu.

Tabelle 2.2: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2C_2H_2$ (**7**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen auf UPBE0(BS)-D3/Def2-SVP Niveau.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.348(2)	1.344	1.93	1.30
C1–B1	1.535(2)	1.535	1.07	1.20
B1–C2	1.508(2)	1.492	1.09	1.43
C2–C2'	1.400(3)	1.409	1.83	1.41

Die weitergehende Untersuchung und vollständige Charakterisierung von **7** war Gegenstand dieser Arbeit und es gelang durch Modifikation der Reaktionsparameter, das Insertionsprodukt mit einer Ausbeute von 68% darzustellen. Als optimale Reaktionsbedingungen haben sich Reaktionstemperaturen von 80 °C und ein Verzicht auf Rühren der Reaktionsmischung sowie eine Reaktionszeit von fünf Tagen erwiesen. Im 1H -NMR-Spektrum werden die Methinprotonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.07$ ppm aufgefunden, welche somit gegenüber internen Olefinen (5–6 ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben sind.^[218] Die Resonanz der zugehörigen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 166.0$ ppm unterliegt ebenso einer Verlagerung des Signals zu tieferem Feld gegenüber Alkenen (100–150 ppm).^[219] Diese Verschiebung wird einerseits durch die Delokalisation der π -Elektronendichte der C–C-Bindung auf die Borylsubstituenten verursacht, andererseits sorgen die Boratome durch ihre geringe Elektronegativität für induktive Effekte, welche das σ -Gerüst polarisieren. In Bezug auf die optischen Eigenschaften wird keine signifikante Beeinflussung durch die Insertion des Alkins in die B–B-Einheit beobachtet. Die Ausgangsverbindung $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ weist ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 610$ nm auf.^[163] Für **7** wird dieses experimentell bei $\lambda_{max} = 633$ nm

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

beobachtet (Abbildung 2.7, links). Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem mittels TD-DFT-Studien berechneten HOMO-LUMO-Übergang bei 609 nm. Analog zur eingangs dargestellten Verbindung $B_2(cAAC^{Cy})_2H_2$ treten die B–H-Streckschwingungen im IR-Spektrum bei etwa $\tilde{\nu} = 2400\text{ cm}^{-1}$ als charakteristische Bande hervor (Abbildung 2.7, rechts).

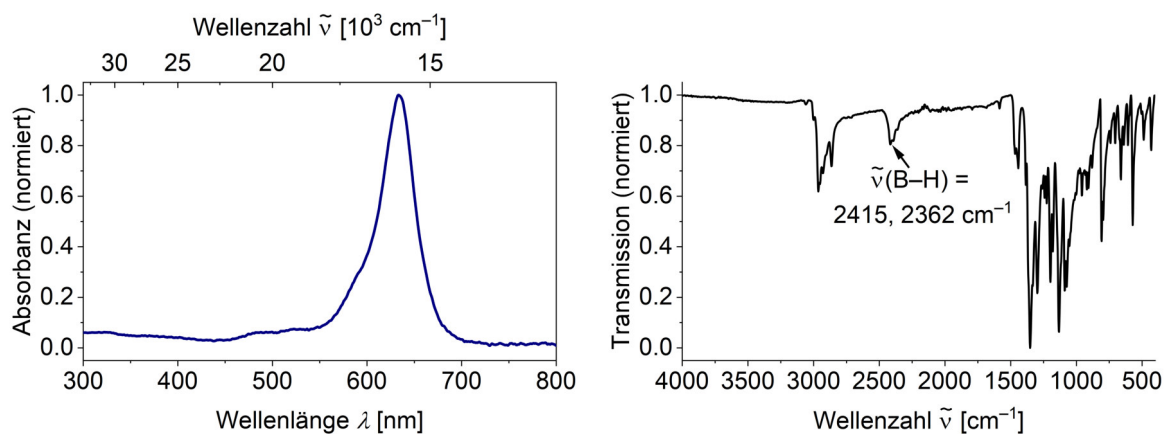
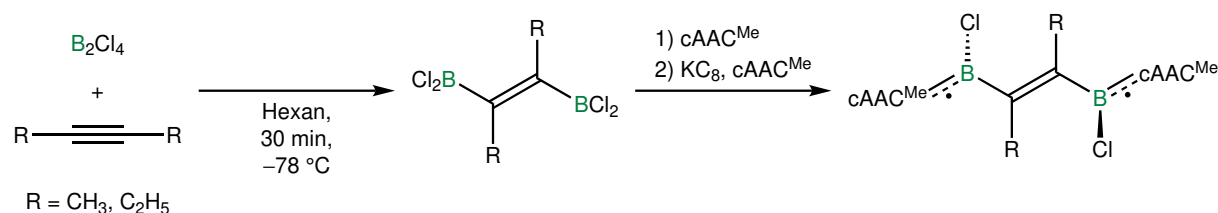


Abbildung 2.7: UV-Vis-Spektrum von **7** in THF (links) und IR-Spektrum von **7** im Festkörper (rechts).

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass konstitutionell vergleichbare Verbindungen bereits 2019 von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* dargestellt werden konnten (Schema 2.5). Diese 1,2-Diborylalkene zeichnen sich im Gegensatz zu **7** durch einen thermisch populierten Triplett-Grundzustand aus, weshalb keine ^{11}B -NMR-Resonanzen beobachtet werden konnten. Die zentrale C–C-Einheit ist im Gegensatz zu **7** nicht planar angeordnet, sondern ist um etwa 90° gegenüber der Bor-Carbenebene verdreht.^[220]



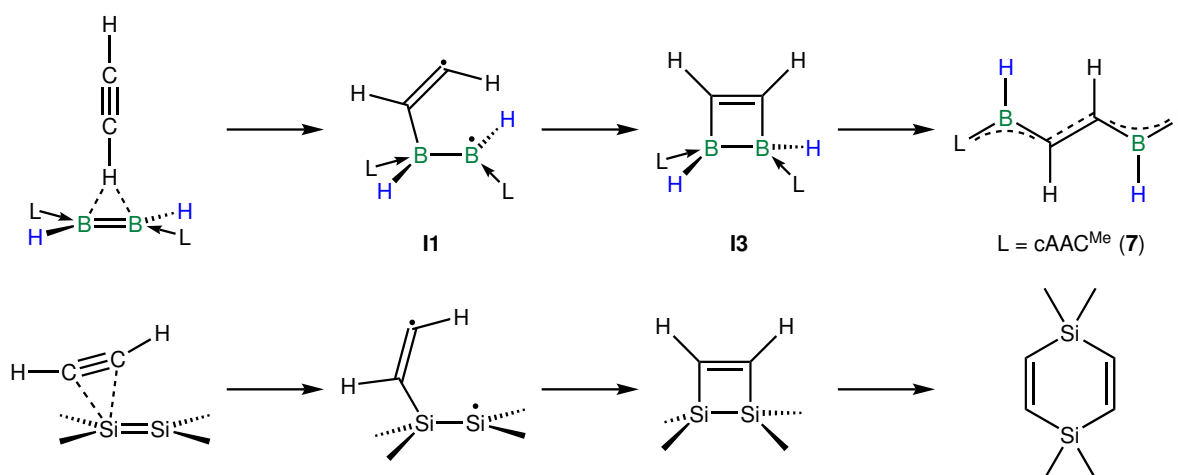
Schema 2.5: Literaturbekannte Darstellung eines vergleichbaren Diborylalkens ausgehend von B_2Cl_4 .^[220]

Die Möglichkeit, ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum detektieren zu können, legt die Vermutung nahe, dass **7** einen Singulett-Grundzustand aufweist. In Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Ashwini Phukan* angefertigte quantenchemische Rechnungen auf UPBE0(BS)-D3/Def2-SVP Niveau offenbaren in der Tat ein offenschaliges Singulett als elektronischen Grundzustand. Im Rahmen theoretischer Untersuchungen konnten *Engels* und Mitarbeiter zeigen, dass besonders die Alkylsubstitution essenziell für die ausgeprägte Verdrillung der Molekülebene entlang der B–C_{Alken}-Bindung ist.^[221] Entsprechend der quantenchemischen Prognose kommt es bei Verringerung des sterischen Anspruchs durch Austauschen der Alkylreste gegen Protonen zu einer planaren $N_2C_4B_2$ -Einheit des Moleküls, was sich mit der Festkörperstruktur von **7** deckt.

2 Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung der Bildung des Insertionsproduktes **7** wurden gemeinsam mit *Prof. Dr. Ashwini Phukan* theoretische Studien auf PBE0(BS)-D3/Def2-SVP-Niveau angefertigt. Diese sind in Abbildung 2.8 dargestellt und legen eine stufenweise [2+2]-Cycloaddition nahe, welche über die biradikalischen Spezies **I1** verläuft und nach einer Reorientierung der C₂H₂-Einheit zum Diboret **I3** führt. Eine anschließende Aufweitung der B–B-Bindung und Rotation um die C–C-Bindungsachse führt dann zur Bildung von **7** (Schema 2.6).

Ein vergleichbarer Mechanismus wurde auch für die Reaktion zwischen Disilenen und Acetylen beschrieben.^[222–225] Disilene sind die Siliciumanaloga der Alkene und liegen in Abhängigkeit der Reste an den Siliciumatomen in einer planaren, *twisted* oder einer *trans-bent*-Struktur vor.^[226–230] Für die wasserstoffsubstituierte Stammverbindung Si₂H₄ wird eine *trans-bent*-Geometrie erwartet.^[231,232] Disilene reagieren analog zum Diboren **1** zunächst über eine radikalische Zwischenstufe hin zum Disilet. Während das Abbauen der Ringspannung unter Aufweitung der E–E-Bindung für das Diboren zum *cis*-Konformer führt, welches dann isomerisiert, reagiert das Disilen in einer [4+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Acetylen Molekül. Diese Folge-reaktion führt letztendlich zu einem Disilacyclohexadien, wohingegen das Diboren zu einem Diborylalken reagiert.^[224,233]



Schema 2.6: Schematischer Mechanismus der Umsetzung von B₂(cAAC^{Me})₂H₂ mit C₂H₂ zu **7** und Vergleich zur literaturbekannten Reaktion eines Disilens mit C₂H₂.^[224,233]

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

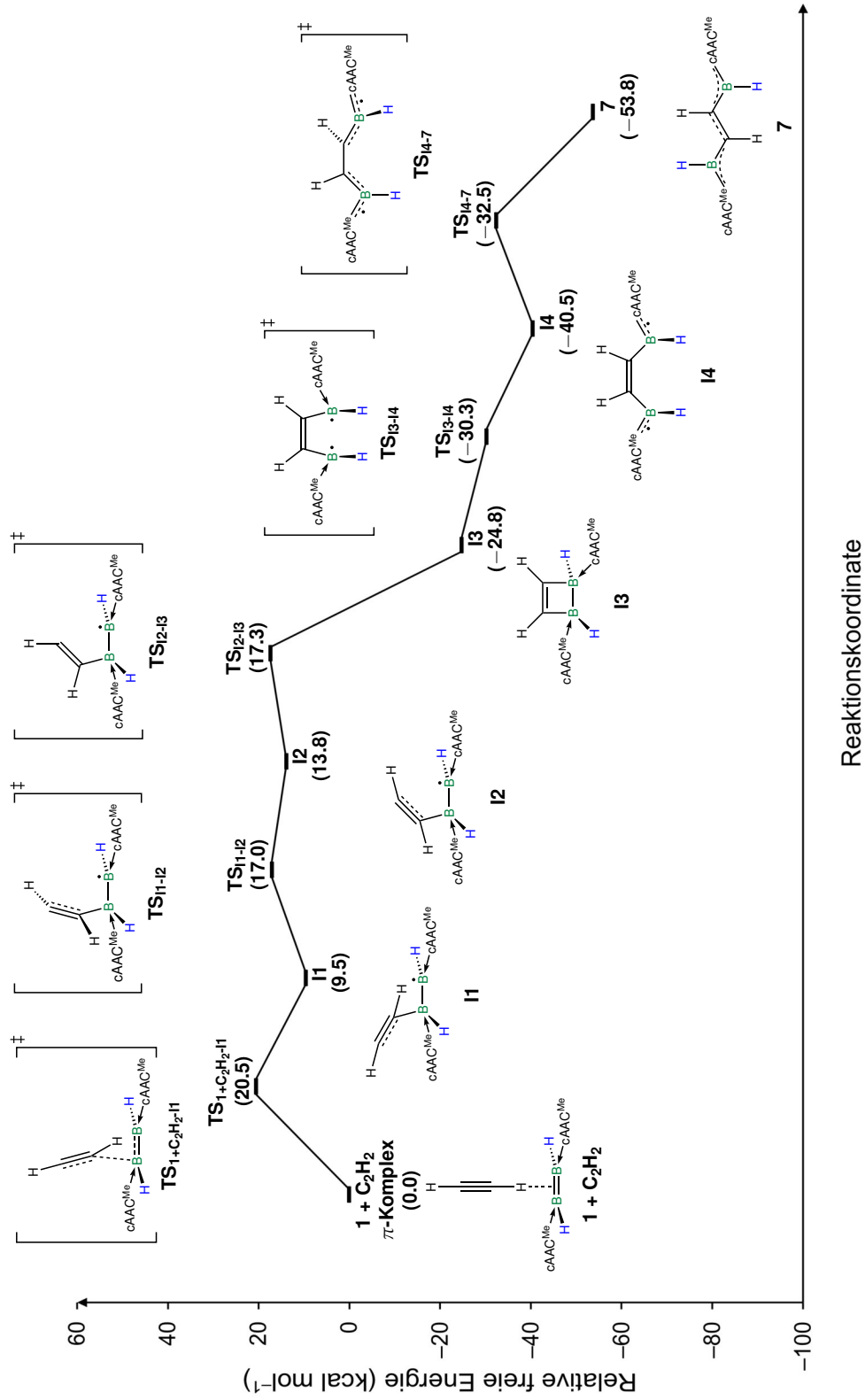


Abbildung 2.8: Energetisches Profil der freien Energie zur Bildung von **7** aus $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ **1** und Acetylen in kcal mol⁻¹. Die Berechnungen wurden auf PBE0(BS)-D3/Def2-SVP-Niveau in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Astwini Phukan erstellt.

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung von **7** verläuft zunächst über einen π -Komplex, bei welchem die Acetyleneinheit senkrecht bezüglich der B–B-Bindungsachse steht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die darauffolgende B–C-Bindungsknüpfung, welche eine Barriere von $20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufweist. Im Anschluss erfolgt die Ausrichtung der ehemaligen C–C-Dreifachbindung zur B–B-Bindung, wodurch die Knüpfung der zweiten B–C-Bindung ermöglicht wird. Dieser Schritt verläuft über den Übergangszustand **TS**_{I1-I2} und resultiert im Intermediat **I2**. **I2** ist mit etwa 14 kcal mol^{-1} gegenüber den Ausgangsverbindungen und 4 kcal mol^{-1} im Vergleich zum vorherigen Intermediat **I1** das energiereichste lokale Minimum im abgebildeten Energieprofil. Diesen endergonen Prozessen folgt die exergone Bildung des 1,2-Diborets mit einer geringen Aktivierungsbarriere von $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Als treibende Kraft erweist sich hier die Knüpfung der zweiten B–C-Bindung, was insgesamt für eine Stabilisierung des Systems mit $\Delta G = 39 \text{ kcal mol}^{-1}$ sorgt.

Den nächsten Schritt entlang der Reaktionskoordinate stellt die Aufweitung der B–B-Bindung dar. Auffällig hierbei ist die energetische Lage des Übergangszustands **TS**_{I3-I4}, welcher um etwa 5 kcal mol^{-1} stabiler als das Intermediat **I3** ist. Typischerweise stellen Übergangszustände lokale Maxima auf der Energiehyperfläche zwischen den verbindenden Intermediaten dar. In diesem Fall führt unter anderem der Abbau der Ringspannung im Diboret zu einer Stabilisierung.^[234] Als mögliche weitere Ursache für diese Beobachtung kann eine Stabilisierung der freiwerdenden ungepaarten Elektronen in der B–C^{Carben}-Bindung herangezogen werden. Diese Faktoren führen dazu, dass dieser Übergangszustand energetisch zwischen den beiden Intermediaten eingeordnet werden kann, was für Isomerisierungen bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[235,236] Nach erfolgter B–B-Bindungsaufweitung zum Intermediat **I4** ($\Delta G = -40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist zur Bildung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2$ eine Rotation um die C–C-Bindung erforderlich. Während für Alkene typischerweise Rotationsbarrieren von etwa 65 kcal mol^{-1} berechnet und experimentell bestimmt wurden, liegt dieser Wert für die Umwandlung von **I4** zum Produkt **7** lediglich bei 8 kcal mol^{-1} .^[237,238] Die Erklärung hierfür liegt hauptsächlich in den ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften der Carbenliganden und Boratome begründet. Diese sind in der Lage, die beiden ungepaarten Elektronen der ehemaligen C–C-Doppelbindung während der Rotation zu delocalisieren und zu stabilisieren.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Ein weiterer Aspekt der hierbei von Bedeutung ist, spiegelt sich in der Anzahl der Valenzelektronen (VE) der beteiligten Atome wider. Eine Ausdehnung des π -Systems in **7** auf die beiden Carbenkohlenstoffatome führt insgesamt zu einem B_2C_4 -Fragment mit 22 Valenzelektronen. Im Gegensatz dazu verfügt das entsprechende C_6 -Fragment im *all-trans*-Hexatrien über 24 VE. Erachtet man das σ -Gerüst beider Verbindungen als vergleichbar, bleiben im Fall von **7** vier Elektronen in π -symmetrischen Orbitalen übrig, während es beim organischen Analoga sechs sind. Bei einer Isomerisierung von *cis* zu *trans* können diese beiden ungepaarten Elektronen leichter als im Hexatrien stabilisiert werden.

Diese Analogie kann noch weitergeführt werden. Da **7** analog zum Hexatrien über eine planare zentrale Einheit verfügt, ist auch unter diesen Gesichtspunkten ein Blick auf die entsprechenden organischen Vertreter relevant. Hierbei bietet sich vor allem die Betrachtung der Grenzorbitale von **7** an, wobei die Substitution einer C–C-Einheit durch eine B–N-Einheit von besonderer Bedeutung ist. Aufgrund des isoelektronischen Charakters der beiden Atompaare ist es möglich, diesen Austausch formal vorzunehmen.^[239] Das Insertionsprodukt kann unter Berücksichtigung der Stickstoffatome der Carbenliganden als zweifach BN-substituiertes Octatetraen betrachtet werden. Ausschluss der Stickstoffatome beider Pyrrolidinringe resultiert im oben erwähnten doppelt borsubstituierten Hexatrien, welches aufgrund der beiden Boratome gegenüber der organischen Stammverbindung über zwei Elektronen weniger verfügt. Diese um zwei verringerte Elektronenzahl sorgt dafür, dass **7** zu einem Hexatriendikation isoelektronisch ist.^[240] Anhand der in Abbildung 2.9 gezeigten Grenzorbitale wird dies besonders beim HOMO deutlich, welches nahezu deckungsgleich mit dem HOMO–1 des Hexatriens ist. Es weist eine π -symmetrische Elektronendichteverteilung auf, die sich vom Carben- bis zum ehemaligen Alkinkohlenstoffatom erstreckt und entlang der zentralen C–C-Bindung eine Knotenebene besitzt. Der Vergleich des LUMOs von **7** mit dem HOMO von C_6H_8 zeigt eine ähnlich gute Übereinstimmung, mit größeren Orbitalkoeffizienten am elektronegativeren Carbenkohlenstoffatom. Es handelt sich hierbei im Wesentlichen auch um drei π -Bindungen, welche an der olefinischen Einheit, den Carbenkohlenstoffatomen und den jeweils benachbarten Boratomen lokalisiert sind. Daher lässt sich neben dem isoelektronischen Charakter auch ein Isolobalitätszusammenhang zwischen beiden Verbindungen herstellen.

2 Diskussion der Ergebnisse

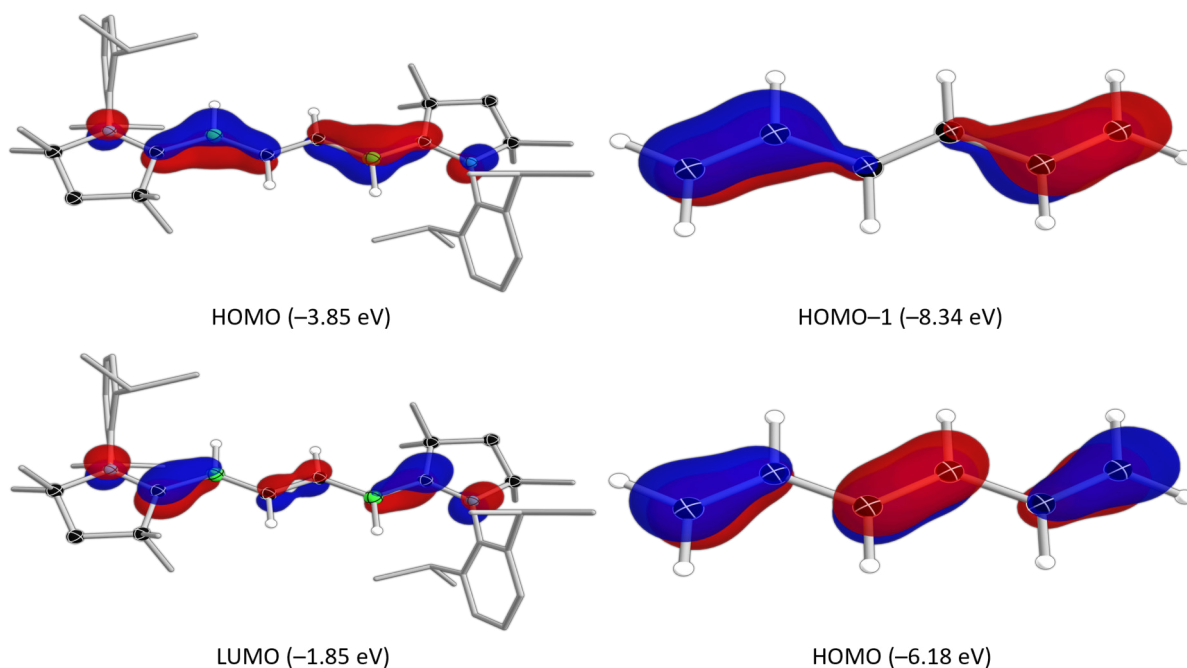


Abbildung 2.9: Ausgewählte Orbitale des Acetylen-Insertionsprodukts **7** (links) und Hexatrien (rechts) mit zugehörigen Energien.

Aufgrund dieser Analogie wurde **7** elektrochemisch durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht. Das Cyclovoltammogramm zeigt mehrere mögliche Redoxprozesse (Abbildung 2.10, links). Von besonderem Interesse ist hierbei das reversible Redoxereignis mit einem Halbstufenpotential von -2.38 V , da dieses einer reversiblen Reduktion von **7** entspricht. Durch die Wahl eines Spannungsfensters von 0 bis -2.7 V wird dieser Prozess neben dem anodischen Oxidationsprozess bei -0.92 V ausschließlich beobachtet (Abbildung 2.10, rechts).

Sofern es sich bei diesem Reduktionsprozess um einen Zweielektronenprozess handelt, wird hierdurch somit ein Dianion gebildet. Das resultierende zweifach negativ geladene Molekül wäre isoelektronisch zum Hexatrien und würde ein HOMO besitzen, welches dem LUMO von **7** gleicht und drei lokalisierte π -Bindungen aufweist. Darüber hinaus ist das Halbstufenpotential mit etwa -2.4 V durch gängige Reduktionsmittel wie beispielsweise die Alkalimetalle einfach anzusteuern.^[241]

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

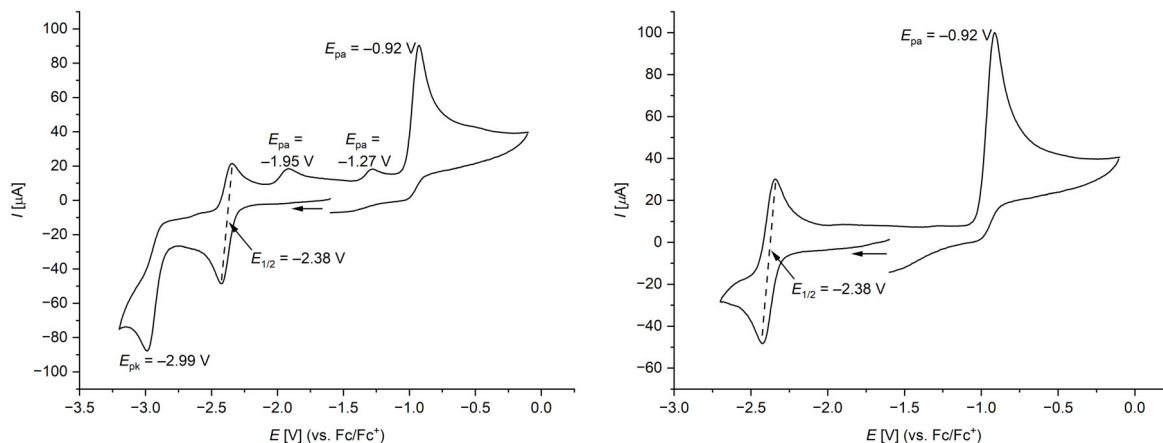
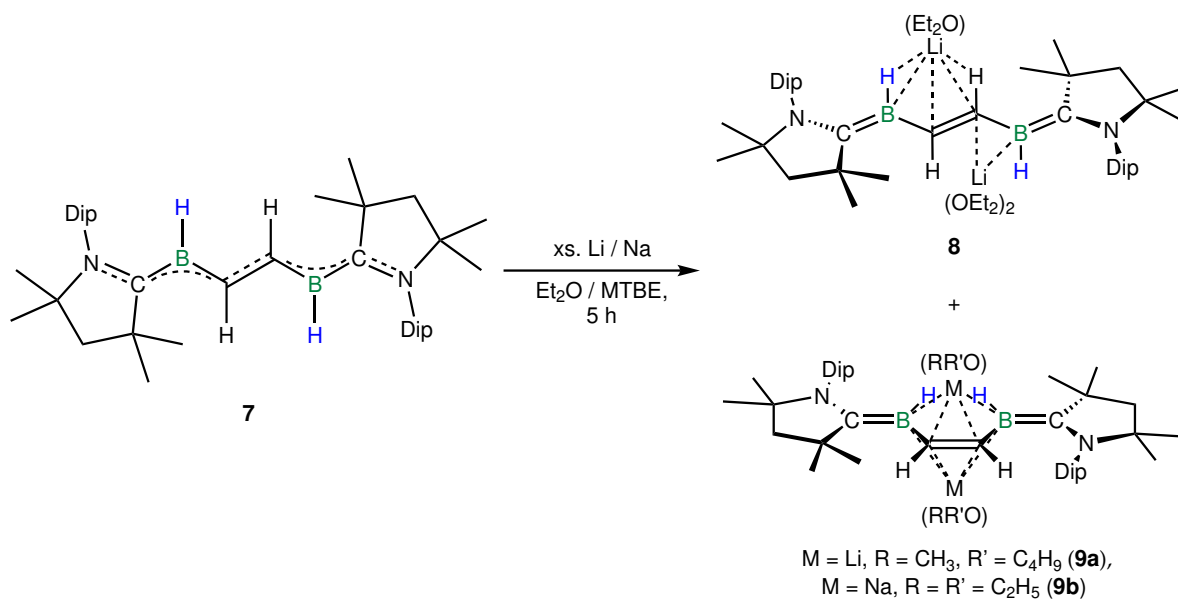


Abbildung 2.10: Gesamtes Cyclovoltammogramm von **7** (links) und Ausschnitt daraus (rechts) in THF mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz, einer Scangeschwindigkeit von 250 mV s^{-1} und auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert.

Die experimentelle Umsetzung dieser Befunde erfolgte durch die Reaktion von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit einem Überschuss an Alkalimetall in etherischen Lösungsmitteln (Schema 2.7). Hierbei konnte nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur ein Farbwechsel von blau nach rot beobachtet werden. Die rote Färbung intensiviert sich über einen Zeitraum von etwa fünf Stunden und liefert durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels in Präsenz des Reduktionsmittels dunkelrote Einkristalle der Verbindungen **8** und **9a,b**. Die isolierten Substanzen konnten als die reduzierte Form des Acetyleninsertionsproduktes **7** identifiziert werden und erweisen sich aufgrund der dianionischen Natur erwartungsgemäß als überaus empfindlich, weshalb lediglich ein Konnektivitätsbeweis im Festkörper sowie *in situ* ^{11}B -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung herangezogen werden konnte.



Schema 2.7: Darstellung von **8** und **9a,b** durch Reduktion des Insertionsproduktes **7** mit einem Überschuss an Lithium bzw. Natrium.

2 Diskussion der Ergebnisse

Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten unabhängig vom Lösungsmittel und Alkalimetall zwei Resonanzen etwa im Verhältnis 7:3 bei circa (ca.) $\delta = 11$ ppm und 4 ppm auf. Diese Verschiebungen decken sich mit den Werten quantenchemischer Berechnungen auf PBE0-D3/Def2-SVP-Niveau für das entsprechende *E*- und *Z*-Isomer ($\delta = 9.6$ ppm(*E*) und $\delta = -1.0$ ppm(*Z*)).

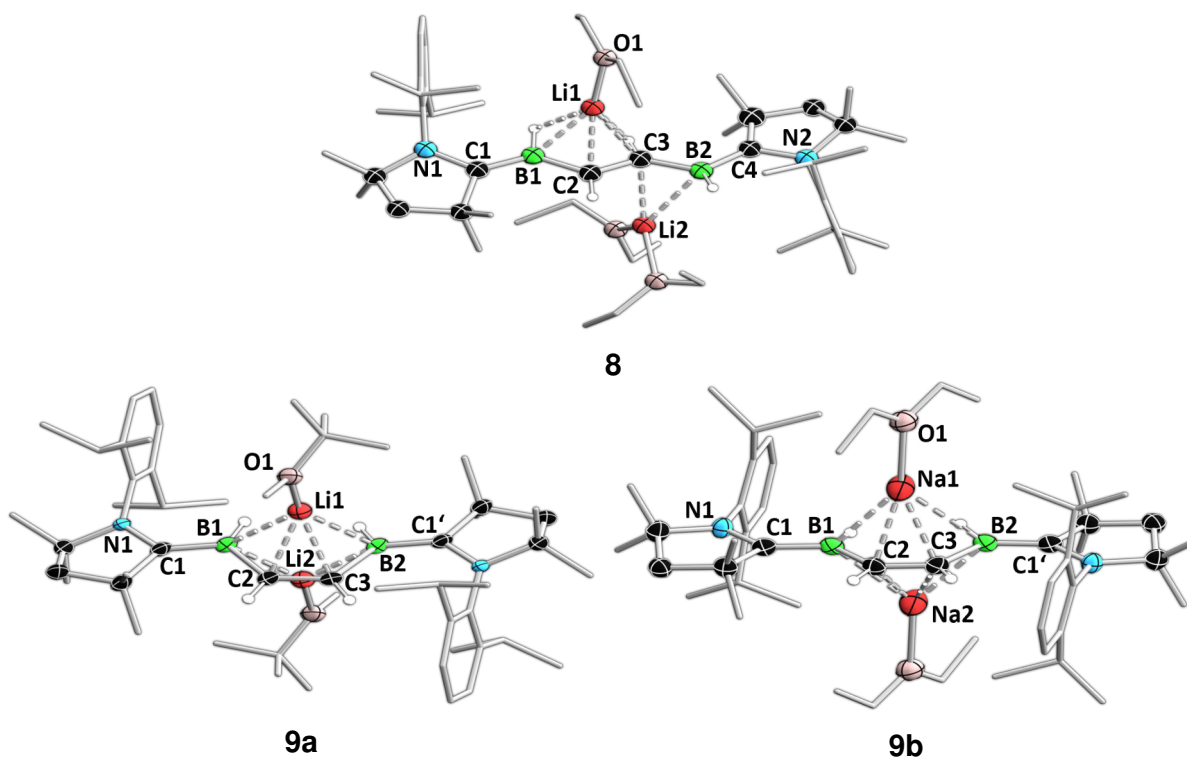


Abbildung 2.11: Molekülstrukturen von **8**, **9a** und **9b** im Festkörper. Die Qualität der Daten lässt eine Diskussion der Bindungsparameter nicht zu und dient daher nur als Konnektivitätsbeweis.

Anhand der in Abbildung 2.11 gezeigten Strukturen lässt sich erkennen, dass die Alkalimetallkationen jeweils von einem oder zwei Lösungsmittelmolekülen stabilisiert werden und sich mittig ober- und unterhalb der zentralen CBCBC-Einheit positionieren. Weitere Stabilisierung erfahren die Kationen neben der Interaktion mit dem π -System der Olefine auch durch Wechselwirkungen mit den B–H-Bindungen im Molekül. Ähnlich wie die neutrale Spezies **7** weisen die dianionischen Alkalimetallverbindungen **8** und **9a,b** eine nahezu planare zentrale Einheit bis in beide Carbenliganden hinein auf.

Die Struktur im Festkörper kann aufgrund von Fehlordnungen entlang der Symmetrieelemente nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter genutzt werden. Deshalb wurden auch quantenchemische Berechnungen durchgeführt, deren Resultate in Tabelle 2.3 aufgelistet sind. Diese zeigen in Übereinstimmung mit den beobachteten ^{11}B -NMR-Resonanzen keine signifikante Abhängigkeit der Bindungsparameter von der Wahl des Alkalimetalls und selbst die Isomerisierung der zentralen C–C-Bindung beeinflusst die Bindungssituation kaum. Der Vergleich mit den Bindungsordnungen aus Tabelle 2.2 verdeutlicht eine Veränderung der Bindungssituation im Molekül durch die Reduktion.

Tabelle 2.3: Vergleich der quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen von $M_2[B_2(cAAC^{Me})_2H_2C_2H_2]$ ($M = Li$ (**8** und **9a**), Na (**9b**)) auf PBE0-D3/Def2-SVP-Niveau.

Bindung	Länge (QM) [Å]			NBO			MBO		
	8	9a	9b	8	9a	9b	8	9a	9b
N1–C1	1.404	1.418	1.422	1.00	1.00	1.00	1.02	1.03	1.01
C1–B1	1.470	1.488	1.486	1.93	1.92	1.94	1.60	1.59	1.66
B1–C2	1.552	1.569	1.569	1.07	1.08	1.06	1.12	1.11	1.10
C2–C3	1.396	1.406	1.400	1.84	1.84	1.88	1.41	1.37	1.46

Während **7** eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronendichte über das gesamte $B_2C_4N_2$ -Fragment aufweist, sorgt die Zweielektronenreduktion zu einer Lokalisierung der Einfach- und Doppelbindungen entlang des zentralen Fragments. So weiten sich beispielsweise die C–N-Bindungen der Carbenliganden und die Bindungen der Boratome zu den Methineinheiten unter gleichzeitiger Verkürzung der $C_{\text{Carben}}-B$ -Bindungen, was zu den in Schema 2.7 (rechts) abgebildeten *Lewis*-Strukturen als plausibelste Resonanzstrukturen führt.

Die mit der Reduktion einhergehenden Bindungsordnungsalternanz weist außerdem auf die Analogie zum *all-trans*-Hexatrien hin. Während $B_2(cAAC^{Me})_2H_2C_2H_2$ isoelektronisch und isolokal zum Dikation des Hexatriens ist, sorgen die beiden zusätzlichen Elektronen dafür, dass gerade **8** nicht nur eine identische Anzahl an Elektronen wie das neutrale Hexatrien aufweist, sondern auch ein ähnliches Konformer darstellt. Um diesen Zusammenhang besser zu verdeutlichen, sind in Abbildung 2.12 ausgewählte Grenzorbitale gegenübergestellt.

Das HOMO–1 beider Verbindungen gleicht sich stark und ist in beiden Fällen über die Bor- bzw. Kohlenstoffatome delokalisiert. Auch die HOMOs sind sehr ähnlich und spiegeln im Wesentlichen die lokalisierten Doppelbindungen wider. Beim Vergleich der Neutralspezies **7** mit **8** offenbart sich, dass die Orbitale hinsichtlich ihrer räumlichen Ausdehnung und Orientierung kaum verändert werden. Einzig durch die zwei zusätzlichen Elektronen ergeben sich je ein neues HOMO und LUMO für die reduzierte Spezies **8**.

2 Diskussion der Ergebnisse

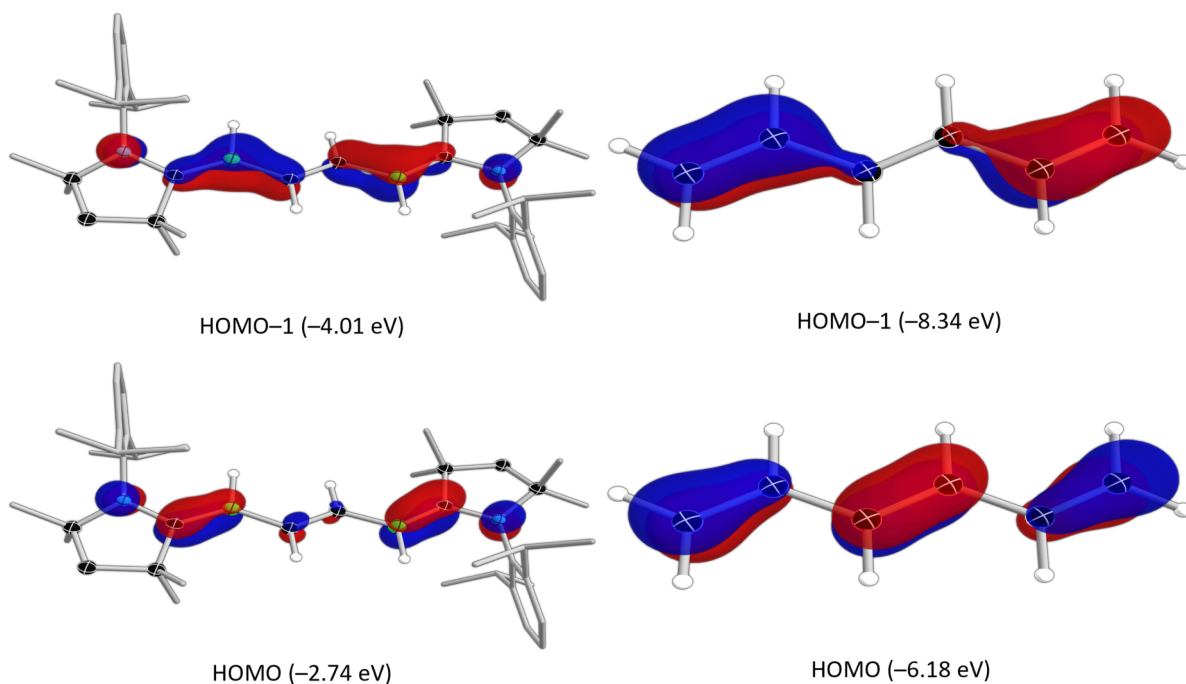


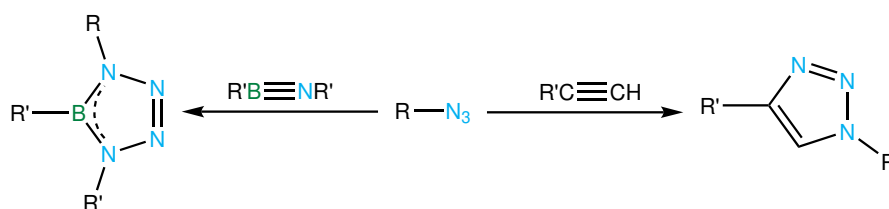
Abbildung 2.12: Ausgewählte Orbitale des reduzierten Acetylen-Insertionsprodukts **8** (links) und Hexatrien (rechts) mit zugehörigen Energien.

Somit konnten in diesem Kapitel die Darstellung eines neuen Diborens, die 1,2-Addition an eine B–B-Doppelbindung und die Insertion von Acetylen in die zentrale Mehrfachbindung beschrieben werden. Das Insertionsprodukt offenbart darüber hinaus deutliche Parallelen zu den entsprechenden Olefinkationen und dessen Reduktion liefert die Verbindungen **8**, **9a** und **9b** mit beiden denkbaren Stereodeskriptoren der C–C-Doppelbindung.

2.1.3 Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1) gegenüber Aziden

Im vorangegangenen Kapitel konnten anhand der 1,2-Addition von Wasser und der Insertion von Acetylen unter formaler [2+2]-Cycloaddition zwei wesentliche Reaktivitäten von Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen dargelegt werden. Neben der Verbindungsklasse der Alkine sind auch 1,3-dipolare Verbindungen in der Lage, unter Addition cyclische Spezies mit Mehrfachbindungssystemen auszubilden, beispielsweise im Rahmen der Huisgenreaktion.^[242,243] Es handelt sich hierbei um die [2+3]-Cycloaddition eines Dipolarophils mit einer 1,3-dipolaren Verbindung wie Aziden, Nitriloxiden oder Diazoalkanen zu einem fünfgliedrigen Heterocyclus.^[244] Die Umsetzungen eines Alkins mit organischen Aziden unter Kupferkatalyse resultiert in 1,2,3-Triazolen (Schema 2.8, rechts), die als prominenteste Vertreter der [2+3]-Cycloadditionen unter dem Schlagwort „Click-Chemie“ Einzug in Lehrbücher und Forschung erhalten haben.^[245–249]

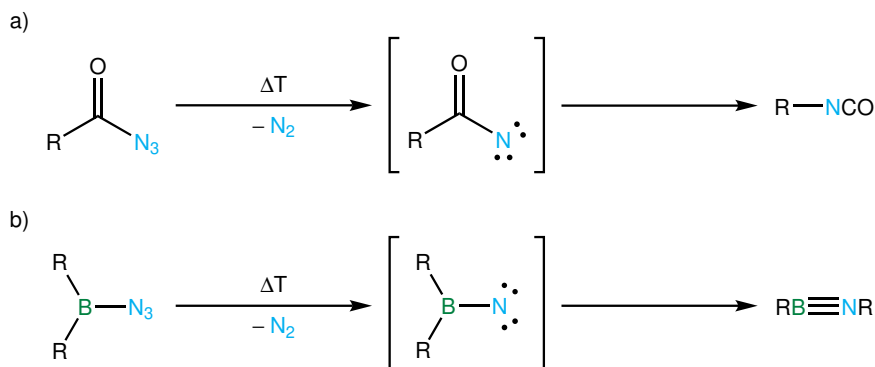
Die zu den Alkinen isoelektronische Substanzklasse der Iminoborane konnte ebenfalls von *Paetzold* und Mitarbeitern mit Aziden zu den entsprechenden Cycloadditionsprodukten umgesetzt werden (Schema 2.8, links). Iminoborane sind reaktiver als ihre Kohlenstoffanaloga und neigen teilweise bereits bei Temperaturen von über -80 °C zu Oligomerisierungsreaktionen.^[250–252]



Schema 2.8: Ausgewählte Reaktivitäten von Alkinen und Iminoboranen gegenüber Aziden.

Ein weiterer Aspekt, der Azide als Reagenzien besonders interessant macht, ist die Fähigkeit zur Freisetzung von N_2 , sowohl spontan, als auch unter thermischen Bedingungen. Diese gewährt Zugang zu einer hochreaktiven Substanzklasse, den Nitrenen, welche neben einem kovalenten Substituenten vier weitere Valenzelektronen besitzen und somit ein Elektronensextett aufweisen (Schema 2.9).^[253–256]

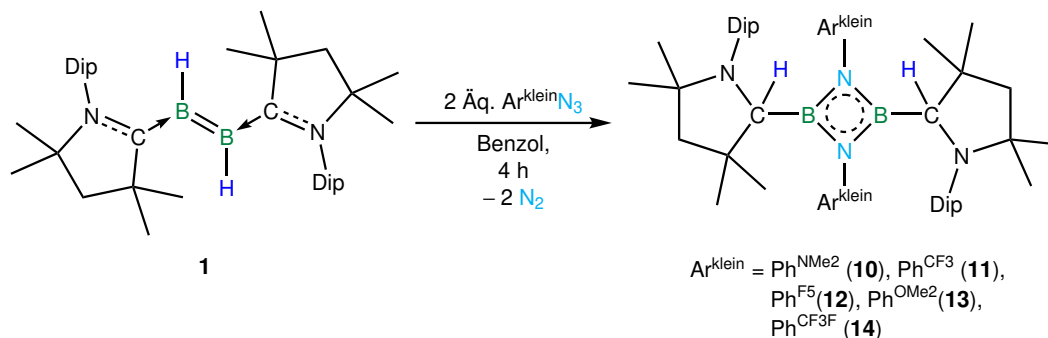
Die Reaktion von Diarylazidoboranen aus Schema 2.9-b zeigt, dass Nitrene auch bei der Bildung von Iminoboranen eine Schlüsselrolle einnehmen können.



Schema 2.9: Ausgewählte Reaktionen von Aziden mit intermediär gebildeten Nitrenspezies.

2 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit zwei Äquivalenten der *para*-substituierten organischen Azide 4-Dimethylaminophenylazid ($\text{Ph}^{\text{NMe}_2}\text{N}_3$) und 4-Trifluormethylphenylazid ($\text{Ph}^{\text{CF}_3}\text{N}_3$) kann unmittelbar bei Zugabe des Azids eine Gasentwicklung beobachtet werden (Schema 2.10). Zudem findet in Benzol ein Farbwechsel der tiefblauen Lösung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ hin zu rot statt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist hierbei eine Vielzahl an Resonanzen im Bereich von $\delta = 50$ bis -35 ppm zu beobachten.



Schema 2.10: Darstellung der 1,3,2,4-Diazadiboretidine **10–14** durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ mit den entsprechenden Arylaziden.

Langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei RT liefert jedoch geeignete farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse um die Konstitution von **10** und **11** im Festkörper zu bestimmen. Die Isolierung farbloser Kristalle aus einer roten Reaktionslösung zeigt, dass neben der isolierten Verbindung weitere Substanzen in Lösung vorliegen. Diese Beobachtung kann für alle durchgeführten Umsetzungen von **1** mit Aziden gemacht werden, jedoch gelang eine Charakterisierung der roten Verbindung im Rahmen der Arbeit nicht.

Die in Abbildung 2.13 gezeigten Festkörperstrukturen spiegeln 1,3,2,4-Diazadiboretidine wider. Die Verbindungsklasse der 1,3,2,4-Diazadiboretidine ist bereits seit den 1980er Jahren in der Literatur bekannt, wobei derartige Verbindungen meist aus der intermolekularen Stabilisierung zweier Iminoboranfragmente gebildet werden.^[257,258] Etablierte Wege zur Verhinderung der Oligomerisierung sind einerseits die thermodynamische Stabilisierung durch elektronische Absättigung des reaktiven Borzentrums, andererseits tragen sterisch anspruchsvolle Liganden zur kinetischen Stabilisierung der Iminoborane bei. Um thermodynamisch die Dimerisierung zu verhindern, werden üblicherweise Elektronendonorsubstituenten am Boratom eingeführt, wie beispielsweise Aminyl- oder Silylsubstituenten.^[257,258] Eine kinetische Stabilisierung gelingt durch Einführen sterisch anspruchsvoller Reste. So zeigt sich bei den alkylsubstituierten Iminoboranen eine ansteigende Stabilität, die mit dem sterischen Anspruch der Substituenten korreliert. Beispielsweise zeigt das zweifach methylsubstituierte Iminoboran bereits bei Temperaturen von -90 °C rasche Oligomerisierung über zwei Tage, während es durch den Einsatz von *tert*-Butyl als kovalenten Bindungspartner gelingt, das korrespondierende Iminoboran bei 0 °C unter Schutzgasbedingungen handhabbar zu machen.^[251,259]

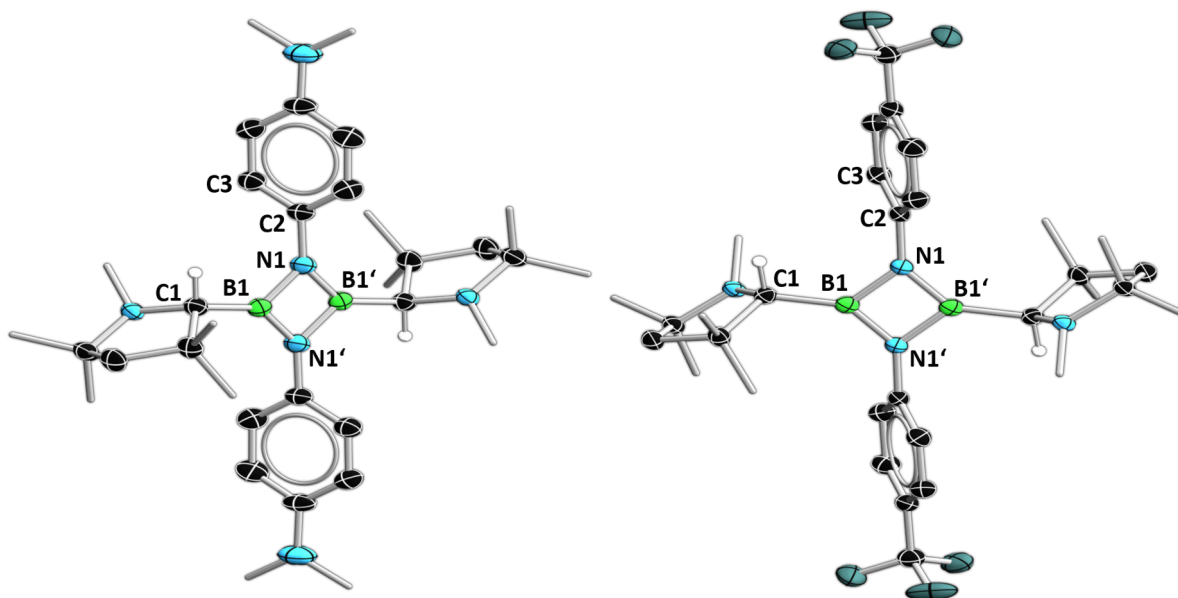


Abbildung 2.13: Molekülstruktur von **10** (links) und **11** (rechts) im Festkörper. Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**10** / **11**): C1–B1 1.575(3) / 1.581(2), B1–N1 1.447(3) / 1.456(2), B1–N1' 1.465(3) / 1.459(2), N1–C2 1.423(3) / 1.416(2); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360 / 360$, $\sum \angle(\text{N1}) \approx 360 / 360$, B1–N1–C2–C3 69.0(3) / 71.4(2).

Anhand der aufgelisteten Bindungsparameter von **10** und **11** sind kaum signifikante Unterschiede erkennbar (Abbildung 2.13). Auffällig ist allerdings, dass für beide Verbindungen die ehemaligen Carbenliganden aufgrund der beobachteten Wasserstoffwanderung nun den Bindungsmodus klassischer Alkylsubstituenten eingenommen haben, was sich anhand der C1–B1-Einfachbindungen mit etwa 1.58 Å ableiten lässt.^[216] Innerhalb des viergliedrigen Heterocyclen sind die B–N-Bindungen mit 1.45–1.46 Å am besten durch Einfachbindungen mit Doppelbindungscharakter zu beschreiben.^[217] Hinsichtlich der Hybridisierung liegen sowohl die Bor-, als auch die Stickstoffatome sp^2 -hybridisiert vor, wie die Winkelsummen um beide Atome mit etwa 360° andeuten und durch die drei Substituenten verdeutlicht wird.

Da sowohl das donorsubstituierte Arylazid $\text{Ph}^{\text{NMe}_2}\text{N}_3$, als auch das elektronenarme $\text{Ph}^{\text{CF}_3}\text{N}_3$ im Falle der Umsetzung mit dem Diboren **1** zum selben Strukturmotiv führen, scheint die elektronische Natur der Azide hier nicht von entscheidender Bedeutung zu sein. In beiden Fällen treten bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion eine Vielzahl von weiteren Signalen auf, welche unter anderem gegenüber dem Edukt stark zu hohem Feld verschoben waren. Die Abtrennung der Nebenprodukte verhinderte hierbei eine analysenreine Isolierung von **10** und **11**. Generell lässt sich jedoch aussagen, dass die Beeinflussung der chemischen Verschiebung eine vierfache Koordination der Boratome nahelegt, welche unter anderem aus Bindungsaktivierungen an den frei zugänglichen *ortho*-C–H-Einheiten stammen könnte.

2 Diskussion der Ergebnisse

Um derartige Prozesse zu unterbinden, wurde daraufhin das perfluorierte Phenylazid $\text{Ph}^{\text{F5}}\text{N}_3$ in Benzol mit **1** umgesetzt. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums können während der Reaktion drei Signale bei $\delta = 44$, 28 und -7 ppm beobachtet werden. Die beiden Resonanzen bei höherem Feld verlieren im weiteren Verlauf der Reaktion jedoch an Intensität. Der Austausch aller C–H-Einheiten gegen C–F-Einheiten sorgt somit für eine deutlich selektivere Reaktion mit weniger Nebenprodukten und einem dominanten Hauptprodukt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 44$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum. Bei diesem handelt es sich erneut um ein 1,3,2,4-Diazadiboretidin (Schema 2.10). Analog zur Umsetzung mit den beiden Arylaziden $\text{Ph}^{\text{NMe2}}\text{N}_3$ und $\text{Ph}^{\text{CF3}}\text{N}_3$ kann im Verlauf der Reaktion ein Farbwechsel von blau nach rot beobachtet werden. Verbindung **12** konnte in 88-prozentiger Ausbeute isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 2.14). Geeignete farblose Kristalle wurden hierbei beim Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **12** bei RT erhalten. Eine Isolierung der roten Substanz, welche für die Farbe der Reaktionslösung verantwortlich ist, gelang nicht.

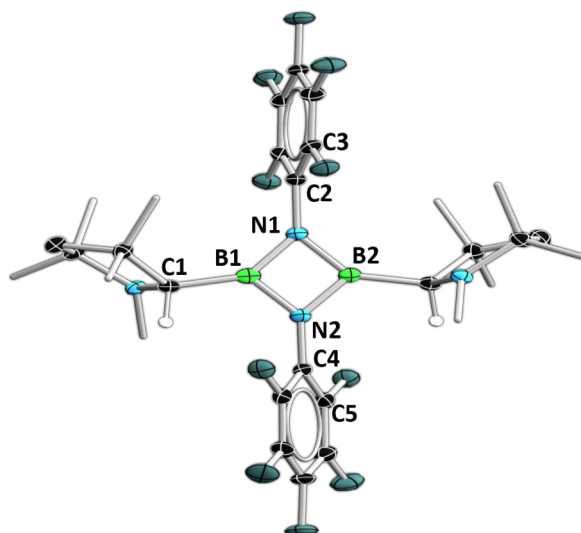


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.577(3), B1–N1 1.475(3), B1–N2 1.454(3), N1–C2 1.407(3); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{B2}) \approx 360$, B1–N1–C2–C3 89.5(3), B1–N2–C4–C5 124.9(2).

Die Festkörperstruktur von **12** weist nahezu identische strukturelle Parameter auf, wie jene der bereits gezeigten Diazadiboretidine **10** und **11** (Abbildung 2.13). Als einziger wesentlicher Unterschied zu den vorangegangenen Festkörperstrukturen lässt sich feststellen, dass hier die zweite Molekülhälfte nicht symmetriegeneriert ist. **10** und **11** weisen im Festkörper C_i -Symmetrie auf, wohingegen **12** C_1 -symmetrisch ist. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Erniedrigung der Symmetrie zeigt sich bei der Betrachtung der 2,6-Diisopropylphenyl (Dip)-Substituenten, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 2.14 nur durch ihre $C_{\text{ipso}}-\text{N}$ -Bindung angedeutet sind. Während sich bei **10** und **11** die Arylsubstituenten der ehemaligen Azide mit je einer Dip-Gruppe der Pyrrolidinringe eine Seite des Moleküls teilen, wenden sich beide

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Dip-Substituenten bei Verwendung von $\text{Ph}^{\text{F5}}\text{N}_3$ dem selben Arylsubstituenten zu. Diese Orientierung legt im Falle von **12** eine gehinderte Rotation entlang der ehemaligen B–C_{AAAC}-Bindung nahe.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** deutet ebenfalls auf gehinderte Rotation hin, allerdings lässt sich hieraus nicht eindeutig auf die Symmetrie des Moleküls schließen. In Lösung zeigt die Verbindung nahezu vollständig getrennte Resonanzen für beide Molekülhälften. Lediglich die Signale der CH_2 -Einheit und der Wasserstoffatome am ehemaligen Carbenkohlenstoffatom fallen zusammen. Auffällig ist hierbei, dass besonders die Resonanzen der *Isopropyl*substituenten einen signifikanten Unterschied in der chemischen Verschiebung aufweisen. Mit $\delta = 4.31$ ppm ist das Septett der Methinprotonen um 1.15 ppm zu tieferem Feld hin verschoben, was eventuell durch die Ausrichtung des Dip-Substituenten zu einem der Arylsubstituenten zu Stande kommen könnte. Eine mögliche Erklärung könnte die Wechselwirkung einer der beiden *Isopropyl*gruppen mit dem Ringstrom des perfluorierten Aromaten sein. Die damit einhergehende Abschirmung wirkt dann als Entschirmung im Sinne des Ringstromeffekts.^[260] Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden ^1H - ^{19}F -Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy (HOESY)-Experimente in Zusammenarbeit mit Dr. Rüdiger Bertermann durchgeführt.

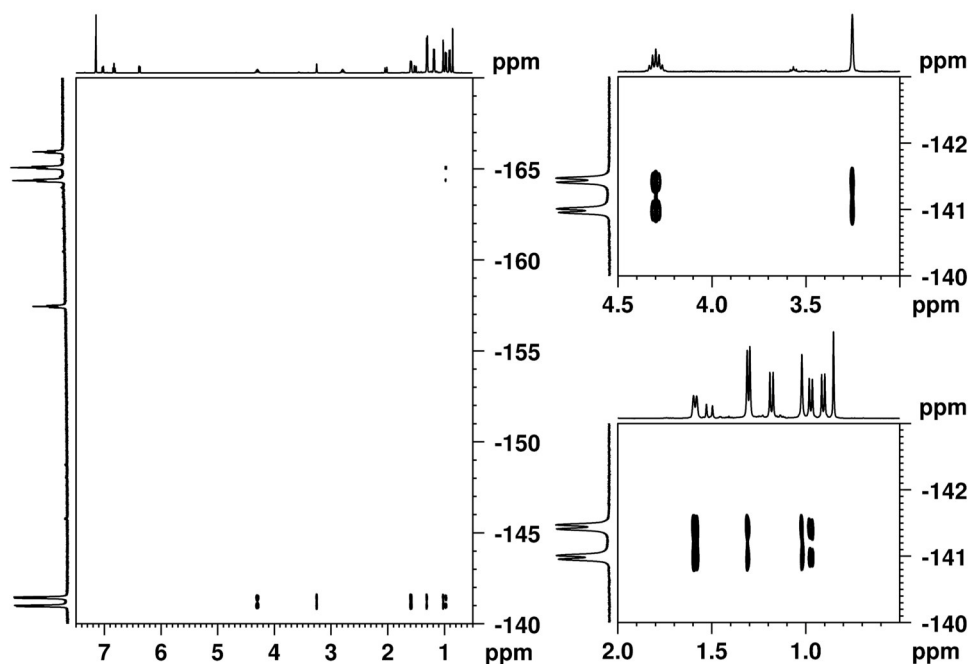


Abbildung 2.15: ^1H - ^{19}F -HOESY Spektrum von **12** in C_6D_6 .

2 Diskussion der Ergebnisse

Das HOESY-NMR-Experiment detektiert heteronukleare Wechselwirkungen direkt räumlich koppelnder Kerne mittels des Kern-*Overhauser*-Effekts.^[261] In Abbildung 2.15 ist der relevante Ausschnitt dieser Kopplungen für Verbindung **12** gezeigt, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und den Protonen eines Signalsatzes zu erkennen sind. Alle zu tiefem Feld verschobenen Resonanzen zeigen eine Kopplung zu den *ortho*-Fluoratomen des C₆F₅-Fragments. Diese Spin-Spin-Wechselwirkungen zweier Dipole sind für das Methinproton sowie eine der beiden Methylgruppen des *Isopropyl*substituents besonders ausgeprägt, was die Verschiebung hin zu geringeren Feldstärken erklären kann.

Nachdem die Substitution der *ortho*-C–H-Einheit des Azids zu einer deutlich selektiveren Reaktion beitragen konnte, galt es daraufhin den sterischen Einfluss näher zu untersuchen. Wie bereits erwähnt, sind die 1,3,2,4-Diazadiboretidine als Dimere der Iminoborane in der Literatur bekannt, weshalb im Weiteren versucht wurde, Iminoborane aus den Reaktionen des Diborens **1** mit Arylaziden zugänglich zu machen.^[257,258] Eine zentrale Rolle wurde dabei dem *ortho*-Substituenten zugesprochen, nachdem die elektronische Natur des verwendeten Azids keine nachhaltige Beeinflussung des Reaktionsverlaufes nach sich gezogen hatte.

Bei der Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit 2,4-Dimethoxyphenylazid (Ph^{OMe2}N₃) oder 2-(Trifluormethyl)-4-Fluorphenylazid (Ph^{CF3F}N₃) kann in Analogie zu den anderen Aziden ebenfalls eine unmittelbare Gasentwicklung beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktion mit Ph^{OMe2}N₃ lässt sich dabei zunächst ein Signal bei etwa $\delta = 13$ ppm detektieren, welches im weiteren Verlauf der Reaktion an Intensität verliert, während eine breite Resonanz bei $\delta = 46$ ppm zunehmend intensiver wird. Diese ist im Vergleich zu **12** lediglich um 2 ppm zu tieferem Feld verschoben, was auf ein ähnliches Strukturmotiv schließen lässt.

Im Gegensatz dazu treten bei der Reaktion mit Ph^{CF3F}N₃ vorübergehend zwei neue Resonanzen bei $\delta = 11$ und 25 ppm auf. Nach vollständigem Umsatz kann jedoch lediglich ein Signal bei $\delta = 44$ ppm beobachtet werden. Nach etwa vier Stunden in Benzol bei Raumtemperatur und anschließendem Abdampfen des Lösungsmittels bei RT können die Verbindungen **13** und **14** als farblose kristalline Feststoffe aus roten Lösungen erhalten werden. Eine Charakterisierung der roten Verbindung, welche für die Farbe der Reaktionslösung verantwortlich ist, gelang erneut nicht.

13 und **14** weisen eine nur sehr geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf. Im Rahmen dieser Arbeit konnte Verbindung **13** in 40-prozentiger Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden. Geeignete Kristalle der Verbindungen **13** und **14** zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen des Lösungsmittels aus den Reaktionsmischungen in Benzol erhalten werden. In Abbildung 2.16 sind die Festkörperstrukturen der Diazadiboretidine **13** und **14** dargestellt.

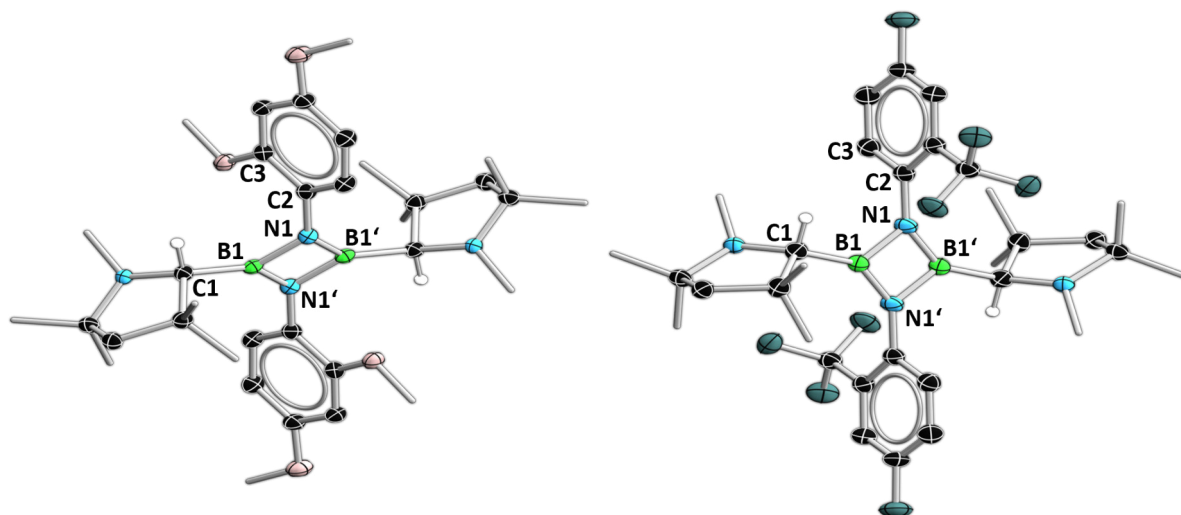


Abbildung 2.16: Molekülstrukturen von **13** (links) und **14** (rechts) im Festkörper. Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**13** / **14**): C1–B1 1.5812(17) / 1.603(2), B1–N1 1.4662(17) / 1.4692(19), B1–N1' 1.4663(16) / 1.471(2), N1–C2 1.4188(15) / 1.4192(19); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360 / 360$, B1–N1–C2–C3 46.73(17) / 81.5(2).

Anhand der strukturellen Parameter im Festkörper und den chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale in Lösung ($\delta = 44$ (**13**) bzw. 46 ppm (**14**)) wird deutlich, dass die Einführung einer Trifluormethylgruppe oder eines Methylethers als *ortho*-Substituenten nicht ausreicht, um ein Iminoboran stabilisieren zu können. Die Bindungsparameter sind sehr ähnlich zu den B_2N_2 -Heterocyclen **10**–**12** und weisen im Rahmen der Standardabweichung kaum Abweichungen auf. Lediglich beim direkten Vergleich zwischen den donor- und akzeptorsubstituierten Diazadiboretidinen zeigen sich bei den Torsionswinkeln entlang der B–N–C–C-Bindungen Unterschiede.

Hierbei richten sich die elektronenreichen Arylsubstituenten planarer bezüglich des B_2N_2 -Heterocyclen aus (Ph^{NMe_2} : $69.0(3)^\circ$, Ph^{OMe_2} : $46.73(17)^\circ$). Im Gegensatz dazu weisen die elektronenarmen Arylgruppen eine annähernd orthogonale Ausrichtung (Ph^{CF_3} : $71.4(2)^\circ$, Ph^{F_5} : $124.9(2) / 89.5(3)^\circ$, $\text{Ph}^{\text{CF}_3\text{F}}$: $81.5(2)^\circ$) auf. Dieser Trend beschränkt sich auf die Strukturen im Festkörper und ist daher vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen, da quantenchemische Studien in der Gasphase keine derartige Tendenz erkennen lassen. Im Rahmen dieser theoretischen Betrachtung wurden zudem die Grenzorbitale von **12** und **13** untersucht (Abbildung 2.17).

Trotz der unterschiedlichen elektronischen Natur des Arylsubstituenten ähneln sich die Grenzorbitale von **12** und **13** teils stark. Die HOMOs beider Verbindungen bestehen im Wesentlichen aus der σ -Bindung des Pyrrolidinrings zum Boratom und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom des ehemaligen Carbens. Das LUMO des pentafluorphenylsubstituierten Vertreters ist größtenteils auf dem Arylsubstituenten lokalisiert, während dieses für **13** sowohl aus Orbitalkoeffizienten in der organischen Peripherie, als auch aus Beiträgen der beiden Boratome

2 Diskussion der Ergebnisse

besteht.

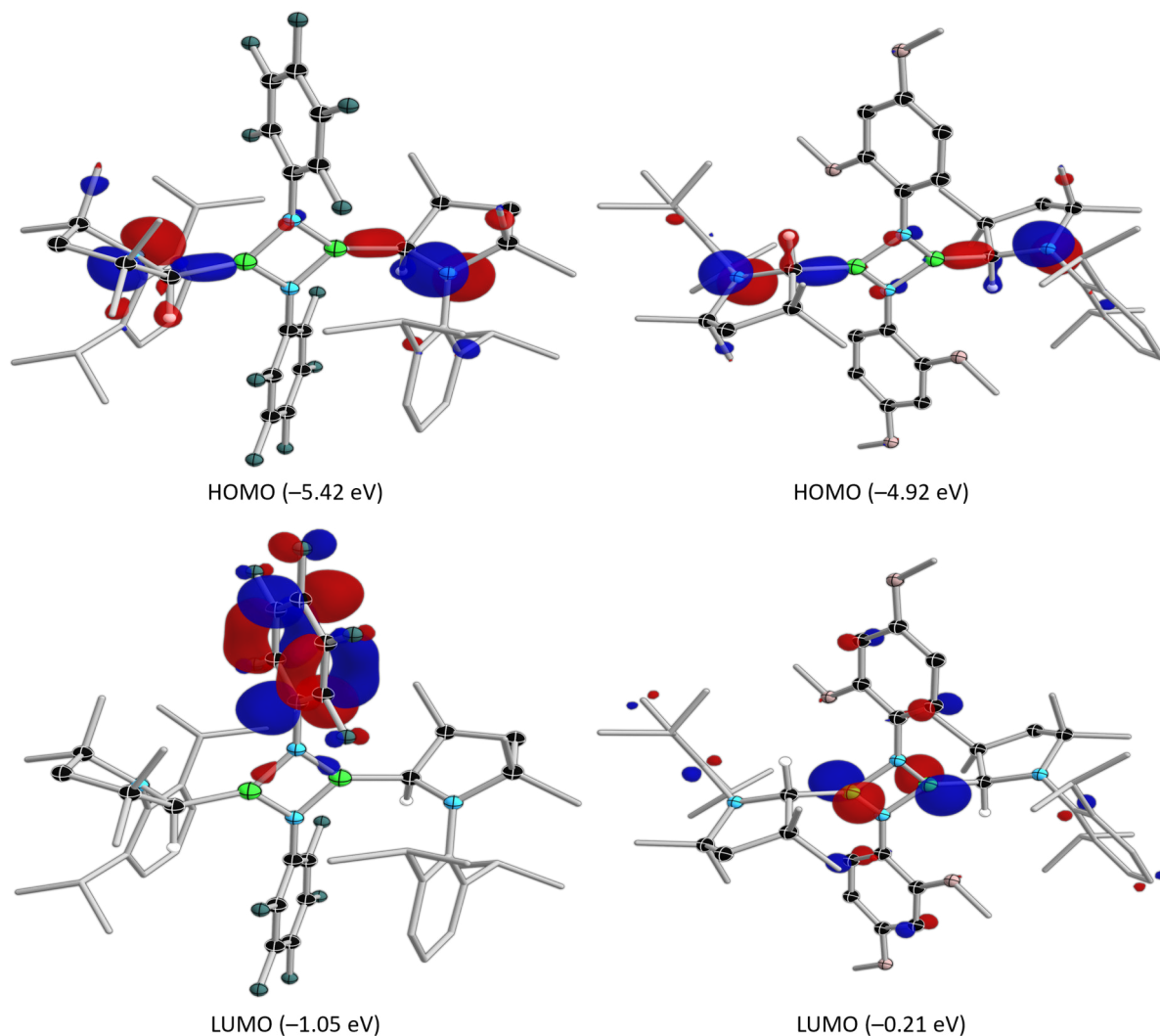
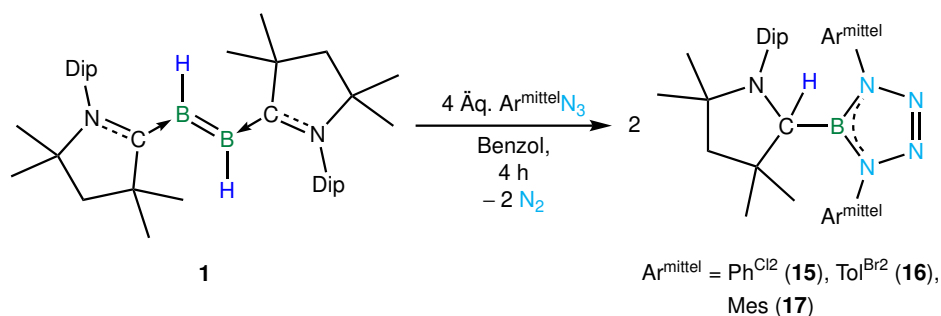


Abbildung 2.17: Grenzorbitale der 1,3,2,4-Diazadiboretidine **12** (links) und **13** (rechts) mit zugehörigen Energien.

Diese Befunde stützen die These, dass der elektronische Einfluss vernachlässigbar für die Produktbildung ist. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde im nächsten Schritt der sterische Anspruch der Arylsubstituenten weiter gesteigert, wodurch eine Isolierung der Iminoborane ermöglicht werden sollte. Im Fokus lag hierbei die Einführung eines weiteren *ortho*-Substituenten, da von dieser Position aus der größte sterische Einfluss auf das Stickstoffatom, nach erfolgter Nitrenbildung, ausgeübt werden kann.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Die Reaktion von 2,6-Dichlorphenylazid ($\text{Ph}^{\text{Cl}_2}\text{N}_3$) mit **1** liefert zunächst neue Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 12, -3$ ppm und nach etwa drei Stunden eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 27$ ppm. Unmittelbar bei der Zugabe von vier Äquivalenten $\text{Ph}^{\text{Cl}_2}\text{N}_3$ zu einer Lösung des Diborens in Benzol erfolgt eine Gasentwicklung sowie ein Farbwechsel von blau über braun hin zu rot (Schema 2.11). Die chemische Verschiebung liegt gegenüber den Diazadiboretidinen **10–14** um etwa 20 ppm bei höherem Feld und deutet somit auf die Bildung eines neuen Produkts hin, bei welchem die Boratome stärker abgeschirmt vorliegen.



Schema 2.11: Darstellung der Tetrazaborole **15–17** durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) mit diversen Arylaziden.

Durch Kristallisation aus Hexan konnten geeignete farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden, deren Struktur im Festkörper in Abbildung 2.18 abgebildet ist. Es war im Rahmen der Arbeit nicht möglich, die rote Verbindung zu charakterisieren, welche für die Farbe der Reaktionslösung verantwortlich ist.

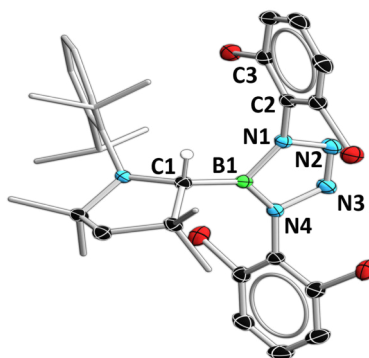


Abbildung 2.18: Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.605(2), B1–N1 1.4335(19), B1–N4 1.443(2), N1–N2 1.3856(18), N1–C2 1.4235(18), N2–N3 1.2666(18), N3–N4 1.3984(17); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, B1–N1–C2–C3 104.56(19).

Der Molekülstruktur im Festkörper folgend, handelt es sich bei **15** um einen zweifach aryl- und einfach alkylsubstituierten BN_4 -Heterocyclus, ein Tetrazaborol. Bei genauerer Betrachtung ist erkennbar, dass hierbei analog zu den Diazadiboretidinen eine Migration des borgebundenen Wasserstoffatoms zum ehemaligen Carbenkohlenstoffatom stattgefunden hat.^[216] Das Boratom wird somit trigonal planar von zwei Stickstoffatomen und einem Alkylsubstituenten koordiniert, was sich an einer Winkelsumme um das Boratom von nahezu 360° äußert.

2 Diskussion der Ergebnisse

Hinsichtlich der Bindungslängen zeigt sich, dass die Bor–Stickstoff-Bindungen Mehrfachbindungscharakter besitzen und die N2–N3-Bindung mit 1.2666(18) Å einer Doppelbindung entspricht.^[217] Die Bindungslängen innerhalb des Heterocyclus sind im Rahmen der Standardabweichung identisch mit jenen der literaturbekannten zweifach phenylsubstituierten Verbindung (B–N: 1.435(2), 1.437(2); N–N: 1.385(2), 1.392(2); N=N: 1.270(2)), welche von der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* aus der Umsetzung eines Metallborylens mit Phenylazid erhalten werden konnte.^[262]

Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von **1** mit Ph^{Cl2}N₃ das Tetrazaborol **15** gebildet wird, deutet auf die Beteiligung eines *in situ* gebildeten Iminoborans hin, da Tetrazaborole üblicherweise aus der Reaktion eines Iminoborans mit einem Azid erhalten werden. Das Signal bei etwa $\delta = 25$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung deckt sich weiterhin mit den Ergebnissen von *Paetzold* und Mitarbeitern, welche 1984 erstmals Tetrazaborole durch die Reaktion eines Iminoborans mit einem Arylazid unter formaler [2+3] Cycloaddition erhalten konnten.^[255] Diese BN-Analoga der 1,2,3-Triazole weisen eine chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum von $\delta = 26$ –27 ppm auf und konnten nachfolgend von *Rademacher* und *Boese* erstmals kristallografisch untersucht werden.^[263]

Die Einführung eines zweiten *ortho*-Substituenten am Arylazid verhindert somit die Dimerisierung zweier Iminoborane, wie beispielhaft am 2,6-Dichlorphenylazid gezeigt. Neben dem chloresubstituierten Phenylazid konnten auch für Umsetzungen von **1** mit dem in den *ortho*-Positionen bromsubstituierten 4-Tolylazid (2,6-Dibrom-4-Methylphenyl (Tol^{Br2})) sowie Mesitylazid ähnliche Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert werden. In beiden Fällen wurde zudem erneut eine spontane Gasentwicklung nach Zugabe beobachtet, mit einer einhergehenden farblichen Veränderung der Reaktionslösung von tiefblau nach rot (Schema 2.11). Das Signal des Dihydrodiborens **1** verschwindet und es werden stattdessen neue Resonanzen bei $\delta = 13$, –3 ppm aufgefunden, welche innerhalb von drei Stunden bei RT einem Signal in tieferem Feld bei $\delta = 27$ ppm weichen.

Durch Abdampfen einer gesättigten Benzol- bzw. Hexanlösung bei RT gelingt es, geeignete farblose Kristalle zur Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie zu erhalten (Abbildung 2.19). Die rote Verbindung, welche für die Farbe der Reaktionslösung verantwortlich ist, konnte im Rahmen der Arbeit wiederum nicht charakterisiert werden. Die Ausbeuten liegen mit 42% (**16**) bzw. 72% (**17**) in einem ähnlichen Bereich wie der chloresubstituierte Vertreter **15**, welcher in 57% Ausbeute isoliert werden konnte.

Beim Vergleich der Daten der Einkristallstrukturanalysen von **16** und **17** werden abgesehen von den Torsionswinkeln der Ebenen durch die Arylsubstituenten zur Ebene des zentralen BN₄-Heterocyclus nahezu identische Werte für die restlichen Strukturparameter gefunden.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

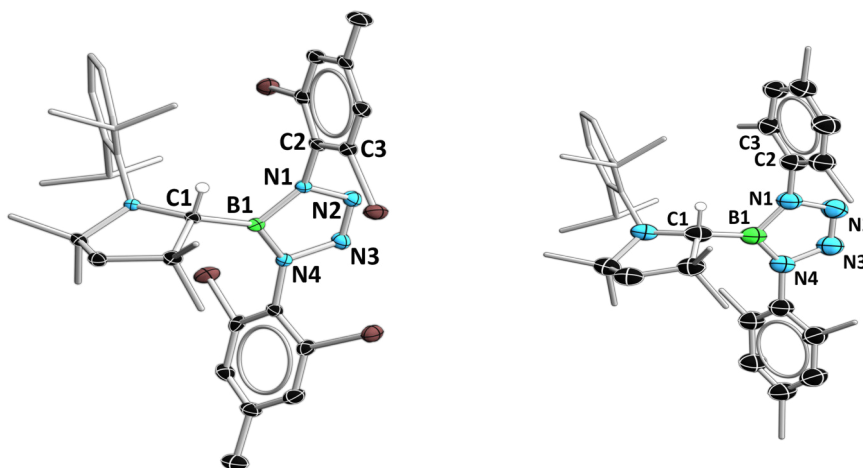


Abbildung 2.19: Molekülstruktur von **16** (links) und **17** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**16** / **17**): C1–B1 1.608(6) / 1.609(4), B1–N1 1.432(5) / 1.429(3), B1–N4 1.446(5) / 1.443(3), N1–N2 1.383(4) / 1.380(3), N1–C2 1.430(7) / 1.431(2), N2–N3 1.265(6) / 1.275(3), N3–N4 1.402(4) / 1.390(3); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360 / 360$, B1–N1–C2–C3 73.7(6) / 97.9(3).

Die Brom- und Chloratome üben einen –I-Effekt auf das aromatische System aus, der +I-Effekt der Methylgruppen erhöht hingegen die Elektronendichte im cyclischen System im Vergleich zum unsubstituierten C₆H₅-Ring. Anhand der Bindungslängen und -winkel von **15**–**17** lässt sich erkennen, dass der unterschiedliche elektronische Charakter der verwendeten Arylazide keinen Einfluss auf die Bindungsparameter hat. Somit scheint die Bildung von **15**–**17** eher sterisch und weniger elektronisch beeinflusst zu werden.

Verbindungen **15**–**17** wurden weiterhin auch mit quantenchemischen Methoden untersucht, wobei die Betrachtung der Grenzorbitale von **15** und **17** eine große Übereinstimmung zeigt. Das HOMO wird in beiden Fällen, ähnlich wie bei den Diazadiboretidinen, von den σ -Bindungen des ehemaligen Carbens zum Wasserstoff- bzw. Boratom und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms im Pyrrolidinring aufgebaut (Abbildung 2.20). Im Gegensatz dazu weist das LUMO keine signifikanten Beiträge in der unmittelbaren Peripherie des Boratoms auf. Stattdessen verteilt sich die Elektronendichte hier auf die beiden Arylsubstituenten am BN₄-Heterocyclus (Abbildung 2.20).

2 Diskussion der Ergebnisse

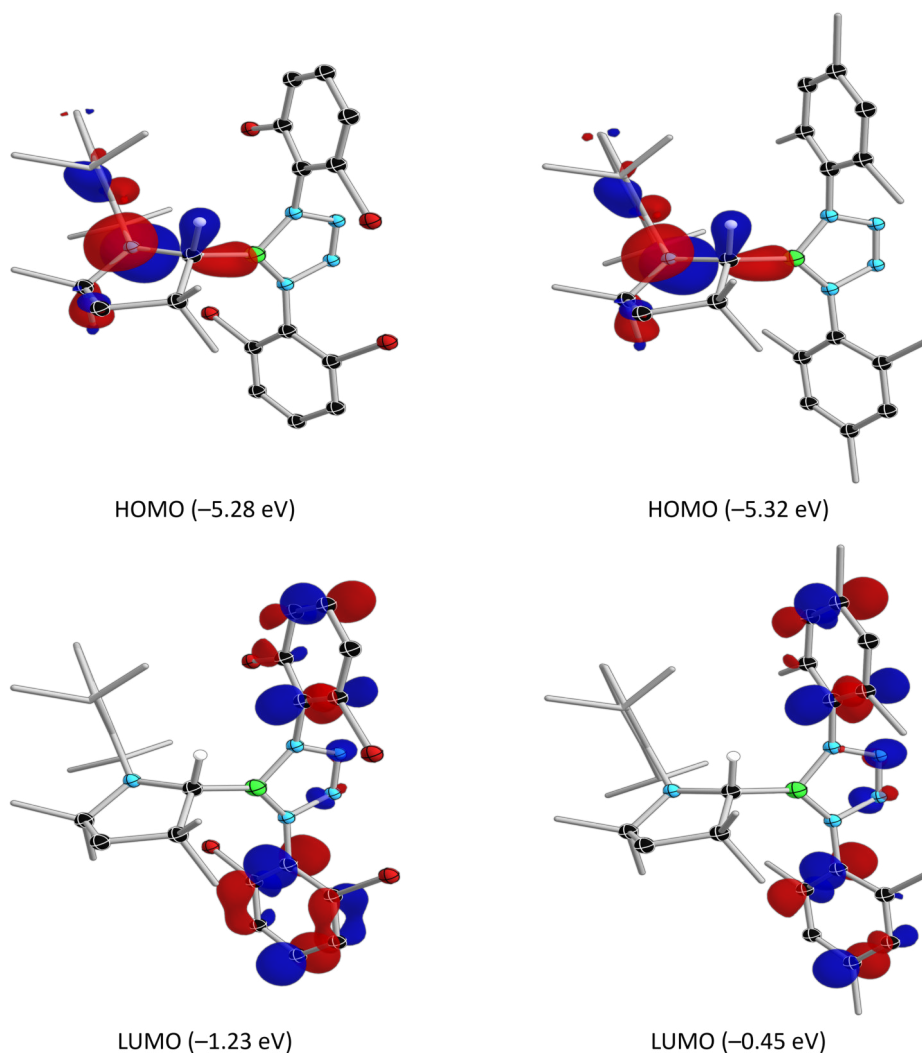
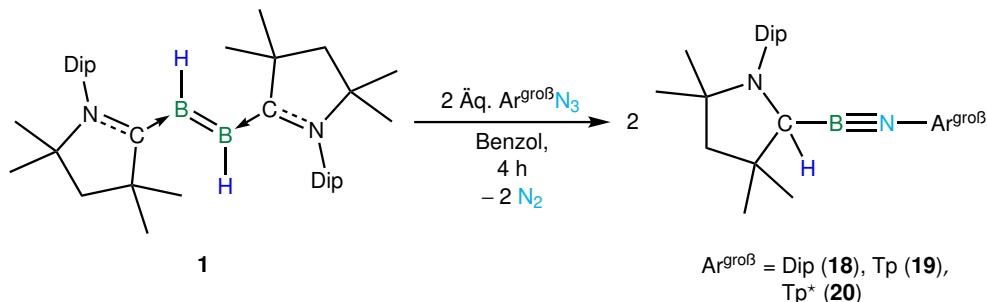


Abbildung 2.20: Grenzorbitale der Tetrazaborole **15** (links) und **17** (rechts) mit zugehörigen Energien.

Somit unterbindet die Erhöhung des sterischen Anspruchs der verwendeten Arylazide die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiboretidins. Allerdings reagiert das intermediär gebildete Iminoborboran mit einem weiteren Äquivalent des organischen Azids. Versuche mit einem Unterschuss des Azids zeigten im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung stets die Resonanzen des Tetrazaborols und des Dihydrodiborens **1**. Ein genauerer Blick auf die eingesetzten Alkylsubstituierten Arylazide verdeutlicht, dass eine *ortho*-Trifluormethylgruppe für die Isolierung eines B_2N_2 -Heterocyclus (**11**) sorgt. Zwei Alkylfunktionalitäten in direkter Nachbarschaft zum *ipso*-Kohlenstoffatom des Azids, wie beispielsweise im Mesitylazid, führen zur Bildung des Tetrazaborols **17**. Da dieser sterische Anspruch nicht zur Isolierung eines Iminoborborans ausreichend war, wurden nachfolgend noch größere Substituenten in den *ortho*-Positionen eingeführt.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Die Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit zwei Äquivalenten 2,6-Diisopropylphenylazid in Benzol bedingt erneut eine unmittelbaren Gasentwicklung und eine Farbänderung von blau nach rot (Schema 2.12). Das Signal von **1** im ^{11}B -NMR Spektrum verschwindet hierbei allmählich und es werden neue Resonanzen bei $\delta = 11.6$ und -12 ppm aufgefunden.



Schema 2.12: Darstellung der Iminoborane **18–20** durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) mit den entsprechenden Arylaziden.

Trotz der roten Reaktionslösung liefert Abdampfen bei RT farblose Kristalle, welche für die Einkristallstrukturanalyse und zur Aufklärung der Konnektivität von **18** im Festkörper geeignet waren (Abbildung 2.21). Eine Charakterisierung der roten Verbindung gelang im Rahmen der Arbeit nicht.

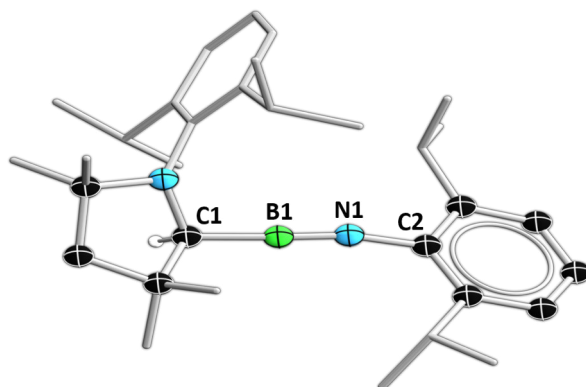


Abbildung 2.21: Molekülstruktur von **18** im Festkörper. Die Qualität der erhaltenen Daten erlaubt lediglich eine Diskussion der Konnektivität.

Obwohl die Qualität der erhaltenen Daten nicht für eine Diskussion der Bindungsparameter ausreichen, belegen diese jedoch eindeutig das Strukturmotiv eines Iminoborans. Demnach führt diese Umsetzung zu einer vollständigen Spaltung der B–B-Doppelbindung unter Koordination des Nitrenstickstoffatoms des Arylazids. Hiermit verbunden wird erneut die Wanderung des borgebundenen Wasserstoffatoms auf das Carbenkohlenstoffatom des cAAC-Liganden beobachtet, wodurch das Boratom letztendlich eine sp -Hybridisierung einnimmt.^[216] Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die experimentell beobachtete ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 11.6$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum in guter Übereinstimmung mit der berechneten chemischen Verschiebung von $\delta = 13.6$ ppm steht.

2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand dieser Erkenntnisse wird zudem belegt, dass bei ausreichend großen Substituenten am Arylazid eine Reaktion des Iminoborans mit einem weiteren Azidmolekül unterbunden werden kann. Es ist daher naheliegend, weitere Arylazide mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in *ortho*-Position zu untersuchen. So wurden die Terphenylazide mit zwei Arylsubstituenten in 2,6-Position bereits von der Gruppe um Jones erfolgreich für die Darstellung von einer Vielzahl an Hauptgruppenelement-Mehrfachbindungssystemen eingesetzt.^[262,264–267] 2,6-Diphenylphenylazid (TpN_3) oder 2,6-Dimesitylphenylazid (Tp^*N_3) führt bei Reaktion mit **1** zu einem ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei 2,6-Diisopropylphenylazid, so tritt nach Zugabe direkt eine Gasentwicklung ein, gefolgt von einem Farbumschlag hin zu rot und Entstehen einer neuen ^{11}B -NMR-Resonanz bei etwa $\delta = 11$ ppm. Kristallisation aus Benzol ermöglicht die Isolierung farbloser Kristalle in 60% (TpN_3 , **19**) bzw. 89% (Tp^*N_3 , **20**) Ausbeute, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Auch hier konnte die rote Spezies nicht identifiziert werden.

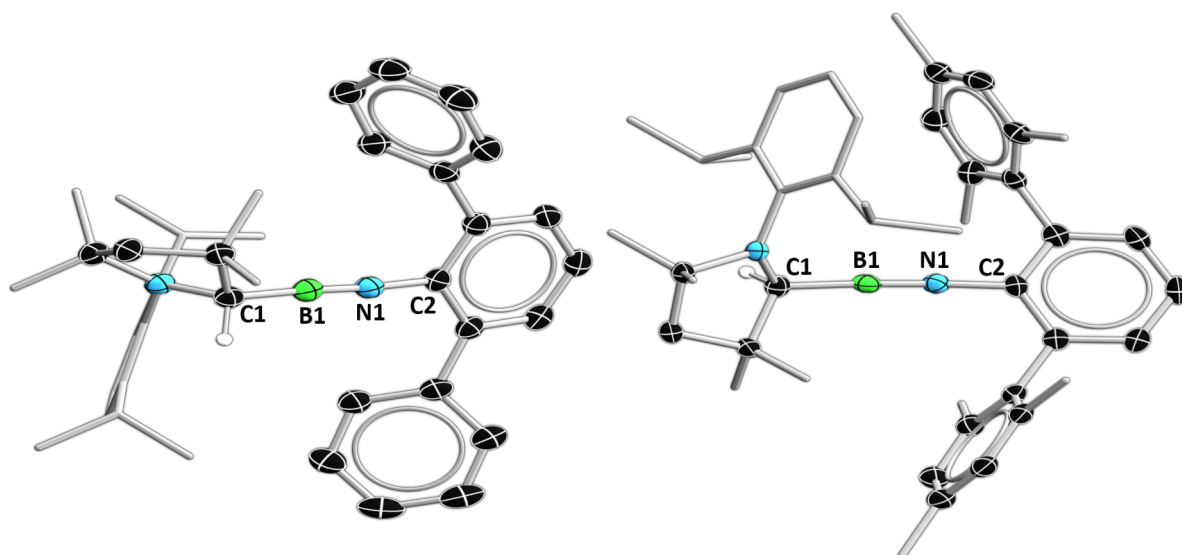


Abbildung 2.22: Molekülstrukturen von **19** (links) und **20** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**19** / **20**): C1–B1 1.5481(17) / 1.560(3), B1–N1 1.2293(17) / 1.237(3), N1–C2 1.3784(14) / 1.386(2); C1–B1–N1 176.78(13) / 176.1(2), B1–N1–C2 175.86(12) / 173.83(19).

Die Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von **19** und **20** (Abbildung 2.22) zeigen mit einer B–N-Bindungslänge von etwa 1.23 Å – 1.24 Å eindeutig eine B–N-Dreifachbindung, mit linear koordinierten Bor- und Stickstoffatomen an.^[251] Ferner kann anhand der nahezu linearen Anordnung der C–B–N–C-Atome mit Kohlenstoff-Bor-Stickstoff-Winkeln von etwa 174–177° auf eine sp -Hybridisierung der Bor- und Stickstoffatome geschlossen werden. Zur weiteren Charakterisierung von **19** und **20** wurde IR-Spektroskopie herangezogen, da sich hier charakteristische B–N-Schwingungsbanden im Bereich von etwa $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen lassen. Die für **19** und **20** detektierten B–N-Schwingungsbanden (Abbildung 2.23) stehen hierbei auch in guter Übereinstimmung mit bereits aus der Literatur bekannten Werten für derartige Verbindungen.^[251,268,269]

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

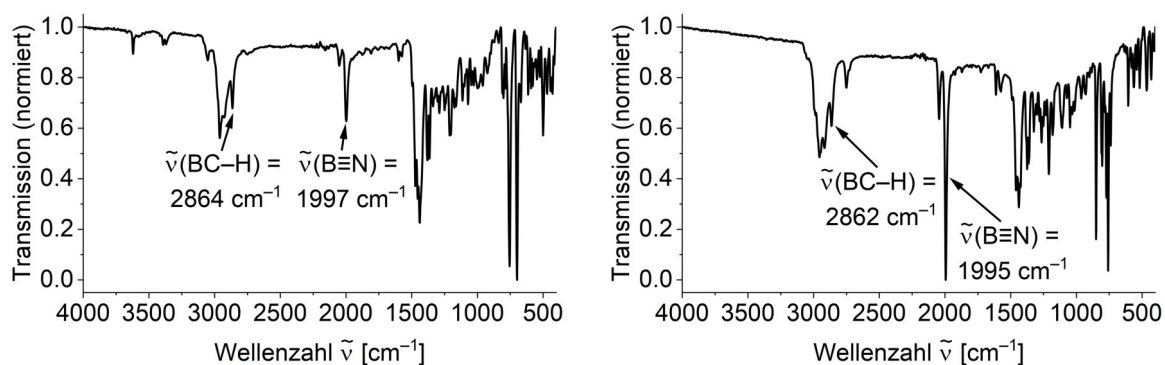


Abbildung 2.23: IR-Spektren von **19** (links) und **20** (rechts) im Festkörper.

Darüber hinaus tritt ein weiteres Signal bei etwa $\tilde{\nu} = 2860 \text{ cm}^{-1}$ auf, welches mittels quantenchemischer Berechnungen der C–H-Valenzschwingung des migrierten Wasserstoffatoms zugeordnet werden kann. Im Zuge der theoretischen Studien wurden ebenfalls die Grenzorbitale der Iminoborane untersucht (Abbildung 2.24).

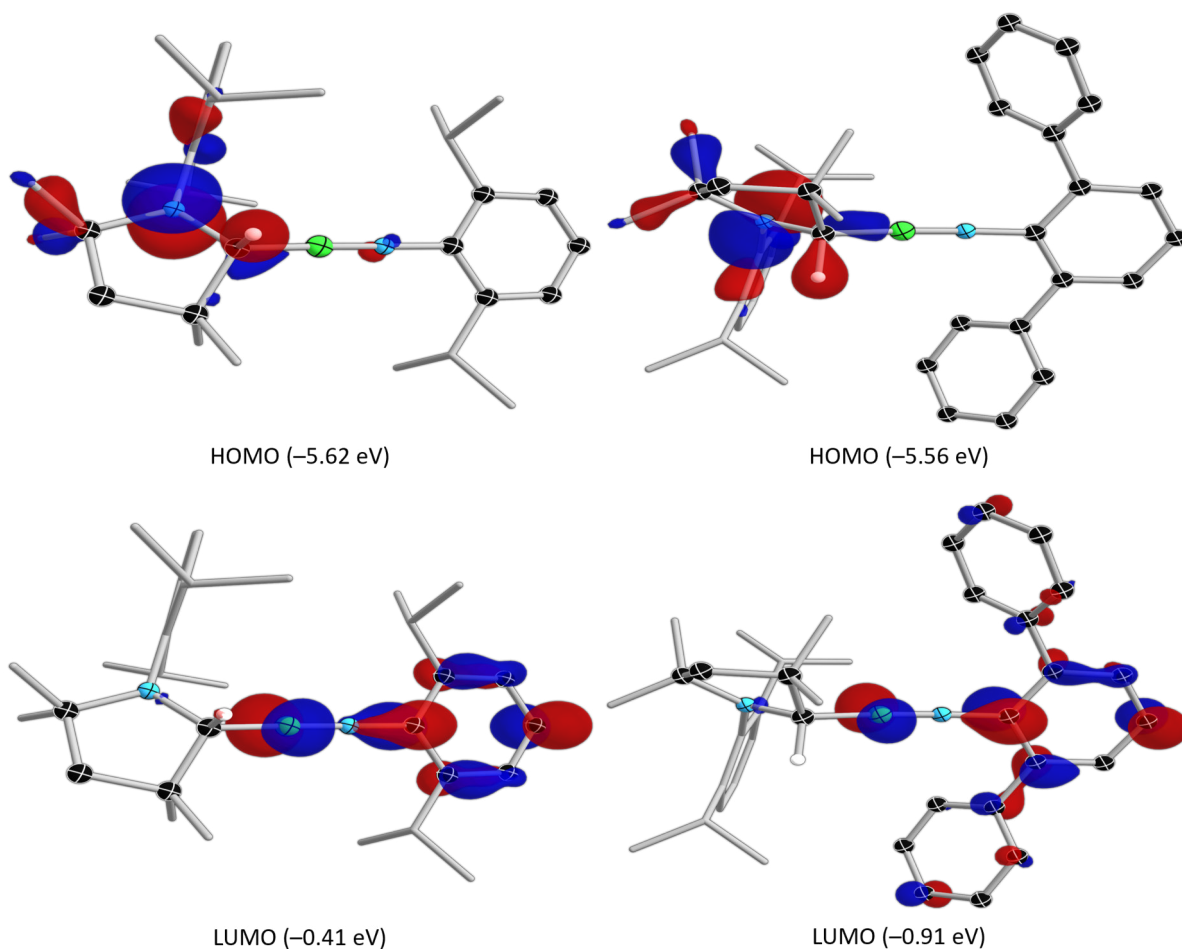


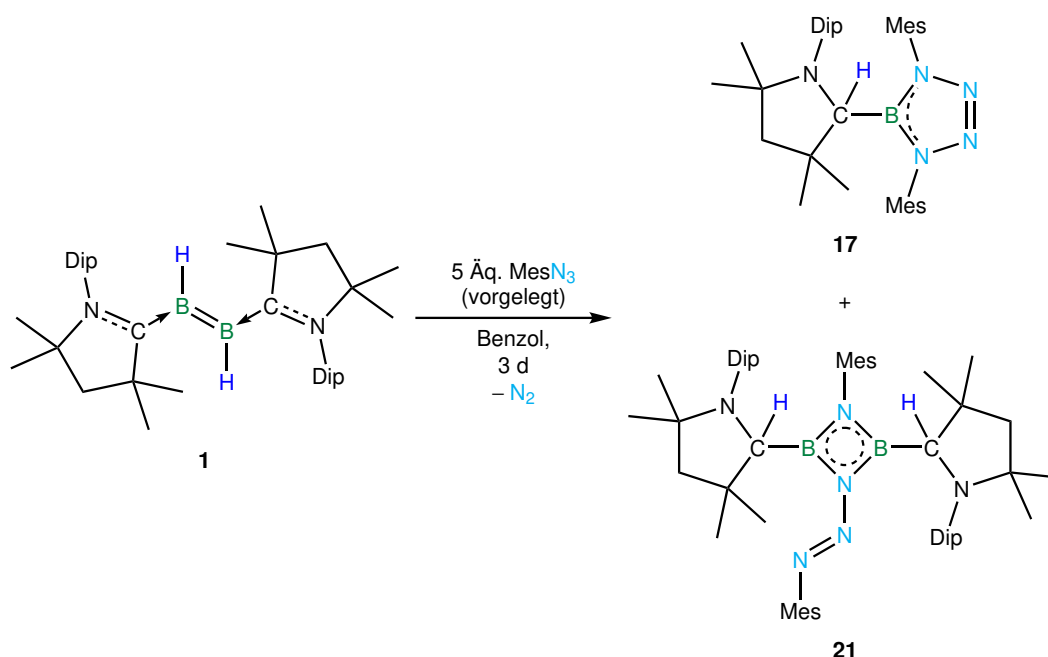
Abbildung 2.24: Grenzorbitale der Iminoborane **18** (links) und **19** (rechts) mit zugehörigen Energien.

2 Diskussion der Ergebnisse

Hierbei zeigen sich keine großen Unterschiede in Abhängigkeit der verwendeten *ortho*-Substituenten. Das HOMO ist weitestgehend auf dem ehemaligen Carben lokalisiert und besitzt Anteile an der Bindung zum Boratom. Das LUMO weist eine chinoide Struktur der stickstoffgebundenen Arylsubstituenten und π -antibindender Charakter bezüglich der B–N-Bindung auf.

Nachdem sich der sterische Anspruch des Arylazids als entscheidender Faktor zur Produktbildung herausgestellt hat, sollte die Frage nach den jeweils zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen beleuchtet werden.

Als besonders hilfreich erwiesen sich dabei zwei weitere isolierte, jedoch nicht vollständig charakterisierte Produkte aus weiteren Umsetzungen mit Aziden. Bei der Reaktion mit Mesitylazid konnte durch Vorlegen des Azids und anschließender Zugabe des Diborens zum Azid das Diazadiboretidin **21** erhalten und strukturell charakterisiert werden, bei welchem eine Azidfunktionalität noch intakt ist (Abbildung 2.25). Im ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Reaktionsmischung werden zwei Signale bei $\delta = 46$ und 28 ppm beobachtet, wobei der Resonanz bei $\delta = 28$ ppm das Tetrazaborol **17** und dem Signal bei $\delta = 46$ ppm Verbindung **21** zugeordnet werden können (Schema 2.13).



Schema 2.13: Darstellung des 1,3,2,4-Diazadiboretidins **21** durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) mit MesN₃.

Somit liefert diese Umsetzung einen möglichen Nachweis für ein plausibles Intermediat der vollständigen Spaltung der Bor–Bor-Bindung. Das Alleinstellungsmerkmal des 1,3,2,4-Diazadiboretidins **21** im Vergleich zu den anderen Heterocyclen **10** – **14** ist die intakte N₃-Einheit ohne vorherige Abspaltung von N₂.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

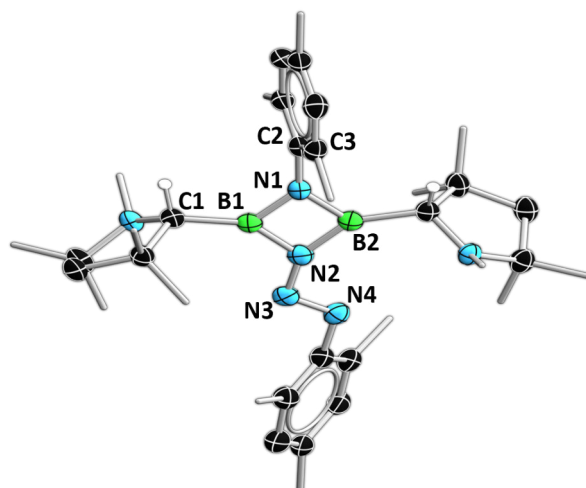
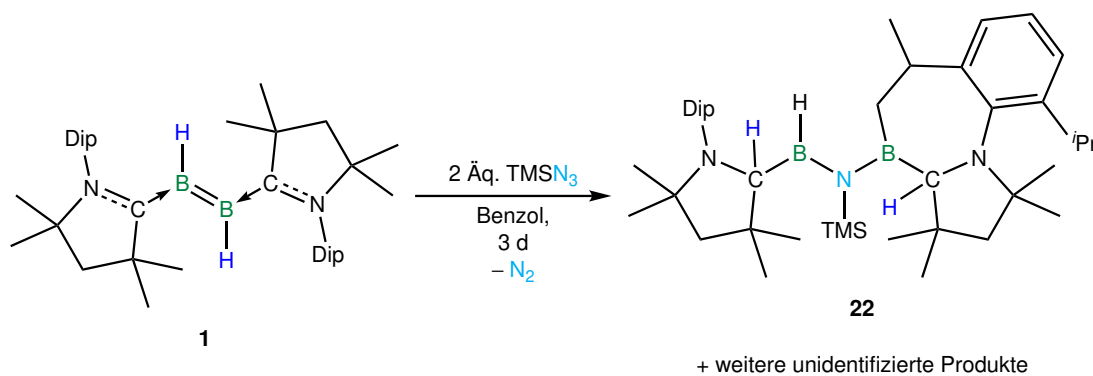


Abbildung 2.25: Molekülstruktur von **21** im Festkörper. Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.582(3), B1–N1 1.443(2), B1–N2 1.490(2), N1–C2 1.415(2), N1–B2 1.449(2), B2–N2 1.490(3), N2–N3 1.371(6), N3–N4 1.261(6); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360 / 360$, $\sum \angle(\text{N1}) \approx 360 / 360$, B1–N1–C2–C3 101.1(2).

Die Bindungsparameter von **21** deuten stark daraufhin, dass alle exocyclischen Bindungen als Einfachbindungen zu charakterisieren sind. Die B–N-Bindungen weisen hierbei mit 1.44–1.49 Å partiellen Mehrfachbindungscharakter auf und stehen in guter Übereinstimmung mit den 1,3,2,4-Diazadiboretidinen **10**–**14**.^[217,251] Einzig der Abstand zwischen N3 und N4 lässt mit 1.261(6) Å auf eine reine Doppelbindung schließen.

Weitere Indizien, die möglicherweise zur Aufklärung des Mechanismus beitragen, können aus der Festkörperstruktur von **22** (Abbildung 2.26) abgeleitet werden. **22** wurde hierbei im Rahmen der Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit Trimethylsilylazid (TMSN₃) isoliert (Schema 2.14). Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt eine Vielzahl unterschiedlicher Signale, weshalb eine vollständige Charakterisierung von **22** im Rahmen der Arbeit nicht möglich war.



Schema 2.14: Darstellung des C–H-Aktivierungsprodukts **22** durch Umsetzung von B₂(cAAC^{Me})₂H₂ (**1**) mit TMSN₃.

2 Diskussion der Ergebnisse

Durch Extraktion der Reaktionsmischung mit Pentan und anschließendem Abdampfen bei Raumtemperatur gelang es, **22** als eines der Produkte abzutrennen, welches vermutlich durch eine intramolekulare C–H-Bindungsaktivierung gebildet wird.

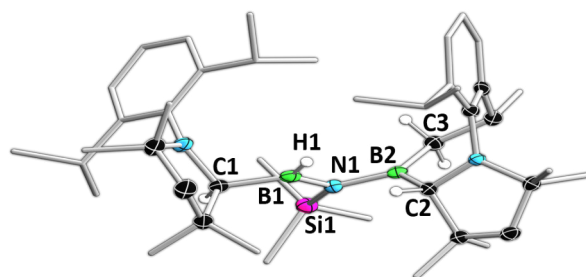
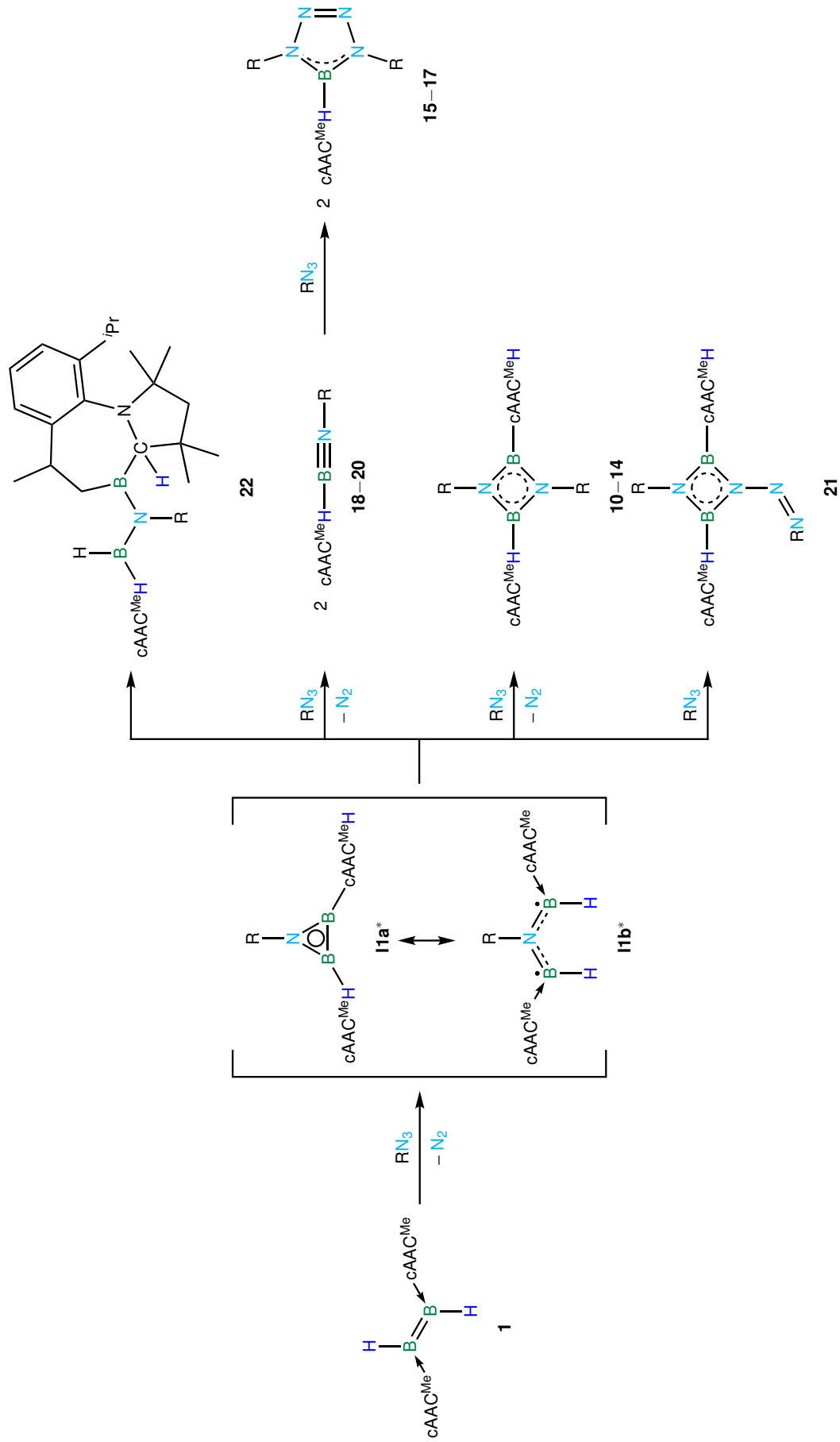


Abbildung 2.26: Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.595(3), B1–N1 1.427(3), N1–Si1 1.7834(18), N1–B2 1.476(3), B2–C2 1.594(3), B2–C3 1.590(3); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{B2}) \approx 360$.

Die Festkörperstruktur von **22** (Abbildung 2.26) zeigt hierbei zwei trigonal planare, sp^2 -hybridisierte Boratome, was an einer Winkelsumme um die Boratome von jeweils etwa 360° deutlich wird. Die B–N-, B–C- und N–Si-Bindungslängen deuten weitestgehend Einfachbindungscharakter an, wohingegen den B1–N1- und B1–N2-Bindungen signifikanter Mehrfachbindungscharakter beigegeben werden kann.^[217,251] Beide ehemaligen Carbenkohlenstoffatome tragen ein Wasserstoffatom als zusätzlichen Substituent, welcher vermutlich aus der Migration vom jeweils benachbarten Boratom stammt. Des Weiteren ist eine der C–H-Bindungen einer Methylgruppe des 2,6-Diisopropylphenylrest am Pyrrolidinring gespalten worden.

Basierend auf all diesen Befunden soll im Weiteren ein plausibler Reaktionsmechanismus postuliert werden (Schema 2.15). Wie bereits eingangs erwähnt, sind Azide in der Lage, durch thermische Belastung oder spontan unter Abspaltung von Distickstoff hochreaktive Nitrene freizusetzen.^[253–256] Die Bildung aller isolierter Spezies (**10**–**21**) bedarf stets mindestens einmal des Verlustes eines N_2 -Moleküls aus den organischen Aziden. Die Abspaltung von Distickstoff stellt vor diesem Hintergrund eine große Triebkraft der Reaktion dar und wird vermutlich durch das Dihydrodiboren **1** vermittelt. Dieser Umstand wird außerdem dadurch verdeutlicht, dass die reinen Azide nicht zur spontanen Stickstofffreisetzung neigen.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen



Schema 2.15: Postulierter Reaktionsverlauf zur Umsetzung des Dihydrodiborens $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) mit diversen Aziden unter Bildung von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen, Tetrazaborolen, Iminborolen und **22** mit R als generischem organischen Rest. * kurzlebige Intermediat

Im ersten Schritt der Reaktion kommt es wahrscheinlich aufgrund einer Wechselwirkung des Azids mit dem Diboren **1** zur Abspaltung von N₂. Diese α -Eliminierung setzt ein Nitren frei, welches in der Folge eine [2+1]-Cycloaddition mit der Doppelbindung des Diborens eingehen könnte und zum kurzlebigen Intermediat **I1** führen würde. Hierbei lassen sich für das Zwischenprodukt zwei gleichwertige mesomere Grenzstrukturen **I1a** und **I1b** formulieren. Bei **I1a**, einem Azadiboriren, bedingt die Anlagerung des Nitrens bereits eine Wanderung der borgebundenen Wasserstoffatome (Schema 2.15, Mitte), beim zweifachen Borylradikal **I1b** hingegen verbleiben diese noch borgebunden. Während das hypothetische Azadiboriren **I1a** durch das Stickstoffatom eine elektronische Stabilisierung erfährt, ist die Elektronendichte der beiden freien Elektronen des Borylradikals **I1b** vermutlich in die B–C_{Carben}-Bindung delokalisiert.

Experimentelle Hinweise auf diese möglichen Intermediate liefern die Verbindungen **22** und **21**, welche unmittelbar aus beiden mesomeren Grenzstrukturen von **I1** abgeleitet werden könnten. Hierbei wird **22** vermutlich durch C–H-Bindungsaktivierung einer Methylgruppe am Diisopropylrest des cAACs gebildet. Eine Ursache für die stark abweichende Reaktivität des silylsubstituierten Azids könnte der β -Effekt des Siliciums sein, welcher die Stabilisierung einer positiven Ladung in β -Stellung zum Silicium aufgrund von Hyperkonjugationseffekten beschreibt.^[270,271] Eine derartige Stabilisierung wurde in niedervalenten Hauptgruppenverbindungen bereits von *Stephan* und *Bertrand* am Beispiel eines Borylens beschrieben.^[129] Das beobachtete 1,3,2,4-Diazadiboretidin **21** könnte in der Folge durch die Insertion des γ -Stickstoffatoms eines Azidmoleküls in den NBB-Heterocyclus gebildet werden. Ebenso wäre eine Reaktion der radikalischen Spezies **I1b** mit dem entsprechenden Stickstoffatom unter Bildung von **21** möglich. Da sowohl das 1,3,2,4-Diazadiboretidin **21**, als auch **22** ausgehend von beiden postulierten mesomeren Grenzstrukturen des Intermediats gebildet werden können, sind weiterführende quantenchemische Berechnungen zur tatsächlichen Aufklärung des entscheidenden Intermediats notwendig, die jedoch im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Erfolgt die Reaktion der postulierten Intermediate **I1a** oder **I1b** mit einem weiteren Äquivalent des Arylazids unter erneuter Abspaltung von Distickstoff, so entstehen entweder die Iminoborane **18–20** oder die 1,3,2,4-Diazadiboretidine **10–14**, vermutlich in Abhängigkeit von den sterischen Effekten. Hierbei liefern räumlich anspruchsvolle Arylreste die monomeren Iminoborane **18–20**, wohingegen ein geringerer sterischer Anspruch der Azide bevorzugt zur Bildung von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen (**10–14**) führt.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Einsatz eines Arylazids mittleren sterischen Anspruchs könnte zwar die Bildung der Iminoborane induzieren, welche jedoch in einem nächsten Schritt in einer [2+3]-Cycloaddition sofort mit einem weiteren Äquivalent des Azids unter Cyclisierung und Entstehung der Tetrazaborole **15–17** reagieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Reaktion des Dihydrodiborens **1** mit diversen Aziden vielfältige cyclische und offenkettige Verbindungen mit Bor und Stickstoff als zentralen Atomen erhalten werden konnten. Eine Schlüsselrolle nehmen dabei, neben der Migration des borgebundenen Wasserstoffs, Nitrene und Iminoborane bzw. deren Folgeprodukt ein. Maßgeblich werden die Reaktionen vom sterischen Anspruch der eingesetzten Azide diktiert, wobei mit zunehmendem räumlichen Bedarf vor allem der *ortho*-Substituenten die resultierenden Struktur motive von den 1,3,2,4-Diazadiboretidinen über die Tetrazaborole hin zu den Iminoboranen variieren. Ferner konnte ein möglicher Reaktionsverlauf unter Berücksichtigung aller charakterisierten Verbindungen postuliert werden.

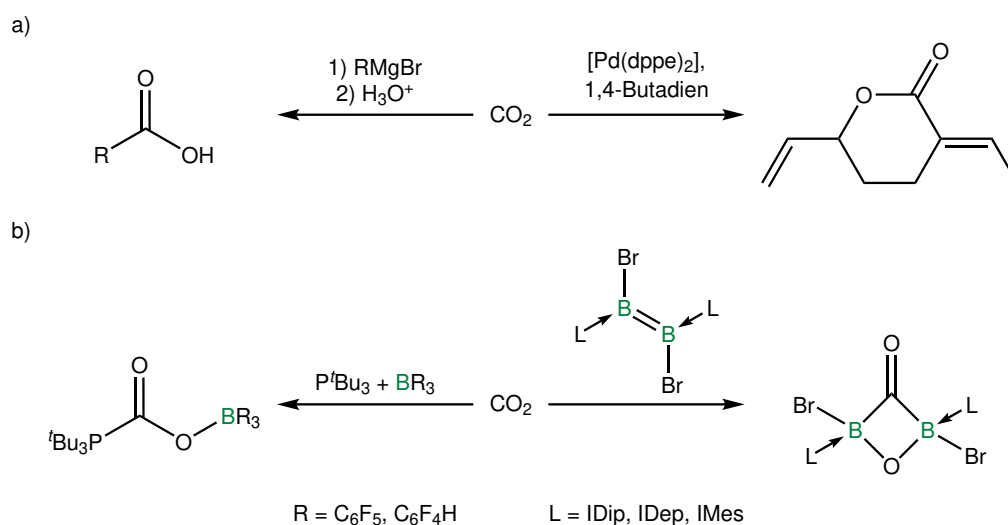
2.1.4 Reaktivität von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) gegenüber Kohlenstoffdioxid

Während in den Kapiteln über die Cycloadditionen des Dihydrodiborens **1** mit Acetylen und Aziden die reaktiven Spezies stets homonuklearer Natur waren, galt es im Rahmen dieser Arbeit, die Reaktivität der vorgestellten niedervalenten Borspezies gegenüber heteronuklearen Mehrfachbindungssystemen zu untersuchen. Den Mittelpunkt der Untersuchungen stellt hierbei ein kleines Molekül, das reaktionsträge Gas CO_2 dar, welches aufgrund der klimaschädlichen Eigenschaften im Sinne des anthropogenen Treibhauseffekts große Aufmerksamkeit erhält und dessen Fixierung daher von großem Interesse ist.^[272–274]

In der organischen Chemie erweist sich CO_2 beispielsweise als synthetisch wertvoller C_1 -Baustein, jedoch meist unter Zuhilfenahme von Metallen (Schema 2.16-a). Als prominentes Beispiel ist in diesem Kontext die Reaktion von Magnesiumorganen mit CO_2 zu nennen, welche ihrem Namensgeber *Victor Grignard* anteilig zum Nobelpreis für Chemie 1912 verhalf.^[275–277] Diese Umpolung am Kohlenstoffatom eines Halogenalkans ermöglichte seit ihrer Entdeckung und dem genaueren Studium durch *Schlenk* und Mitarbeiter den Zugang zu einer großen Bandbreite an neuen C–C-Knüpfungsreaktionen.^[278]

Unter Palladiumkatalyse gelingt ebenfalls die Einführung eines weiteren Kohlenstoffatoms bei der Umsetzung von Alkenen in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid (Schema 2.16-a).^[279,280] Vor wenigen Jahren gelang es so der Gruppe um *Nozaki* im Rahmen einer radikalischen Polymerisation, 33 mol % des eingesetzten CO_2 chemisch zu binden.^[281]

Generell gilt, dass relativ reaktive Spezies benötigt werden, um die starke C–O-Doppelbindung (Bindungsdissoziationsenergie von etwa 700 kJ mol^{-1}) im CO_2 -Molekül zu aktivieren.^[282] In diesem Kontext konnte durch Verwendung von frustrierten *Lewis*-Paaren (FLPs), Carbenen und niedervalenten Borverbindungen gezeigt werden, dass CO_2 auch in Abwesenheit von Katalysatoren chemisch gebunden werden kann (Schema 2.16-b).^[283–288]

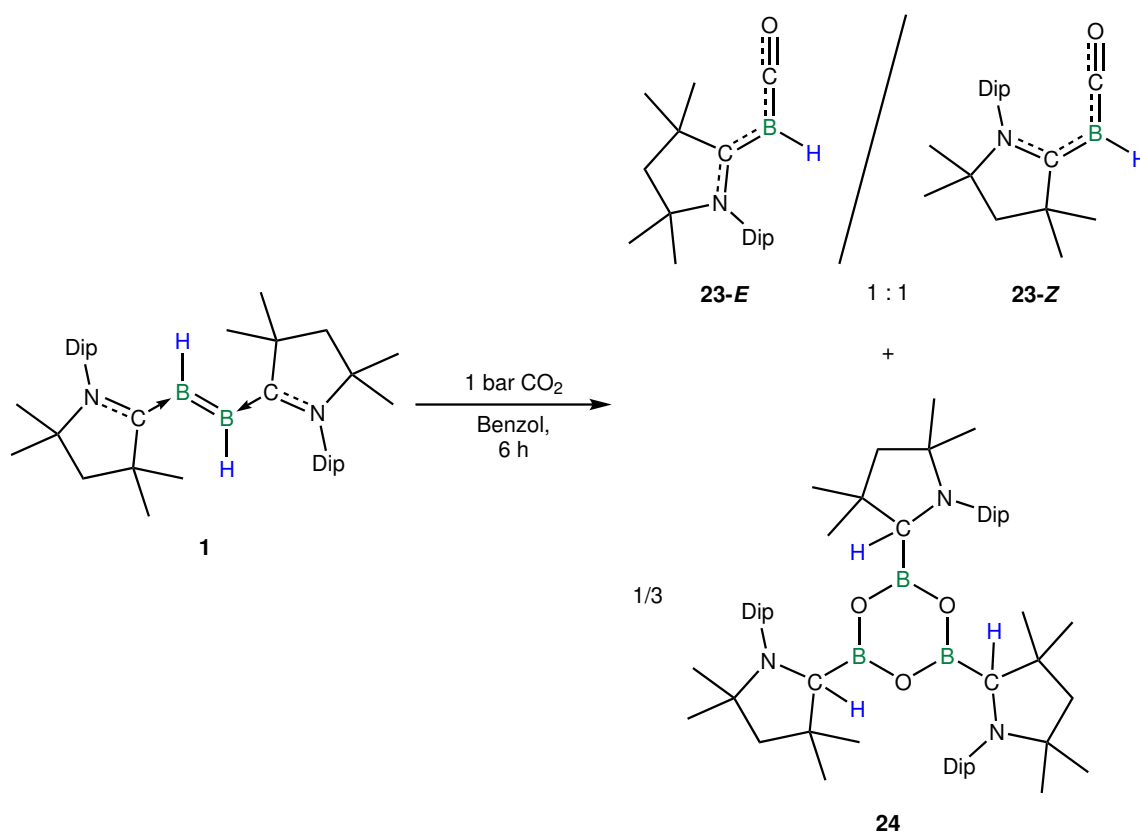


Schema 2.16: Ausgewählte Reaktionen von CO_2 mit metallorganischen und Hauptgruppenelementverbindungen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Schema 2.16-b zeigt, dass unter anderem NHC-stabilisierte Diborene in der Lage sind, CO_2 zu aktivieren. Die Verwendung von cAAC als stabilisierenden Liganden würde die elektronische Struktur der Diborene signifikant verändern, wobei der Einfluss auf die Reaktion bislang nicht tiefergehend untersucht wurde.

Lagern einer Benzollösung des Dihydrodiborens **1** unter einer Atmosphäre von CO_2 für mehrere Stunden führt zu einer graduellen Verfärbung der Lösung von blau über grün und braun nach orange (Schema 2.17). ^{11}B -NMR-Spektroskopie belegt, dass neben der Resonanz von **1** mehrere neue Signale bei etwa $\delta = 32$ ppm und -24 ppm auftauchen. Das breite Signal bei $\delta = 32$ ppm deutet auf eine Verbindung hin, bei welcher das Boratom an einen elektronegativen Substituenten der Gruppe 5 oder 6 gebunden ist.^[289] Die vier Resonanzen bei etwa $\delta = -24$ ppm fallen durch Protonenentkopplung im ^{11}B -NMR-Spektrum zu zwei Singulets bei $\delta = -23.9$ und -24.5 ppm zusammen. Diese Dubletts der beiden Signale legen die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um zwei chemisch ähnliche Verbindungen mit je einem gebundenen Wasserstoffatom am Boratom handelt.



Schema 2.17: Darstellung der beiden Isomere von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23-E**, **23-Z**) und $[\text{BO}(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})]_3$ (**24**) durch Umsetzung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) mit CO_2 .

Beim Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT können zwei unterschiedliche Arten von Kristallen mit ähnlichem Löslichkeitsverhalten isoliert werden. Es werden orange sowie farblose Einkristalle gebildet, welche separat einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen werden konnten.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Die orangefarbenen Kristalle erweisen sich als ein Borylen, welches neben dem kovalent gebundenen Wasserstoff ein cAAC- und ein CO-Molekül als weitere Bindungspartner besitzt (Abbildung 2.27). Der partielle Mehrfachbindungscharakter der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der *Lewis*-Basen und dem Boratom bedingt eine gehinderte Rotation entlang der C1–B1-Bindung, welche in zwei möglichen Rotationsisomeren resultiert. Diesen kann quantenchemischen Rechnungen zufolge eine zu erwartende ^{11}B -NMR-Verschiebung von $\delta = -23.9$ und -24.7 ppm zugeordnet werden. Das *E*-Rotamer **23-E** ist in der Festkörperstruktur abgebildet ($\delta = -24.5$ ppm), das andere Isomer liegt vor, wenn der Diisopropylphenylsubstituent durch Rotation auf der Seite des CO-Fragments und *anti* zum Wasserstoffatom steht. Da alle beobachteten Resonanzen im Bereich von $\delta = -24$ ppm eine ähnliche Intensität aufweisen, liegen beide Isomere in einem Verhältnis von 1 : 1 vor. Das selbe Bild zeigt sich auch im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen, hier können für beide Isomere weitestgehend getrennte Signalsätze beobachtet werden, die eine individuelle Zuordnung ermöglichen.

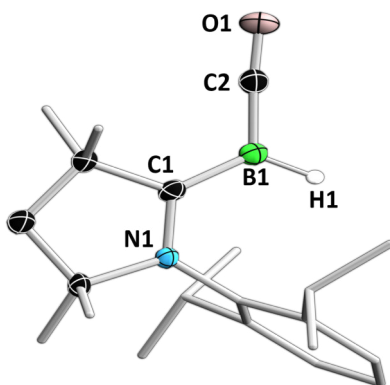


Abbildung 2.27: Molekülstruktur von **23-E** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.3441(17), C1–B1 1.498(2), B1–C2 1.446(2), C2–O1 1.1656(18); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, B1–C2–O1 175.79(15), N1–C1–B1–C2 179.59(13).

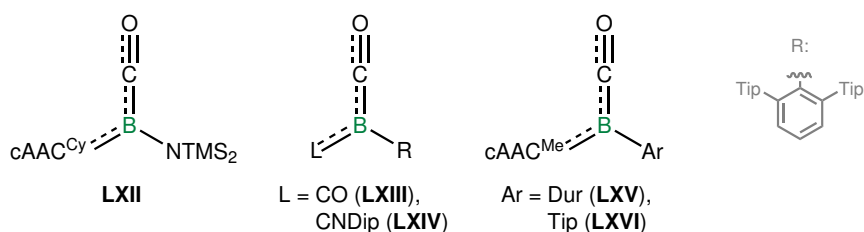
Ein Blick auf die Bindungsparameter von **23-E** offenbart eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronendichte über den Carbenliganden und die CO-Boryleneinheit. Alle Bindungslängen entlang des NCBCO-Fragments weisen partiellen Mehrfachbindungscharakter auf: Während die C2–O1-Bindung mit etwa 1.17 \AA zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung einzuordnen ist, liegen die anderen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Borbindungen zwischen den entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen.^[217,290] Gegenüber der Ausgangsverbindung $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ ist besonders bei der Bindungslänge des Carbenliganden zum Boratom ein Unterschied auszumachen. So zeigt das Dihydrodiboren einen C–B-Abstand von 1.5415(18) \AA , welcher somit in **23-E** um etwa 5 pm verkürzt ist (C1–B1 = 1.498(2) \AA), was einen ausgeprägteren Doppelbindungscharakter in Verbindung **23-E** andeutet. Die B1–C2-Bindung zum CO-Liganden ist sogar um weitere etwa 5 pm kürzer (C2–B1 = 1.446(2) \AA).

2 Diskussion der Ergebnisse

Als weiterer eindeutiger Hinweis auf die Delokalisation kann in Kombination mit den Mehrfachbindungen der N1–C1–B1–C2-Torsionswinkel von **23-E** nahe 180° vom Carben bis in die Carbonylfunktion gewertet werden. Nur aufgrund dieser coplanaren Anordnung der beiden Molekülhälften ist eine Wechselwirkung beider Fragmente über das Boratom hinweg möglich. Das Boratom B1 liegt hierbei sp^2 -hybridisiert vor und der B1–C2–O1-Winkel von $175.79(15)^\circ$ deutet klar auf eine sp -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C2 hin. Für das entsprechende Z-Isomer **23-Z** können ähnliche Strukturparameter und eine analoge Reaktivität erwartet werden, weshalb die *Lewis*-Schreibweise des *E*-Isomers im Weiteren stets stellvertretend für beide Isomere abgebildet und als Verbindung **23** bezeichnet wird.

Da es sich bei dem cAAC- und CO-Substituenten um zwei *Lewis*-Basen neben einem kovalenten Substituenten am Boratom handelt, kann **23** in die Substanzklasse der *Lewis*-basenstabilisierten Borylene eingeordnet werden, aufgrund der B–H-Einheit als Stammorylen. Borylene sind niedervalente Borverbindungen der Oxidationsstufe +I und zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus.^[291] Unter elektronischen Gesichtspunkten handelt es sich in seiner *Lewis*-basenfreien Form um ein Boratom mit einem kovalenten Substituenten und einem freien Elektronenpaar an einem elektropositiven Element. Daraus resultieren zwei vakante p-Orbitale neben einem zweifach besetzten Orbital am Boratom, welche ohne ausreichende Stabilisierung die hohe Reaktivität dieser Teilchen erklärt und so die Isolierung eines freien Borylens bislang nicht möglich machen.

In der Vergangenheit konnte bereits mehrfach gezeigt werden, dass Borylene zu C–H-Bindungsaktivierung neigen, sofern sie nicht entsprechend stabilisiert werden.^[114,115,133,292] Für Verbindung **23** erfolgt die Stabilisierung durch die beiden Lewisbasen cAAC und CO. Beide Basen zeichnen sich neben ihrer ausgeprägten σ -Donorfähigkeit auch durch gute π -Akzeptoreigenschaften aus, was eine Delokalisation der Elektronendichte am Boratom ermöglicht und oft zur Ausbildung partieller Mehrfachbindungen führt. In der Literatur konnten durch die Gruppen um *Bertrand* (**LXII**) und *Braunschweig* (**LXIII**, **LXIV**, **LXV** und **LXVI**) bislang mehrere aryl- und aminylsubstituierte Borylene mit CO als stabilisierende *Lewis*-Base beschrieben werden, **23** stellt jedoch das erste CO-stabilisierte Stammorylen dar (Schema 2.18).^[126,129,131,132]



Schema 2.18: Literaturbekannte Borylene mit mindestens einem CO-Substituenten als stabilisierende *Lewis*-Base.^[126,129,131,132]

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Wie bereits erwähnt konnten aus der Reaktionslösung auch farblose Kristalle erhalten werden. Diese stammen von dem in Abbildung 2.28 gezeigten Boroxin, einem B_3O_3 -Sechsring mit alternierenden Bor- und Sauerstoffatomen. An den Boratomen sind nach wie vor die cAAC-Substituenten gebunden, wobei es im Verlauf der Reaktion jedoch zur Wanderung des borgebundenen Wasserstoffatoms auf den Carbenliganden kommt, welcher nun als Alkylsubstituent betrachtet werden kann. Das Boroxin **24** liefert im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Signal bei etwa $\delta = 32$ ppm.

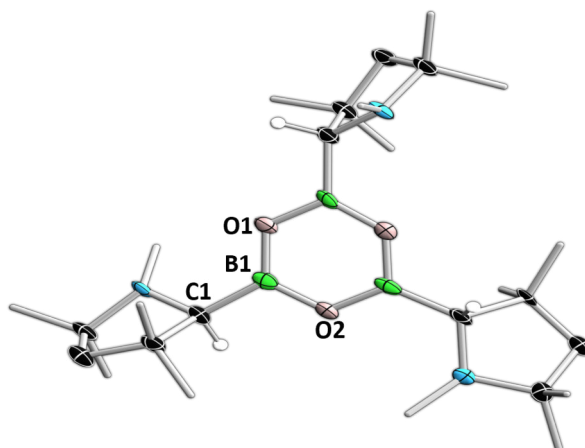
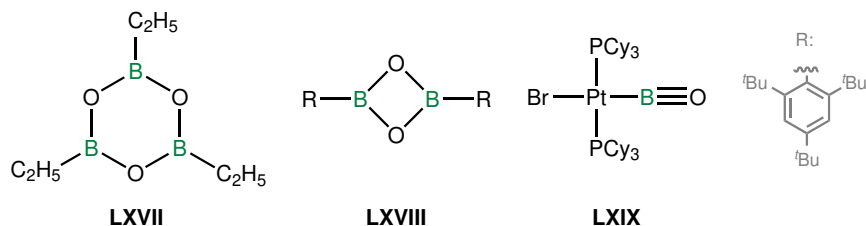


Abbildung 2.28: Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.575(5), B1–O1 1.374(4), B1–O2 1.377(4); $\sum \angle(B1) \approx 360$.

Das Oxoboran **24** stellt somit einen weiteren Vertreter literaturbekannter Verbindungen wie Verbindung **LXVII** (Schema 2.19) der allgemeinen Strukturformel $(RBO)_3$ dar.^[293,294] Die Substanzklasse der Boroxine ist seit den 1930er Jahren bekannt und galt lange, besonders im Rahmen der Synthese einer Bor–Sauerstoff-Dreifachbindung, als vielversprechende Ausgangsverbindung. Entgegen den Erwartungen konnten jedoch nur in der Gasphase und in Edelgasmatrices Hinweise für die Existenz einer solchen BO-Spezies ausgehend von einem Boroxin erhalten werden.^[295,296] Erste Versuche zur Darstellung einer definierten BO-Einheit gelangen den Gruppen um *West* 1985 (**LXVIII**) und *Cowley* 2005.^[297,298] Die tatsächliche Isolierung einer B–O-Dreifachbindung (**LXIX**) wurde 2010 von der Gruppe um *Braunschweig* durch Stabilisierung eines BO-Liganden in der Ligandensphäre eines späten Übergangsmetalls realisiert.^[299,300] Je nach sterischem Anspruch des kovalent gebundenen Substituenten am Boratom erfolgt bereits bei tiefen Temperaturen eine Oligomerisierung zu di- oder trimeren Strukturen (Schema 2.19).

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.19: Literaturbekannte Oligomere eines Oxoborans (von links nach rechts): Trimer,^[293] Dimer,^[297] Monomer.^[299]

Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit von **23** und **24** gelingt eine Trennung beider Verbindungen durch Flüssigextraktion nicht. Mittels Sublimation kann das Borylen (*cAAC*^{Me})BHCO jedoch aus der Reaktionsmischung entfernt und so **24** in einer Ausbeute von 99% aus dem Rückstand der Sublimation isoliert werden. Das Borylen kann mittels Wasserkühlung aus der Gasphase resublimiert und in 78% Ausbeute isoliert werden. Beide Ausbeuten sind auf die halbe im Edukt enthaltene Menge Bor bezogen, da die Strukturen des Boroxins und des CO-Borylens **23** darauf schließen lassen, dass die Reaktion in einer 1:1 Stöchiometrie zwischen einem Diborenmolekül und einem Molekül CO₂ abläuft. Der B₃O₃-Sechsring stammt hierbei aus der Trimerisierung mehrerer RBO-Fragmente zur Stabilisierung des freigesetzten Oxoborans.

Die Bindungssituation des CO-Borylens **23** wurde nachfolgend genauer untersucht, wobei zunächst ein Blick auf weitere experimentelle Daten von **23** gerichtet werden soll. Die orange Farbe von **23** äußert sich in einer breiten Absorption bei $\lambda_{max} = 363$ nm in dessen UV-Vis-Spektrum (Abbildung 2.29, links). TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass es sich hierbei hauptsächlich um einen HOMO-LUMO-Übergang handelt, wobei das berechnete Absorptionsmaximum bei $\lambda_{calc} = 325$ nm eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt. **23** wurde zudem durch IR-Spektroskopie untersucht, hierbei eignet sich besonders der Carbonylsubstituent als ausgezeichnete Sonde (Abbildung 2.29, rechts).

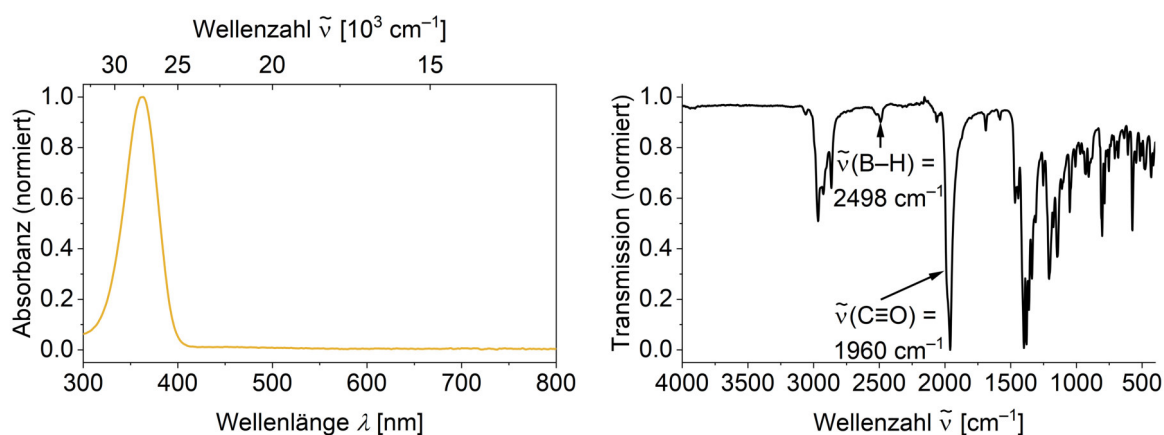


Abbildung 2.29: UV-Vis-Spektrum von **23** in THF (links) und IR-Spektrum von **23** im Festkörper (rechts).

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Das IR-Spektrum von **23** zeigt neben der B–H-Streckschwingungsbande bei etwa $\tilde{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ die charakteristische C–O-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1960 \text{ cm}^{-1}$, welche gegenüber freiem CO ($\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$) zu kleineren Wellenzahlen verschoben auftritt.^[290] Die CO-Bindung ist in **23** somit im Vergleich zu freiem CO geschwächt, liegt jedoch oberhalb einer charakteristischen Bande für Ketone ($\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$).^[301] Demnach ermöglicht das IR-Spektrum eine Klassifizierung der CO-Bindung als Doppelbindung mit Dreifachbindungscharakter, in Übereinstimmung mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse.

Dieser Mehrfachbindungscharakter, gepaart mit einer ausgeprägten Delokalisation der π -Elektronendichte wird auch bei genauerer Betrachtung der Grenzorbitale von **23** deutlich (Abbildung 2.30).

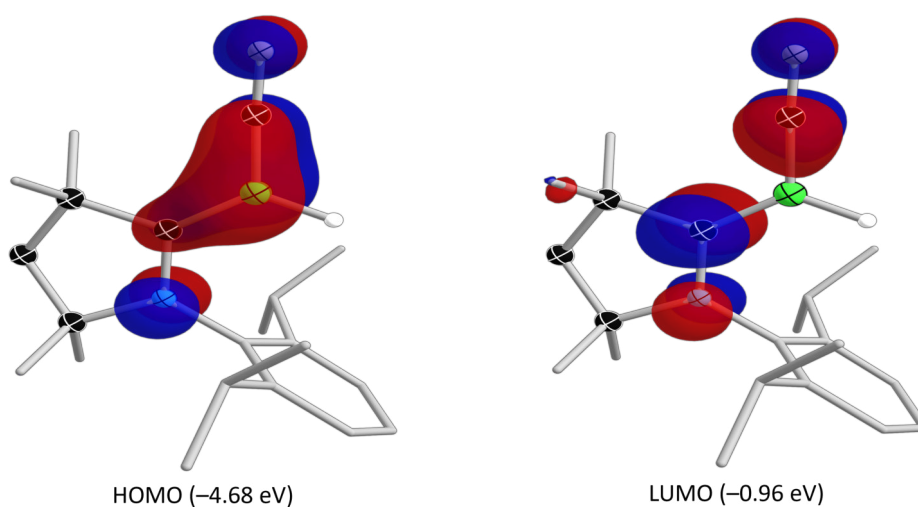
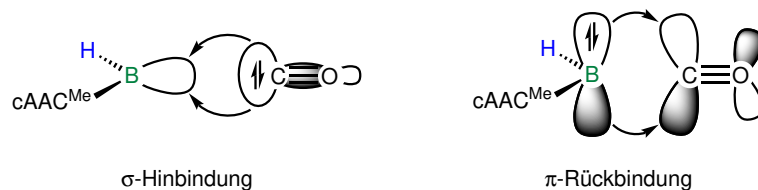


Abbildung 2.30: Grenzorbitale des Borylens **23** mit zugehörigen Energien.

Besonders aus dem HOMO von (cAAC^{Me})BHCO **23** ist die Delokalisation der Elektronendichte vom Carbenkohlenstoffatom über das Boratom bis zum Carbonylkohlenstoffatom ersichtlich. Zudem weist das HOMO eine Knotenebene entlang der C–O-Bindung auf, was die Aufweitung der CO-Bindung gegenüber freiem Kohlenstoffmonoxid erklärt. Das LUMO ist aufgrund mehrerer Knotenebenen im Wesentlichen durch einen π -antibindenden Charakter der Mehrfachbindungen geprägt. Die Orbitalkoeffizienten sind hierbei auf den benachbarten Atomen des zentralen Boratoms sowie deren Bindungspartner lokalisiert. Bei ausschließlicher Berücksichtigung der Bindungssituation zwischen dem Boratom und dem Carbonylsubstituenten lassen sich Analogien zu Übergangsmetallcarbonylkomplexen ziehen. Die Bindung des Boratoms zum CO-Substituenten kann durch eine Kombination aus σ -Hin- und π -Rückbindung im Rahmen des synergistischen Bindungsmodells beschrieben werden (Schema 2.20). Beide Komponenten tragen so zur Stärkung der B–C-Bindung bei. Da die Rückbindung vom Boratom zum Kohlenstoffatom in ein π^* -Orbital des Kohlenstoffmonoxids erfolgt, findet gleichzeitig eine Aufweitung der C–O-Bindung statt.

2 Diskussion der Ergebnisse



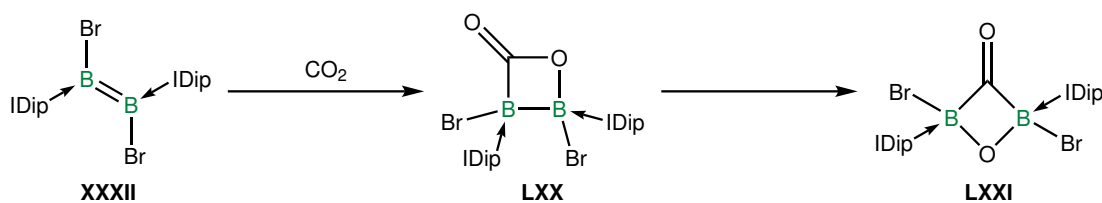
Schema 2.20: Synergistisches Bindungsmodell zur Beschreibung der Bindungssituation zwischen dem Borylenfragment in **23** und Kohlenstoffmonoxid in Anlehnung an die Literatur.^[302]

Die Delokalisation wird auch durch die berechneten Bindungsordnungen verdeutlicht (Tabelle 2.4): NBO- und MBO-Daten belegen den Mehrfachbindungscharakter der relevanten Bindungen.

Tabelle 2.4: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.3441(17)	1.365	1.37	1.23
C1–B1	1.498(2)	1.496	1.59	1.42
B1–C2	1.446(2)	1.465	1.41	1.39
C2–O1	1.1656(18)	1.160	2.59	2.24

Weiterführende theoretische Studien haben sich mit dem Reaktionsmechanismus der Bildung von **23** und **24** auseinandergesetzt. Aufgrund der vollständigen Spaltung der Bor–Bor-Bindung und einer C–O-Bindung des CO₂-Moleküls, bietet sich eine Kombination aus [2+2]-Cycloaddition und [2+2]-Cycloreversion an. Unterstützung dieser Vermutung wird durch die bekannte Reaktivität des Dibromdiborens **XXXII** mit CO₂, welche als wichtige Zwischenstufe das Lacton **LXX** durchläuft, unterstützt und letztendlich zur Bildung des 2,4-Diboraoxetan-3-ons **LXXI** führt (Schema 2.21).^[195]



Schema 2.21: Literaturbekannte Umsetzung des Diborens **XXXII** mit CO₂.^[195]

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

Zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus wurde ein semiempirischer DFT-Ansatz gewählt, welcher ein ONIOM-Schema nutzt, das aus zwei Lagen besteht. Die Methylgruppen sowie die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbene wurden auf einem niedrigen theoretischen Niveau (PM6) beschrieben und der Rest auf einem M06-2X/6-311+G(d)-Niveau. Als Nachweis für die Eignung dieser Vorgehensweise wurde der S-Wert herangezogen, welcher mit -0.111 nahe Null liegt. In Abbildung 2.31 ist der Verlauf der freien Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate der Umsetzung von $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ **1** mit CO_2 abgebildet.

Demnach ist der erste Schritt eine [2+2]-Cycloaddition, welche über eine Aktivierungsbarriere von etwa 10 kcal mol^{-1} zum Intermediat **I1** führt. Dieses entspricht strukturell dem Diboralacton aus Schema 2.21, kann jedoch weder isoliert, noch spektroskopisch bei einer vergleichbaren chemischen Verschiebung von etwa $\delta = 0$ und -10 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden.^[195] Im Anschluss erfolgt eine Ringöffnung des entstandenen Vierrings unter [2+2]-Cycloreversion zum Borylen **23** sowie dem Oxoboran **I2**. Letzteres unterliegt in den darauffolgenden Schritten zunächst einer Wasserstoffmigration vom Boratom zum Carbenliganden (**I3**) und anschließend einer Dimerisierung und Trimerisierung. Die Wanderung des Wasserstoffatoms liefert eine Stabilisierung von **I2** um etwa 25 kcal mol^{-1} . Die Oligomerisierungsreaktionen von **I3** über das 1,3-Dioxa-2,4-diboretan **I4** hin zum Boroxin **24** verlaufen jeweils exergon mit Barrieren von etwa 10 kcal mol^{-1} . Insgesamt verläuft die Reaktion mit $80.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ exergon.

2 Diskussion der Ergebnisse

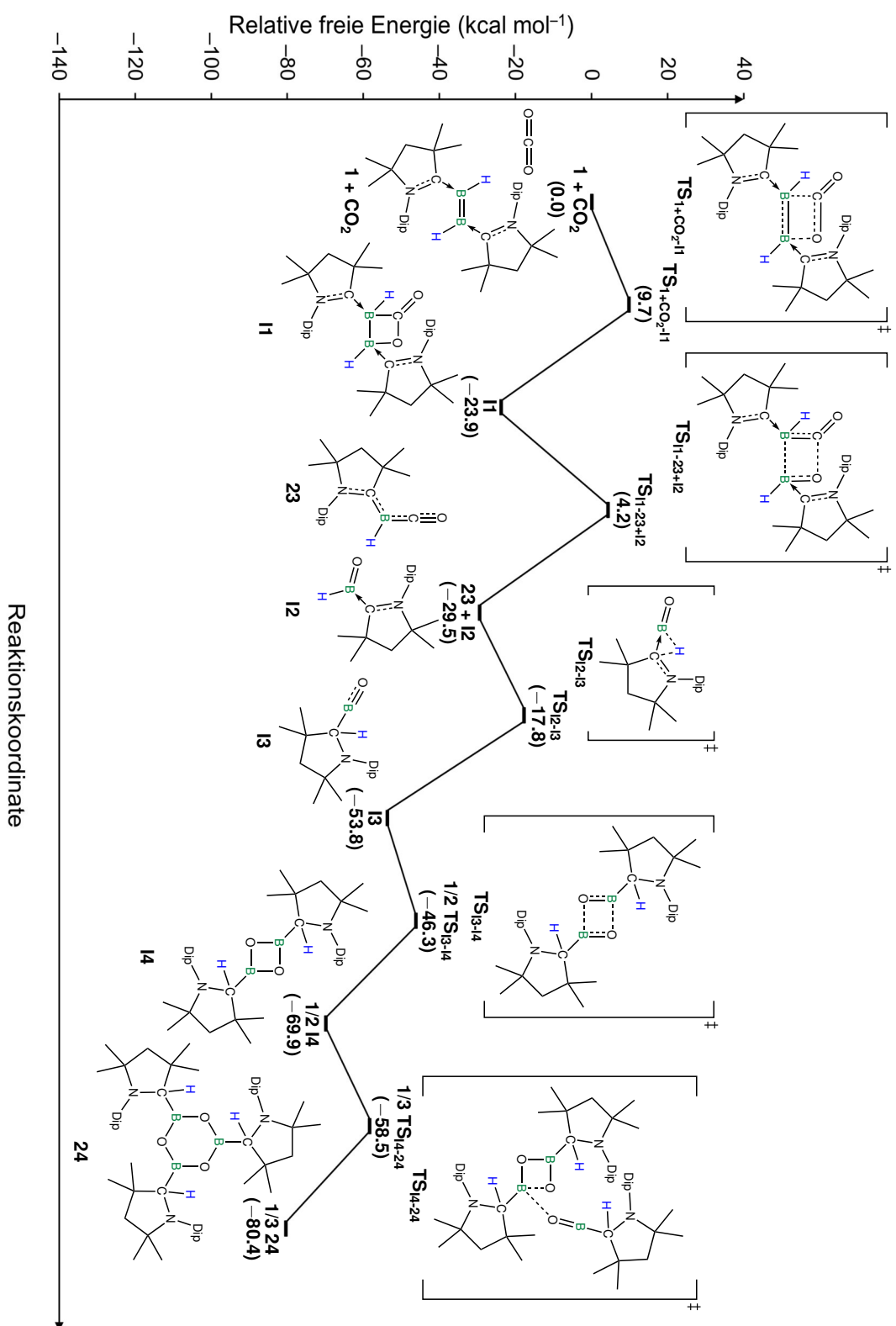


Abbildung 2.31: Energetisches Profil der freien Energie zur Bildung von **23** und **24** aus $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) und Kohlenstoffdioxid in kcal mol⁻¹. Die Berechnungen wurden auf ONIOM(M06-2X/6-311+G(d):PM6)-Niveau erstellt.

2.1 Darstellung und Reaktivitäten von Dihydrodiborenen

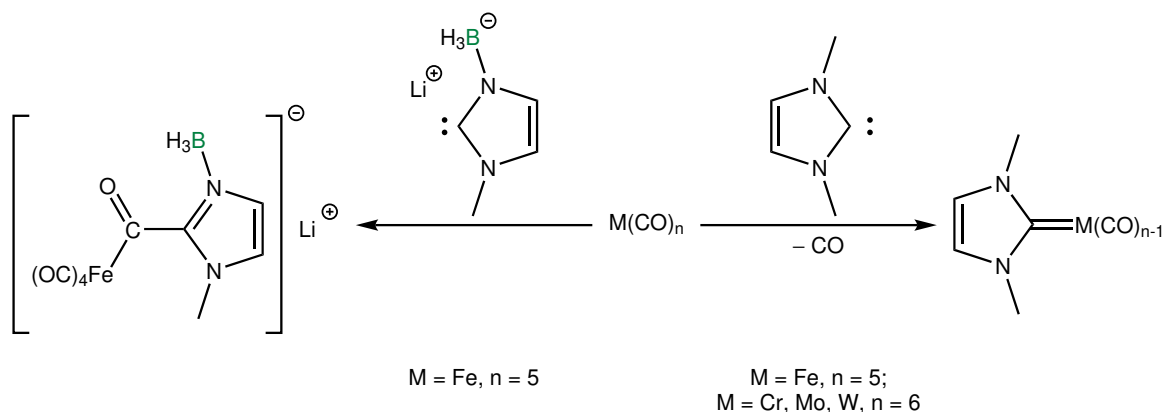
Neben dem erläuterten Reaktionspfad ist ebenso die hypothetische Reaktion zum 2,4-Diboraoxetan-3-on, analog zum Dibromdiboren **XXXII**, untersucht worden (Schema 2.21). Da diese insbesondere bei der erneuten [2+2]-Cycloaddition eine energetische Barriere von über 45 kcal mol^{-1} überwinden muss, kann dieser Reaktionspfad für das cAAC-stabilisierte Dihydrodiboren vermutlich ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass bei der Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit CO_2 durch eine Abfolge von Cyclisierungs- und Ringöffnungsreaktionen sowohl eine vollständige Spaltung der B–B-Bindung, als auch einer C–O-Bindung erzielt werden konnte. Eines der beiden resultierenden Fragmente, das Borylen **23**, verkörpert einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weitergehende Reaktivitätsstudien, welche in den folgenden Kapiteln erörtert werden.

2.2 Nucleophilie, Electrophilie und *Metallomimetik* – Reaktivitätsstudien an Borylenen

2.2.1 Reaktivität von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) gegenüber Carbenen

Bereits anhand des *Dewar-Chat-Duncanson*-Modells, das zur Beschreibung der Bindungssituation innerhalb des Borylens (cAAC^{Me})BHCO (**23**) herangezogen wurde, konnte die Analogie zu den Übergangsmetallcarbonylkomplexen verdeutlicht werden. Das vergleichbare Reaktionsverhalten von Hauptgruppenelementverbindungen und Übergangsmetallkomplexen wurde in den letzten Jahren unter dem Begriff der *Metallomimetik* umfangreich untersucht.^[131,200,286,302–304] Gerade die Carbonylfunktion von (cAAC^{Me})BHCO bietet die Möglichkeit, Übergangsmetallcarbonylkomplexe in ihrem Reaktionsverhalten zu imitieren. Sie zeichnet sich durch ein partiell positiv geladenes Kohlenstoffatom bzw. partiell negativ geladenes Sauerstoffatom aus. Vor allem aufgrund der Polarität kann diese funktionelle Gruppe im Bereich der organischen Chemie mit *Lewis*-Basen zur Reaktion gebracht werden, wobei die Reaktivität der CO-Gruppe durch *Lewis*-Säuren am Sauerstoffatom noch weiter gesteigert werden kann.^[305] Im Allgemeinen ist die Übergangsmetallchemie der Carbonylkomplexe neben der photolytischen Freisetzung von CO vor allem auch von der Knüpfung einer neuen Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und einem Nucleophil sowie von Substitutionsreaktionen geprägt.^[306] So konnten bspw. in den 1990er Jahren durch Umsetzung mit NHCs aus Carbonylkomplexen der Gruppe 6 Metalle und des Eisens Übergangsmetallkomplexe erhalten werden, die beide Reaktionsmuster zur Schau stellen.

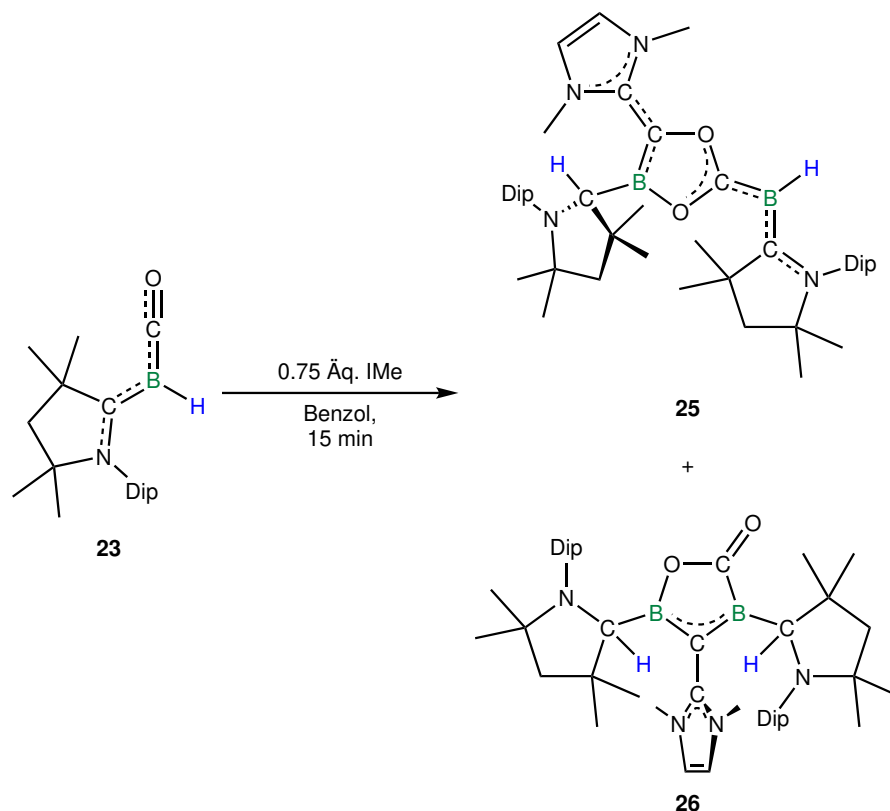


Schema 2.22: Ausgewählte Reaktionen homoleptischer Metallcarbonyle mit anionischen (links) und neutralen NHCs (rechts).^[307,308]

Einerseits kann der Einsatz eines anionischen Carbens eine Reaktion der CO-Liganden induzieren, woraufhin dieser in einen Acylsubstituent überführt wird (Schema 2.22, links).^[307,309] Andererseits resultiert die Reaktion eines Carbonylkomplexes mit einem neutralen NHC in der Substitution eines Carbonylliganden unter Freisetzung von CO (Schema 2.22, rechts).^[308,310] In diesem Zusammenhang wurde die analoge Umsetzung des CO-Borylens **23** mit Carbenen im Detail untersucht.

2 Diskussion der Ergebnisse

Bei Zugabe von 0.5 Äquivalenten 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe) zu einer Benzollösung von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) bei RT kann eine unmittelbare farbliche Veränderung beobachtet werden. Die zunächst orange Lösung geht binnen Sekunden in tiefrot über, wobei im ¹¹B-NMR-Spektrum neben dem Edukt Signal bei etwa $\delta = -24.0$ ppm vier weitere Signale bei $\delta = 56(\text{br}), 36(\text{br}), 11.2$ und 1.0 ppm detektierbar sind. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wurden weitere 0.25 Äquivalente IMe zugegeben.



Schema 2.23: Darstellung von **25** und **26** durch Umsetzung von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) mit IMe.

Abdampfen der Reaktionslösung bei RT liefert zwei Arten an Kristallen, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Zum einen werden rote, nadelförmige Kristalle der Verbindung **25** erhalten, zum anderen kristallisieren farblose Platten der Verbindung **26** aus (Schema 2.23). Eine Trennung beider Verbindungen gelang aufgrund von ähnlichen Löslichkeiten im Rahmen der Arbeit nicht, weshalb die Angabe von Ausbeuten sowie weiterführende Charakterisierungen nicht möglich waren.

Die Festkörperstruktur der roten Kristalle (Abbildung 2.32) lässt erkennen, weshalb für den vollständigen Umsatz weniger als ein Äquivalent notwendig sind. Auf Basis der Summenformel C₄₇H₇₂B₂N₄O₂ ist ersichtlich, dass **25** formal der Reaktion von einem IMe mit zwei Borylenmolekülen entspricht und im Reaktionsverlauf zahlreiche neue Bindungen zwischen den einzelnen Fragmenten geknüpft werden. Das zentrale Strukturmotiv von **25** ist ein planarer C₂O₂B-Heterocyclus, wobei dessen Bindungslängen innerhalb des Fünfrings auf Einfach- und partielle Doppelbindungen schließen lassen. So deuten die B1–O2- und C2–O1-Abstände mit 1.435(2) Å bzw. 1.434(2) Å auf Einfachbindungen hin, während die anderen Bindungen der

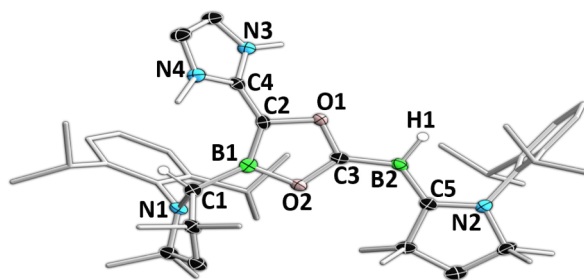


Abbildung 2.32: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1–B1 1.585(3), B1–O2 1.435(2), B1–C2 1.463(3), C2–O1 1.434(2), O1–C3 1.358(2), C3–O2 1.346(2), C2–C4 1.419(3), C4–N3 1.355(3), C4–N4 1.360(3), B2–C3 1.501(3), B2–C5 1.482(3), C5–N2 1.384(3); $\sum \angle(B2) \approx 360$, B1–O2–C3–O1 2.5(2), O1–C2–B1–O2 0.99(19), O1–C3–B2–C5 4.0(4), C3–B2–C5–N2 179.64(19), N3–C4–C2–O1 36.9(3).

zentralen Moleküleinheit auf Mehrfachbindungscharakter hinweisen.^[217] Der fünfgliedrige Ring ist am Bor- und den beiden Kohlenstoffatomen exocyclisch mit drei Substituenten verknüpft. C2 ist hierbei über eine partielle Doppelbindung mit dem Carbenkohlenstoffatom des IMe-Substituenten C4 verbunden, während der cAAC^{Me}-Ligand an B1 unter Wasserstoffmigration von einem Carben in einen Alkylsubstituenten umgewandelt wurde.^[217] Ein genauerer Blick auf die Strukturparameter des IMe-Substituenten bietet sich an dieser Stelle an, da NHCs aufgrund der geringen π -Akzeptoreigenschaften normalerweise selten Mehrfachbindungen am Carbenkohlenstoffatom eingehen. Mit 1.419(3) Å kann die C2–C4-Bindung weder durch eine Einfach- (1.55 Å) noch durch eine Doppelbindung (1.34 Å) beschrieben werden.^[148] Ferner weisen die C4–N3 und C4–N4-Bindungen innerhalb des Imidazolrings mit 1.355(3) Å bzw. 1.360(3) Å ebenfalls Mehrfachbindungscharakter auf.^[217] Hinzu kommt, dass der Torsionswinkel N3–C4–C2–O1 mit 36.9(3)° eine teilweise Delokalisation der π -Elektronendichte vom NHC in den C₂O₂B-Fünfring zulässt.

Als dritter Substituent am C₂O₂B-Heterocyclus ist über C3 ein Borylenfragment zu erkennen. Dieses wird durch zwei partielle Doppelbindungen zwischen dem Boratom und C3 sowie C5 mit Bindungslängen von B2–C3 1.501(3) Å bzw. B2–C5 1.482(3) Å stabilisiert und trägt ein Wasserstoffatom als kovalent gebundenen Substituenten.^[217]

Zur weiteren Aufklärung der Bindungssituation wurden theoretische Untersuchungen angefertigt, welche in Tabelle 2.5 zusammengefasst sind. Die berechneten Bindungslängen zeigen hierbei eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kristallstrukturparametern (Abbildung 2.32). Die MBO- und NBO-Werte weichen im Bereich des Heterocyclus signifikant voneinander ab. Während die NBO-Analyse für alle Bindungen innerhalb des Rings ausschließlich Einfachbindungen vorhersagt, beschreibt die MBO-Analyse lediglich die C2–O1-Bindung als solche. Resultierend daraus ergeben sich für die exocyclischen Gruppen ebenfalls unterschiedliche Bindungsordnungen. Besonders deutlich wird dies an der C2–C4- sowie der B2–C5-Bindung, die gemäß NBO-Analyse mit 1.8 bzw. 1.7 nahe an einer Doppelbindung liegen. Im Gegensatz dazu prognostiziert die MBO-Analyse mit 1.2 bzw. 1.4 Werte, die eher

2 Diskussion der Ergebnisse

mit einer Einfachbindung in Einklang zu bringen sind. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die gewählte *Lewis*-Struktur aus Schema 2.23 eine mögliche Beschreibung darstellt, jedoch weitergehende Untersuchungen zur Klärung der elektronischen Situation notwendig sind.

Tabelle 2.5: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von **25** mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
C1–B1	1.585(3)	1.599	1.00	1.00
B1–O2	1.435(2)	1.421	0.88	1.20
B1–C2	1.463(3)	1.502	1.12	1.31
C2–O1	1.434(2)	1.414	1.03	0.96
O1–C3	1.358(2)	1.350	0.97	1.06
C3–O2	1.346(2)	1.354	1.00	1.07
C2–C4	1.419(3)	1.406	1.76	1.24
C4–N3	1.355(3)	1.379	1.05	1.19
B2–C3	1.501(3)	1.503	1.29	1.38
B2–C5	1.482(3)	1.500	1.71	1.44
C5–N2	1.384(3)	1.383	1.00	1.18

Das HOMO von **25** zeigt eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronendichte entlang der C3–B2–C5-Bindungen an, was die Mehrfachbindungen des Borylenfragments zu seinen Bindungspartnern verdeutlicht (Abbildung 2.33). Darüber hinaus weist es π -antibindenden Charakter innerhalb des Fünfrings auf, welcher folglich von zwei Knotenebenen durchzogen ist. Während das HOMO auch bindende Anteile beschreibt, sind im LUMO ausschließlich antibindende Beiträge der einzelnen Atome zu erkennen.

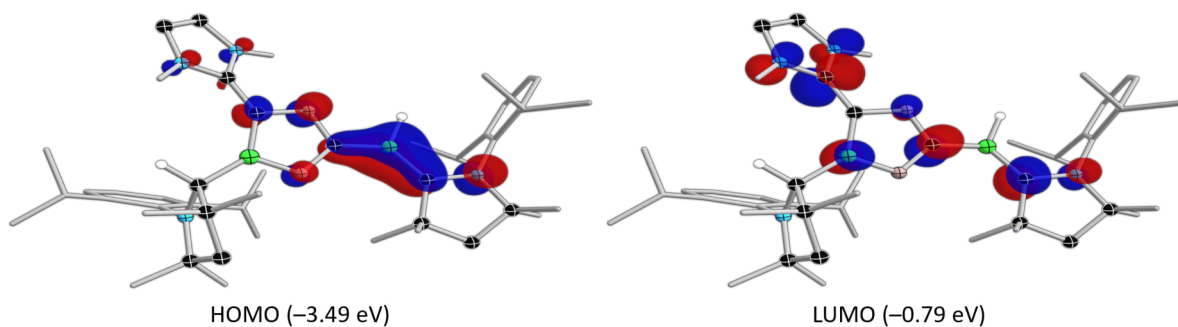


Abbildung 2.33: Grenzorbitale von **25** mit zugehörigen Energien.

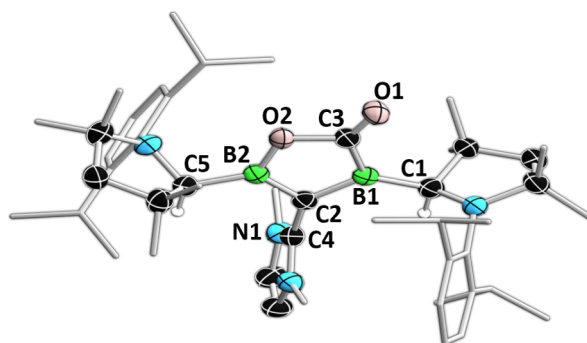


Abbildung 2.34: Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Die Qualität der Daten lässt eine Diskussion der Bindungsparameter nicht zu. Die erhaltene Struktur dient daher nur als Konnektivitätsbeweis.

In Abbildung 2.34 ist die Festkörperstruktur der farblosen Einkristalle von **26** gezeigt, die dem Strukturmotiv eines substituierten Derivates von γ -Butyrolacton entspricht. Aufgrund einer ausgeprägten Fehlordnung des zentralen B_2C_2O -Rings ist eine Bindungsdiskussion hier nicht möglich, wobei die Konnektivitäten eindeutig belegt werden. Um einen genaueren Blick auf die Bindungssituation zu ermöglichen, wurden quantenchemische Berechnungen angefertigt (Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6: Quantenchemisch berechnete Bindungslängen und -ordnungen von **26**.

Bindung	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
C1–B1	1.605	0.99	0.98
B1–C2	1.539	1.32	1.11
B1–O1	1.402	1.51	1.21
O1–C3	1.398	1.12	0.99
C3–B2	1.638	0.99	0.95
B2–C2	1.495	1.48	1.41
C3–O2	1.205	1.88	2.05
B2–C5	1.610	0.97	1.02
C2–C4	1.433	1.07	1.08
C4–N1	1.366	1.38	1.27

Diese deuten analog zu **25** auf eine ausgeprägte Delokalisation innerhalb des B_2C_2O -Heterocyclus hin. Aufgrund des partiellen Mehrfachbindungscharakters der B1–C2- und B2–C2-Bindung mit NBO- bzw. MBO-Bindungsordnungen im Bereich von 1.1–1.5 erscheint die Beschreibung von **26** als ungesättigtes Dibora- γ -Butyrolacton oder Derivat eines Furanons plausibel. Der B_2C_2O -Fünfring trägt neben O1 zwei Alkyl- sowie einen Carbensubstituenten als exocyclische Gruppen. Bemerkenswert ist, dass beide Alkylgruppen durch die ehemaligen cAACs aufgebaut werden, welche durch Wasserstoffmigration vom Boratom auf das vormalige Carbenkohlenstoffatom im Verlauf der Reaktion entstanden sind. Als verbleibender Carbensubstituent bindet IMe über C4 an das Kohlenstoffatom C2 des Heterocyclus. Bei der Orientierung des IMe-Substituenten zum zentralen Fünfring offenbaren sich im Vergleich zu **25** jedoch große Unterschiede, welche sich auch in den Bindungsparametern niederschlagen. Während für **25**

2 Diskussion der Ergebnisse

eine partielle C2–C4-Mehrfachbindung mit NBO- und MBO-Bindungsordnungen von 1.8 bzw. 1.2 aufgefunden wurde, deuten die Werte für **26** auf eine Einfachbindung hin. Ferner lässt der relativ große N–C–C–B-Torsionswinkel von ca. 80° den Rückschluss zu, dass eine Delokalisation von Elektronendichte über die C4–C2-Bindung ausgeschlossen werden kann. Strukturell unterscheiden sich beide Verbindungen zudem im Bezug auf die Konstitution innerhalb des Ringsystems.

So kann **25** aufgrund der Konnektivität im C₂O₂B-Fünfring als borsubstituiertes 1,3-Dioxolan bezeichnet und daher der Substanzklasse der Acetale zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu spiegelt das zentrale cyclische Fragment von **26** das Strukturmotiv eines Lactons wider, genauer gesagt eines Dibora- γ -Butyrolactons. Sofern beide Verbindungen im Rahmen des *Hantzsch-Widman*-Systems benannt werden, ist **25** ein 1,4,2-Dioxaborol und **26** ein 1,2,4-Oxadiborol.^[311–313] Der systematische Name von **26** deutet an, dass es sich hierbei um eine Verbindung handelt, welche isoelektronisch zu einem Furandikation ist, was bei Betrachtung der Grenzorbitale von **26** und Furan weiter verdeutlicht wird (Abbildung 2.35).

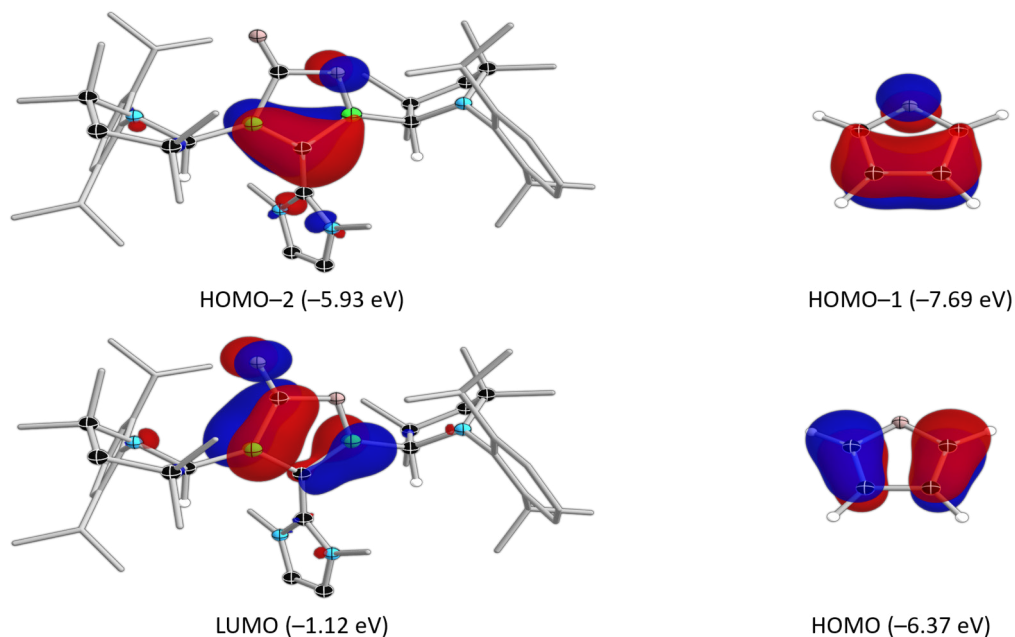


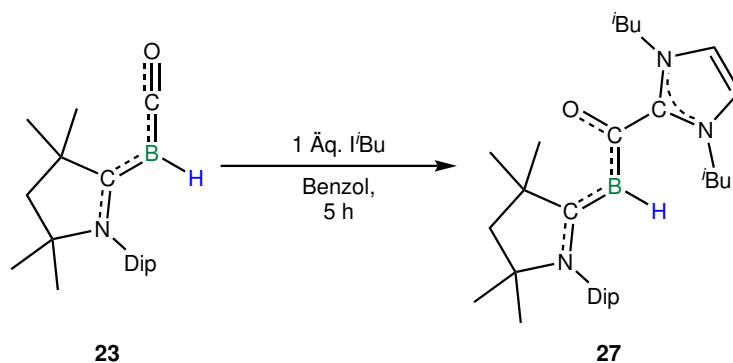
Abbildung 2.35: Ausgewählte Orbitale von **26** (links) und Furan (rechts) mit zugehörigen Energien.

So zeigen bspw. das HOMO-2 von **26** und das HOMO-1 von Furan eine ausgeprägte Ähnlichkeit. Noch wichtiger ist hingegen die auffällige Ähnlichkeit des LUMOs von **26** und des HOMOs von Furan, welche beide hauptsächlich aus zwei π -symmetrischen Anteilen aufgebaut sind. Dieser Befund belegt eindeutig, dass zweifache Oxidation von Furan zu einer Verbindung **26** entsprechenden LUMO und somit π -System führt.

Zur Beleuchtung des Mechanismus der Bildung von **25** und **26** wurden ^{11}B -NMR-spektroskopische Studien des Reaktionsverlaufs herangezogen. Hierbei wurden neben den beiden Dubletts des CO-Borylens **23** bei $\delta = -24$ ppm Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 56(\text{br})$, $36(\text{br})$, 11.2 und 1.0 ppm beobachtet. Durch quantenchemische Berechnungen lassen sich die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 36.5$ und 0.9 ppm Verbindung **25** zuordnen. Für **26** wurden Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 49.0$ und 46.2 ppm berechnet, welche in erster Näherung mit dem breiten Singulett bei $\delta = 56$ ppm im experimentellen ^{11}B -NMR-Spektrum korrelieren. Somit kann lediglich das Singulett bei $\delta = 11.2$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum nicht zugeordnet werden. Eine derartige Resonanz kann hingegen bei Durchführung der Reaktion mit zwei Äquivalenten NHC als einziges ^{11}B -NMR-Signal beobachtet werden, wobei es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, diese Spezies zu charakterisieren.

IME stellt jedoch ein sterisch wenig anspruchsvolles Carben dar, dessen Umsetzung mit dem Borylen **23** vermutlich zunächst eine intermediär gebildete Spezies generiert, welche Folgereaktionen eingeht. Daher wurde durch gezielte Umsetzung von **23** mit einem Äquivalent eines sterisch anspruchsvolleren Carbens versucht, diese hypothetische Verbindung kinetisch zu stabilisieren.

So führt die Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) in Benzol mit dem ungesättigten NHC 1,3-Diisobutylimidazol-2-yliden ($\text{I}^{\text{i}}\text{Bu}$) in einem stöchiometrischen Verhältnis zu einem unmittelbaren Farbwechsel von orange nach rot. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein neues Singulett bei $\delta = 11.0$ ppm. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT erlaubt die Isolierung von **27** in einer Ausbeute von 83% als roten Feststoff (Schema 2.24).



Schema 2.24: Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{I}^{\text{i}}\text{Bu})\text{O}$ (**27**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) mit $\text{I}^{\text{i}}\text{Bu}$.

Eine gesättigte Benzollösung liefert durch Abdampfen bei RT geeignete Kristalle von **27** zur Einkristallstrukturanalyse. Die Festkörperstruktur von **27** weist diese als Produkt eines nucleophilen Angriffs am Carbonylkohlenstoffatom durch das Carben aus (Abbildung 2.36).

2 Diskussion der Ergebnisse

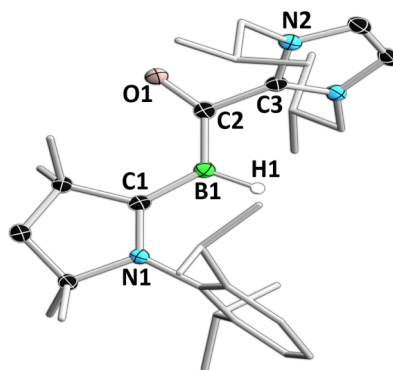


Abbildung 2.36: Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.372(2), C1–B1 1.499(2), B1–C2 1.523(2), C2–O1 1.279(2), C2–C3 1.515(2), C3–N2 1.348(2); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 178.6(2), C1–B1–C2–O1 8.6(3), B1–C2–C3–N2 61.5(2).

Aufgrund des zusätzlichen Substituenten an C2 liegt dieses nun analog zum Borzentrum sp^2 -hybridisiert vor, was an der Winkelsumme von 360° und drei gebundenen Substituenten zu erkennen ist. Trotz des relativ hohen sterischen Anspruchs des zusätzlichen Bindungspartners liegt die zentrale Einheit des Moleküls von N1 bis C3 weiterhin planar vor, was durch die Torsionswinkel belegt wird und eine Delokalisation der π -Elektronendichte über das gesamte NCBCO-Fragment andeutet. Mit B–C-Abständen von 1.499(2) Å (B1–C1) und 1.523(2) Å (B1–C2) sowie den N1–C1- und C2–O2-Bindungslängen von 1.372(2) Å bzw. 1.279(2) Å kann allen Bindungen Mehrfachbindungscharakter zugesprochen werden. Der Imidazolring des *t*Bu-Rests steht in einem Winkel von $61.5(2)^\circ$ zu dieser Ebene und kann nicht an der Delokalisation im π -System teilhaben. Die Bindung vom *t*Bu-Substituenten zum Carbonylkohlenstoffatom kann mit 1.515(2) Å als Einfachbindung klassifiziert werden.^[217] Der partielle Mehrfachbindungscharakter der zentralen Bindungen sorgt bei der IR-spektroskopische Untersuchung von **27** für deutliche Unterschiede zum Borylen **23**.

Während die IR-aktive Carbonylstreckschwingung des Edukts **23** als charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 1960 \text{ cm}^{-1}$ auftritt, ist eine vergleichbare CO-Streckschwingung für **27** nicht beobachtbar. Dieser Umstand ist insofern überraschend, da **27** auch als borylsubstituiertes Derivat eines Ketons beschrieben werden könnte, wobei für Ketone in der Regel intensive CO-Streckschwingungen zu erwarten sind.^[301] Als signifikante Schwingungsbande im IR-Spektrum von **27** ist lediglich die B–H-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2391 \text{ cm}^{-1}$ auszumachen (Abbildung 2.37, rechts).

Aufgrund der ausgeprägten Farbigkeit von **27** wurde diese nachfolgend *via* UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 2.37 ist das UV-Vis-Spektrum von **27** dargestellt, welches zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ und 499 nm aufweist. TD-DFT-Rechnungen zufolge entstammt das intensivere Signal bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm drei möglichen Übergängen aus dem HOMO in das LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+4. Für die rote Farbe der Verbindung ist jedoch vor allem die breite Absorption bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm verantwortlich.

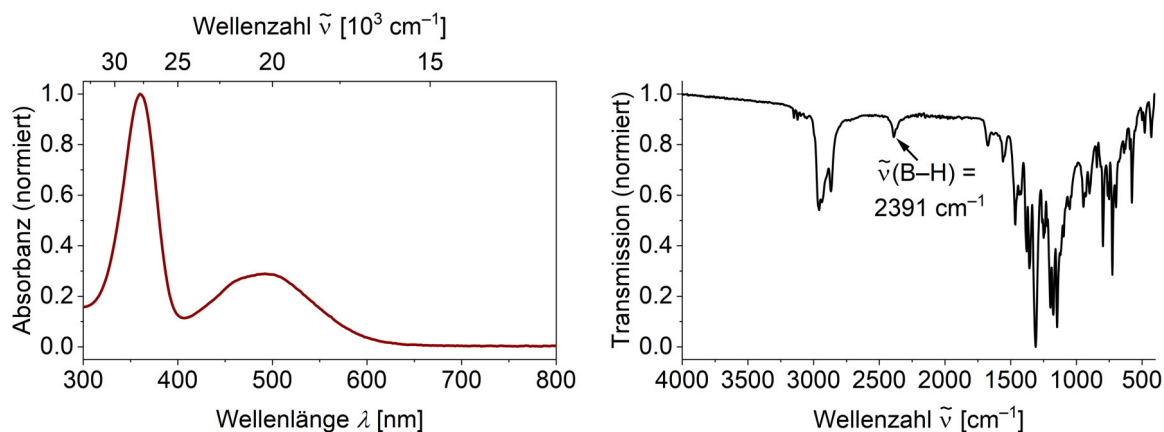


Abbildung 2.37: UV-Vis-Spektrum von **27** in THF (links) und IR-Spektrum von **27** im Festkörper (rechts).

Neben TD-DFT-Studien wurde **27** in weiteren quantenchemischen Rechnungen detaillierter untersucht, welche die Beschreibung der Bindungssituation im Festkörper unterstützen. Generell wird eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentell bestimmten Bindungslängen von (cAAC^{Me})BHC(*i*Bu)O (**27**) ausgemacht (Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von **27** mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.372(2)	1.385	1.40	1.17
C1–B1	1.499(2)	1.507	1.58	1.45
B1–C2	1.523(2)	1.534	1.42	1.28
C2–O1	1.279(2)	1.267	1.64	1.55
C2–C3	1.515(2)	1.525	0.91	0.91
C3–N2	1.348(2)	1.357	1.39	1.28

Die NBO- und MBO-Bindungsordnungen charakterisieren, abgesehen von der C2–C3-Bindung, alle übrigen Bindungen als partielle Doppelbindungen und weisen eine gute Korrelation mit dem Experiment auf. Im Bezug auf die Carbonylfunktion deuten die erhaltenen Daten für C2–O1 nicht auf eine typische Doppelbindung hin. Dies könnte eine Verschiebung der zugehörigen Streckschwingung im IR-Spektrum von **27** in Richtung des *Fingerprint*-Bereichs erklären, weshalb die korrespondierende Bande nicht mehr eindeutig identifiziert werden kann und im Rahmen quantenchemischer Berechnungen bei $\tilde{\nu} = 1549 \text{ cm}^{-1}$ zu finden ist. Ebenfalls der theoretischen Betrachtung entnommen, sind die Grenzorbitale aus Abbildung 2.38.

2 Diskussion der Ergebnisse

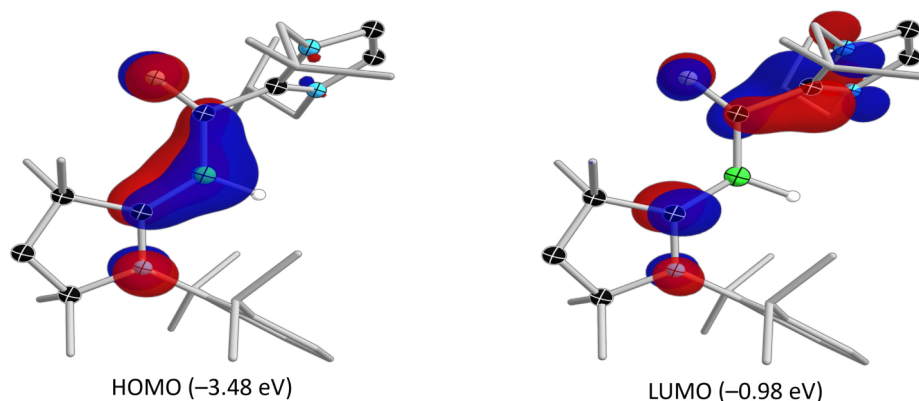


Abbildung 2.38: Grenzorbitale von **27** mit zugehörigen Energien.

Ein Blick auf das HOMO von **27** offenbart eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit dem analogen Orbital des CO-Borylens **23** das zu Vergleichszwecken in Abbildung 2.39 abgebildet ist. Beide MOs zeigen eine Delokalisation der π -Elektronendichte vom Carben- bis zum Carbonylkohlenstoffatom über das zentrale Boratom hinweg. Demnach beeinflusst die Addition einer *Lewis*-Base das HOMO nicht in seiner grundlegenden Form und Struktur, sondern es kommt lediglich zu einer sp^2 -Hybridisierung des Carbonylkohlenstoffatoms. Das LUMO von **27** ist vorwiegend an den elektronegativen Elementen O und N, dem Carbenkohlenstoffatom des cAAC-Liganden sowie entlang der C–C-Bindung zwischen CO- und dem *t*Bu-Substituenten lokalisiert.

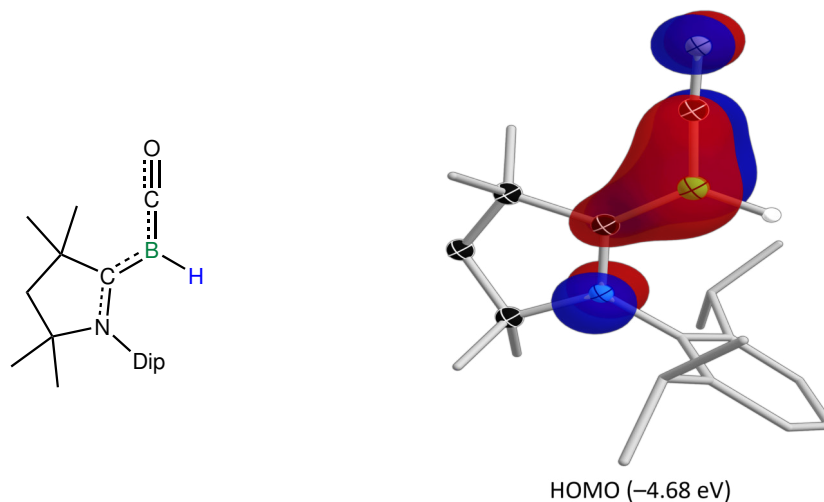
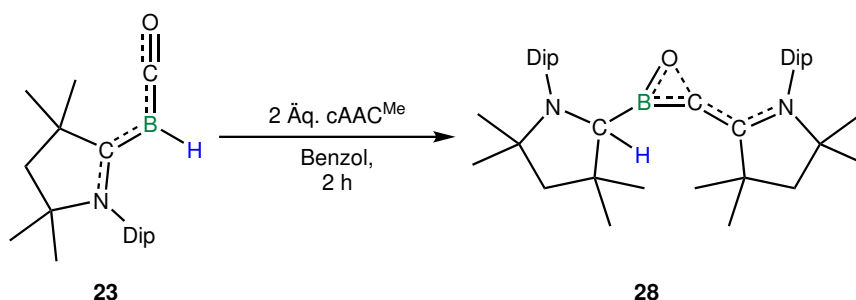


Abbildung 2.39: *Lewis*-Struktur und HOMO von **23** mit zugehöriger Energie.

Während *t*Bu im Vergleich zu IMe vor allem einen größeren sterischen Anspruch besitzt, war es ebenso von Interesse, die intermediär gebildete Verbindung noch stärker kinetisch und thermodynamisch zu stabilisieren. Hierzu wurde das CO-Borylen **23** mit cAAC^{Me} zur Reaktion gebracht, da dieses Carben besonders aufgrund der π -Akzeptoreigenschaften zur weiteren elektronischen Stabilisierung beitragen kann.

Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) mit zwei Äquivalenten cAAC^{Me} in Benzol resultiert in einem Farbwechsel von orange nach rosa über einen Zeitraum von zwei Stunden (Schema 2.25). Im Zuge dessen tritt eine neue breite Resonanz bei $\delta = 41$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum auf. Diese steht in guter Übereinstimmung mit der quantenchemisch prognostizierten chemischen Verschiebung von $\delta = 40.1$ ppm für Verbindung **28**. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Extraktion des Rückstands in Hexan kann **28** in 72-prozentiger Ausbeute als schwach rosa Feststoff erhalten werden.



Schema 2.25: Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})\text{BOC}(\text{cAAC}^{\text{Me}})$ (**28**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) mit cAAC^{Me} .

Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung von **28** bei RT liefert geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse. Deren Resultat ist in Abbildung 2.40 gezeigt.

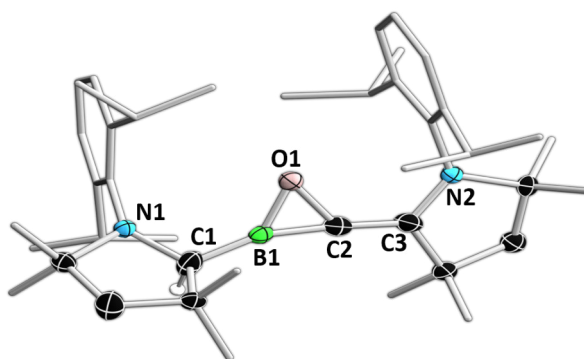


Abbildung 2.40: Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Abgebildet ist nur die Konstitution des Konformers mit einem Anteil von 75% an der Strukturlösung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.429(2), C1–B1 1.491(3), B1–O1 1.382(3), C2–O1 1.500(2), B1–C2 1.468(3), C2–C3 1.356(3), C3–N2 1.379(2); C1–B1–C2 160.35(19), B1–O1–C2 61.08(13), C2–B1–O1 63.43(13), O1–C2–B1 55.49(12), B1–C2–C3 175.57(18), N2–C3–C2–O1 –6.0(4).

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur im Festkörper zeigt ein Oxaboriren, welches exocyclisch über einen Alkyl- und einen Carbensubstituenten verfügt. Der Alkylsubstituent resultiert aus der Wanderung des borgebundenen Wasserstoffatoms auf das benachbarte Kohlenstoffatom und unter Anlagerung der Lewis-Base $cAAC^{Me}$ an das elektropositive Kohlenstoffatom der Carbonylfunktion. Im Vergleich zur Reaktion mit tBu führt der nucleophile Angriff des Carbens somit zu einer Bindungsknüpfung zwischen dem Sauerstoff- und Boratom, weshalb **28** als intramolekulares Cyclisierungsprodukt ausgehend vom Strukturmotiv von **27** beschrieben werden kann. Im Festkörper zeigt **28** eine Fehlordnung zweier Konformere, die sich hinsichtlich ihrer Orientierung des BCO-Dreirings unterscheiden, jedoch im Rahmen der Standardabweichung identische Parameter aufweisen. Aufgrund der 75-prozentigen Dominanz eines dieser Konformere erfolgt die repräsentative Bindungsdiskussion an diesem. Die Bindungslängen innerhalb des Dreirings deuten auf eine Doppelbindung zwischen B1 und C2 (1.468(3) Å) und eine geweitete C–O-Einfachbindung (1.500(2) Å) hin. Der B–O-Abstand beträgt 1.382(3) Å, womit diese Bindung als Einfachbindung zu klassifizieren ist.^[217] Die Innenwinkelsumme des BCO-Dreirings führt erwartungsgemäß zu 180°, wobei der Winkel um C2 spitzer als die anderen beiden ist. Zur elektronischen Stabilisierung der Struktur tragen ebenso die partiellen Doppelbindungen zwischen C2 und C3 sowie die C3–N2-Bindung mit 1.356(3) bzw. 1.379(2) Å bei. Ferner wird die Delokalisation der π -Elektronendichte an der nahezu coplanaren Ausrichtung des Pyrrolidinrings des Carben-Substituenten zum zentralen BCO-Dreiring deutlich.

Gespannte Ringsysteme neigen häufig zu Ringöffnungsreaktionen, da diese mit einer Verringerung der Ringspannung einhergehen. Aus der organischen Chemie sind hierbei alicyclische Verbindungen wie Cyclopropan und Cyclobutadien oder Vertreter aus der Substanzklasse der Epoxide bekannt, welche eine ausgeprägte *Baeyer*-Spannung besitzen.^[314,315] Eine Besonderheit von **28** stellt in diesem Zusammenhang neben der Ringspannung und den Atomen im Ring der partielle Mehrfachbindungscharakter dar. BCO-Dreiringsysteme sind in der Literatur kaum außerhalb von quantenchemischen Studien bekannt und ungesättigte Vertreter wurden bislang nicht veröffentlicht.^[316,317] Die einzigen literaturbekannten Beispiele mit einer derartigen Konnektivität konnten von der Gruppe um *Erker* durch die Hydroborierung von Kohlenstoffmonoxid mit FLPs dargestellt werden (**LXXII**, **LXXIII** in Abbildung 2.41).^[318,319] Analyse der Bindungslängen von **LXXII** und **LXXIII** offenbaren gegenüber **28** eine verkürzte C–O-Bindung sowie längere B–O- und B–C-Bindungen, was den Mehrfachbindungscharakter in **28** unterstreicht.

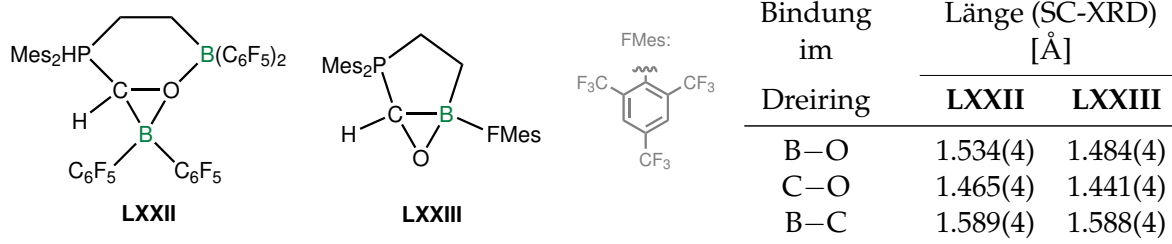


Abbildung 2.41: Literaturbekannte BCO-Dreiringe und ausgewählte Bindungslängen im Festkörper.^[318,319]

Für eine weiterführende Beleuchtung der Bindungssituation zwischen C2 und B1 in **28** erweist sich das IR-Spektrum als hilfreich (Abbildung 2.42, rechts).

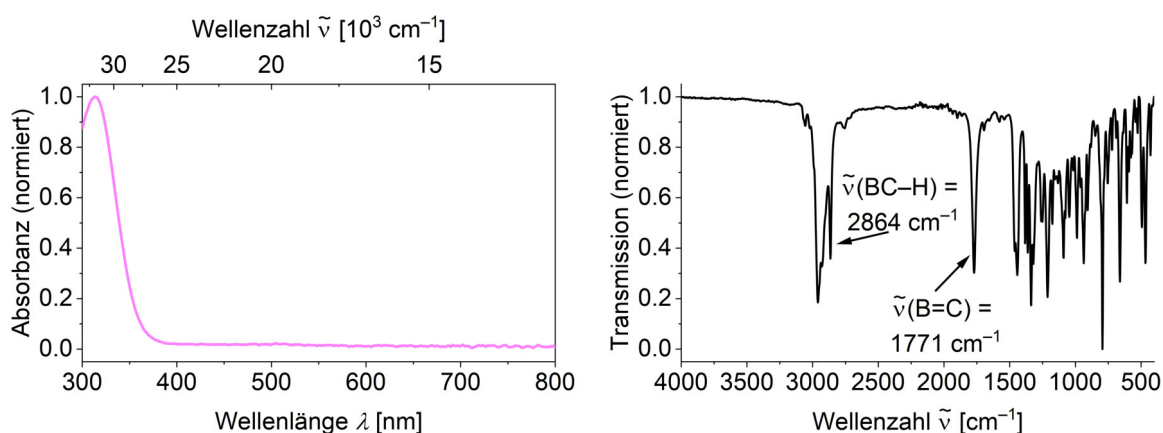


Abbildung 2.42: UV-Vis-Spektrum von **28** in THF (links) und IR-Spektrum von **28** im Festkörper (rechts).

Es zeigt neben der C–H-Streckschwingung des migrierten Wasserstoffatoms eine Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1771 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande kann mit Hilfe von quantenchemischen Studien der B–C-Doppelbindung zugeordnet werden. TD-DFT-Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass der Absorption bei $\lambda_{max} = 313 \text{ nm}$ im UV-Vis-Spektrum ein Übergang aus dem HOMO in das LUMO bzw. das LUMO+4 zugrunde liegt (Abbildung 2.42, links). Die Absorption von **28** ausschließlich im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichts erklärt deren geringe Farbintensität. Darüber hinaus ermöglichen die quantenchemischen Berechnungen eine genauere Beschreibung der Bindungssituation in **28**.

2 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2.8: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von **28** mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.429(2)	1.465	1.03	0.95
C1–B1	1.491(3)	1.564	1.00	0.99
B1–O1	1.382(3)	1.363	1.85	1.52
C2–O1	1.500(2)	1.503	0.98	0.66
B1–C2	1.468(3)	1.469	1.02	1.16
C2–C3	1.356(3)	1.342	1.48	1.45
C3–N2	1.379(2)	1.391	1.12	1.45

Tabelle 2.8 verdeutlicht die gute Übereinstimmung der optimierten Struktur mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse, lediglich die C1–B1-Bindung erscheint theoretisch deutlich geweitet. Die NBO- und MBO-Werte können zur Untermauerung der Bindungsparameter herangezogen werden und zeichnen ein ähnliches Bild. Innerhalb des Oxaborirens lässt sich die C2–O1-Bindung als Einfachbindung klassifizieren, während der B–C- und B–O-Bindung partieller Mehrfachbindungscharakter zuzurechnen ist. Die Peripherie des BCO-Dreirings stellt sich hierbei wie folgt dar: Der Alkylsubstituent ist erwartungsgemäß von Einfachbindungen geprägt, während dem cAAC^{Me}-Rest für die Stickstoff–Kohlenstoff-Bindung im Pyrrolidinring und der C2–C3-Bindung eine Bindungsordnung größer als eins zu kommt. Die π -symmetrische Verknüpfung der Atome C2 und C3 ist auch im HOMO von **28** von zentraler Bedeutung (Abbildung 2.43).

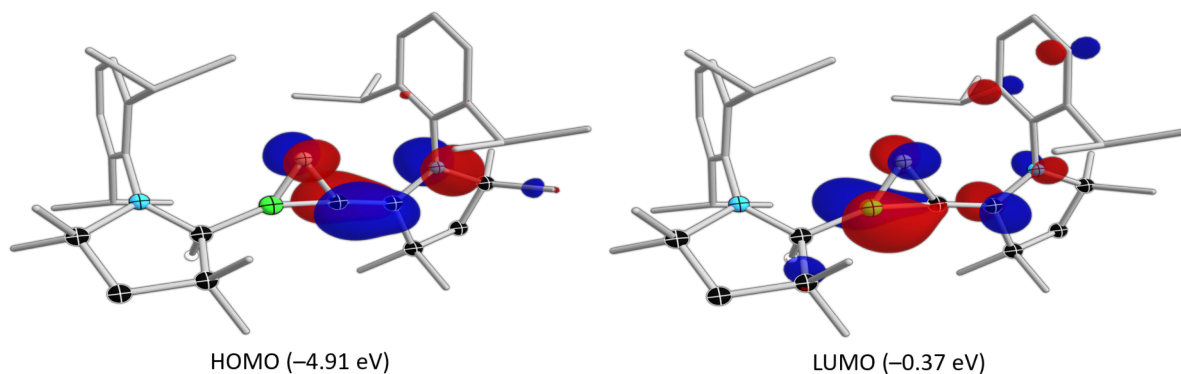
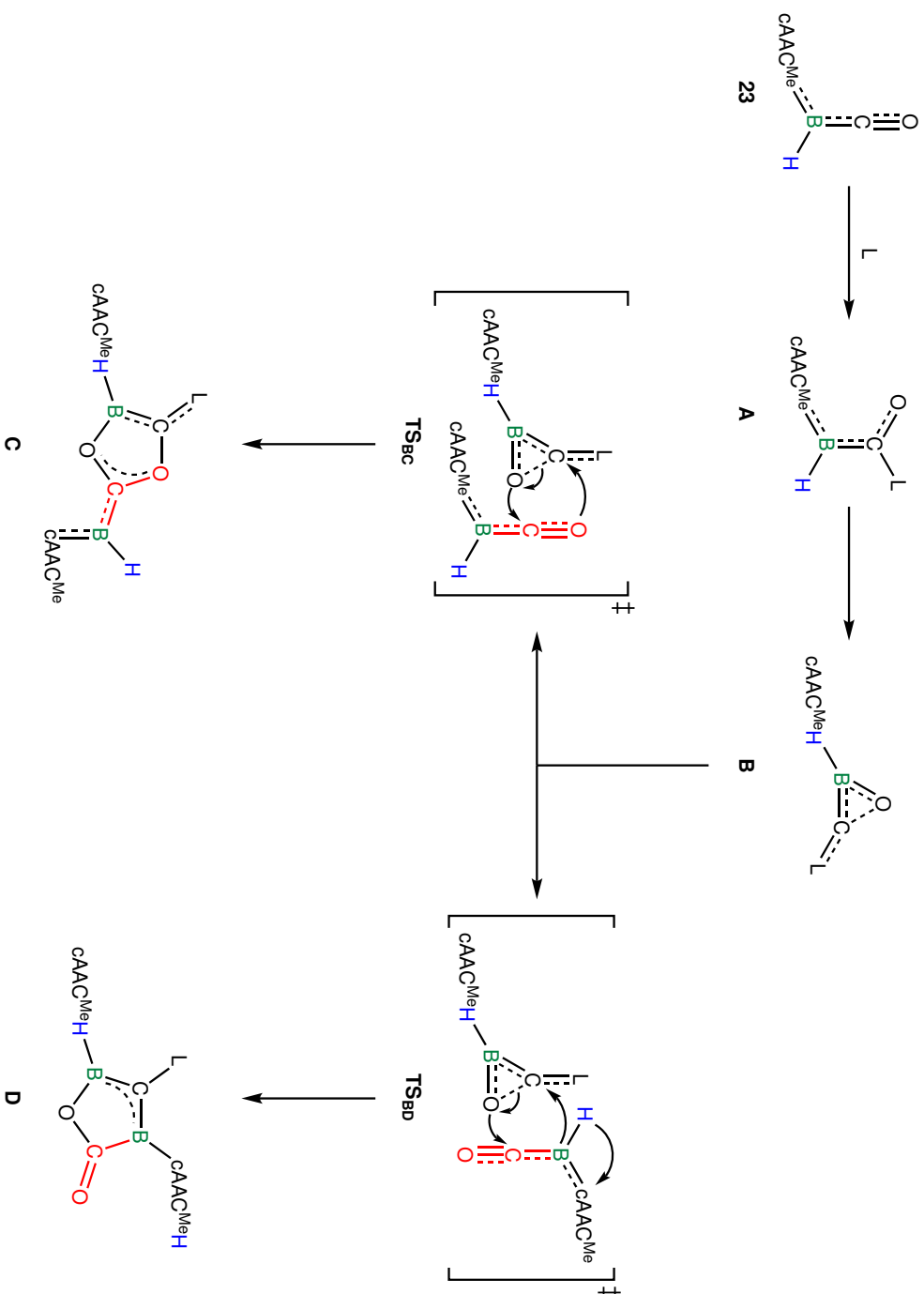


Abbildung 2.43: Grenzorbitale von **28** mit zugehörigen Energien.

Das HOMO verfügt über einen π -antisymmetrischen Orbitalbeitrag um das Sauerstoffatom des Oxaborirens und das Stickstoffatom des Carbensubstituenten bezüglich der neu geknüpften C–C-Bindung. Die Elektronendichteverteilung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen lässt sich als π -Bindung beschreiben. Beim Blick auf das LUMO fällt die bindende, π -symmetrische Wechselwirkung des Bor- und Kohlenstoffatoms im Dreiring auf.

Die Synthese von **27** und **28** kann zur näheren Analyse des Mechanismus der Bildung der Isomere **25** und **26** aus der Reaktion des CO-Borylens **23** mit IMe genutzt werden. Ein potentieller Mechanismus unter Berücksichtigung aller beobachteten Struktur motive ist in Schema 2.26 abgebildet.

Generell wird bei allen erhaltenen Produkten davon ausgegangen, dass zunächst eine Wechselwirkung der *Lewis*-Base mit dem Carbonylkohlenstoffatom des CO-Borylens stattfindet. Hierbei kommt es zum nucleophilen Angriff des Carbens am Carbonylkohlenstoffatom von **23**, was zu einem Spektrum mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei etwa $\delta = 11$ ppm und dem Struktur motiv **A** führt (für $L = \text{t}^i\text{Bu}$: **27**). Als nächstes kann in Abhängigkeit von der eingesetzten *Lewis*-Base der intramolekulare Ringschluss erfolgen, wobei zwischen dem Carbonylsauerstoff- und dem Boratom unter Migration des borgebundenen Wasserstoffatoms eine neue Bindung geknüpft und Struktur motiv **B** gebildet wird (für $L = \text{cAAC}^{\text{Me}}$: **28**). Dies geht mit einer Verringerung der C–O-Bindungsordnung einher, wie es anhand von **28** gezeigt werden konnte. Der vorliegende Dreiring kann in einer Folgereaktion mit einem weiteren Molekül des Borylens **23** reagieren. An dieser Stelle ergeben sich zwei potentielle Übergangszustände TS_{BC} und TS_{BD} , welche in letzter Konsequenz in der Bildung der isomeren Struktur motive **C** und **D** münden (für $L = \text{IMe}$: **25** und **26**). In beiden Fällen erfolgt bei der Ringerweiterung vom Drei- zum Fünfring die Insertion des eintretenden Teilchens in die geschwächte C–O-Bindung. Es unterscheidet sich jedoch die Ausrichtung des eintretenden Borylenmoleküls und damit einhergehend die reagierende Mehrfachbindung, was einer detaillierteren Betrachtung bedarf.



Schema 2.26: Postulierter Reaktionsverlauf zur Umsetzung des CO-Borylens (cAAC^{Me})BHCO **23** mit Lewis-Basen (L) unter Bildung der Struktur-
 motive von **25**–**28**.

Die nähere Betrachtung der Übergangszustände zeigt, dass sowohl die C–O-Bindung (TS_{BC}), als auch die B–C-Bindung (TS_{BD}) von **23** in der Lage sein können, mit der C–O-Bindung des Dreirings unter Insertion zu reagieren. In beiden Fällen ist qualitativ gleiche Polarisierung des Bor- und des Sauerstoffatoms von **23** Voraussetzung für eine entsprechende Wechselwirkung. Dies kommt auch in der Berechnung der Partiaalladungen der beteiligten Atome zum Ausdruck (Abbildung 2.44).

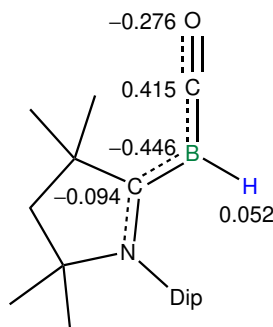


Abbildung 2.44: Ausgewählte CHelpG-Ladungen von **23**.

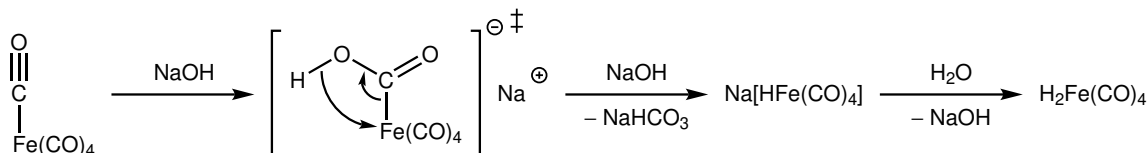
Hiernach ist sowohl das Boratom, als auch das Sauerstoffatom negativ polarisiert, wobei sich dazwischen ein elektropositives Kohlenstoffatom befindet. Somit wird eine analoge Polarisierung wie in organischen Carbonylverbindungen oder CO beobachtet, gepaart mit einem ebenfalls negativ polarisierten Boratom in direkter Nachbarschaft.^[320,321] Demnach erscheint eine Reaktion entlang beider partieller Mehrfachbindungen unter Einbezug des Carbonylkohlenstoffs plausibel. In Kombination mit der verringerten C–O-Bindungsordnung im Dreiring erlaubt dies die vollständige Spaltung der ehemaligen Mehrfachbindung des CO-Substituenten am Borylen **23** unter Insertion in den Dreiring. Unter Berücksichtigung des Boratoms kann **23** somit auch als Boranalogon der Ketene bezeichnet werden.^[322] Diese Substanzklasse der organischen Chemie reagiert meist über die C–C-Bindung und lediglich bei Dimerisierung entlang der Carbonylfunktion.^[323] Im vorliegenden Fall können unter identischen Reaktionsbedingungen Reaktivitäten entlang beider π -Bindungen beobachtet werden.

Insgesamt lassen sich die Resultate dieses Kapitels als erste Hinweise auf den metallomimetischen Charakter des CO-Borylens einordnen, da es zur Addition eines Nucleophils an das Carbonylkohlenstoffatom des borgebundenen CO-Substituenten kommt. Durch die Umsetzung mit Carbenen konnten hierbei diverse Struktur motive beobachtet und diese zu einem Gesamtbild in Form eines postulierten Mechanismus zusammengefasst werden.

2.2.2 Reaktivität von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) gegenüber aliphatischen Alkylolithiumverbindungen und Alkalimetallamiden

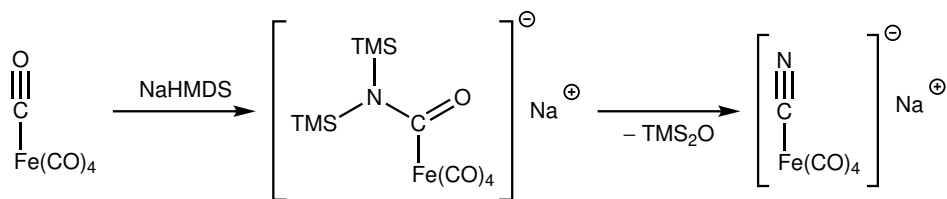
Die beobachteten Reaktivitäten des CO-Borylens (cAAC^{Me})BHCO (**23**) gegenüber Carbenen konnten bereits die elektrophile Natur der Carbonylfunktion unter Beweis stellen. Neben den Carbenen ist aus der Übergangsmetallchemie bekannt, dass Alkalimetallverbindungen ebenfalls in der Lage sind nucleophil an CO-Liganden anzugreifen.

In diesem Zusammenhang stellt neben der *Fischer*-Carbensynthese die *Hiebersche* Basenreaktion ausgehend von Metallcarbonylen einen Meilenstein in der Übergangsmetallchemie dar, da so erstmals Carbonylmetallhydride synthetisiert werden konnten.^[324–327] Zunächst erfolgt hierbei die Addition eines Hydroxidions an einen CO-Liganden unter Schwächung der M–C-Bindung. Anschließend kommt es vermutlich zu einer β -Hyrideliminierung und unter Abspaltung von CO₂ bildet sich der Alkalimetallmetallatkomplex.^[328] Im letzten Schritt wird durch wässrige Aufarbeitung das jeweilige Carbonylmetallhydrid erhalten (Schema 2.27).



Schema 2.27: *Hiebersche*-Basenreaktion ausgehend von Fe(CO)₅ mit NaOH.^[328]

Während es bei den Alkalimetallhydroxiden zur Verdrängung eines Liganden kommt, ist es ebenso möglich, einen CO-Liganden in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls chemisch umzuwandeln. Diese Reaktion konnte von *Wannagat* und Mitarbeitern 1965 durch die Umsetzung eines Metallcarbonyls mit einem Natriumamid realisiert werden.^[329–331]



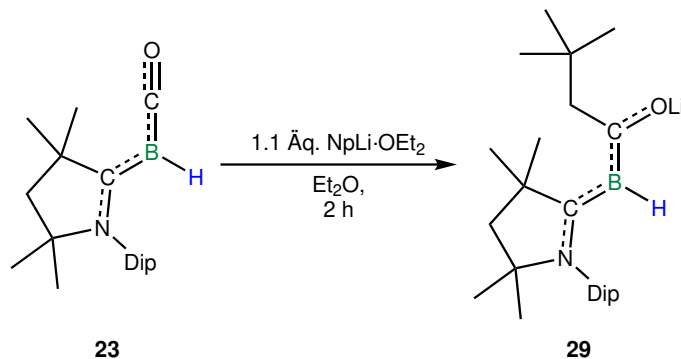
Schema 2.28: Darstellung von Na[Fe(CO)₄(CN)] durch Umsetzung von [Fe(CO)₅] mit NaHMDS.^[330]

Nach dem nucleophilen Angriff des Amids am Carbonylkohlenstoffatom wird in einem zweiten Schritt formal das Sauerstoffatom des Carbonylliganden durch ein Stickstoffatom substituiert. Triebkraft der Reaktion stellt die Knüpfung zweier Si–O-Bindungen unter Bildung von Hexamethyldisiloxan dar. Das Natriumatom verbleibt hierbei am anionischen Cyanidliganden und stabilisiert so die negative Ladung (Schema 2.28).

Während die Umsetzung des CO-Borylens **23** mit Carbenen in einigen Fällen zu Folgereaktionen unter Ringschluss führt, wurde im Folgenden versucht, die negative Ladung am Carbonylsauerstoffatom durch Alkalimetalle zu stabilisieren.

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung von **23** mit einem Äquivalent Neopentyllithium in Diethylether zeigt nach wenigen Minuten im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung eine neue breite Resonanz bei $\delta = 17$ ppm. Diese nimmt über einen Zeitraum von zwei Stunden an Intensität zu und stellt letztendlich das alleinige ^{11}B -NMR-Signal dar (Schema 2.29).



Schema 2.29: Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCNpO}]$ (**29**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BICO}$ (**23**) mit Neopentyllithium.

Langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei -30°C liefert geeignete orange Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse. Verbindung **29** kann auf diesem Weg in einer Ausbeute von 90% erhalten werden.

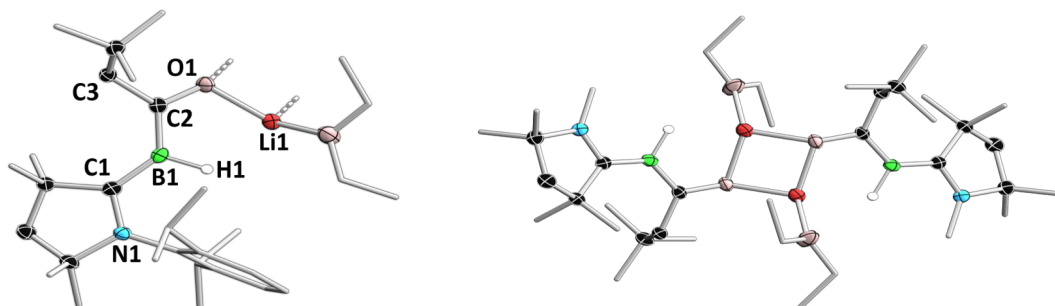


Abbildung 2.45: Molekülstruktur von **29** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die *Diisopropylphenyl*substituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{N1}-\text{C1}$ 1.3969(18), $\text{C1}-\text{B1}$ 1.498(2), $\text{B1}-\text{C2}$ 1.525(2), $\text{C2}-\text{O1}$ 1.3084(17), $\text{C2}-\text{C3}$ 1.5204(19); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, $\text{N1}-\text{C1}-\text{B1}-\text{C2}$ 176.57(13), $\text{C1}-\text{B1}-\text{C2}-\text{O1}$ 163.27(14).

Die Struktur im Festkörper ist dimer, wobei zwei Moleküle von **29** über ihr jeweiliges Lithiumatom miteinander verbrückt sind (Abbildung 2.45). Die Konstitution belegt klar den nucleophilen Angriff des Carbanions an der Carbonylfunktion des Borylens **23**. Die beiden Alkalimetallatome werden zudem von je einem Lösungsmittelmolekül Et_2O stabilisiert. Ein im Zentrum des O_2Li_2 -Vierring liegendes Inversionszentrum überführt beide Hälften ineinander, weshalb die Bindungsparameter identisch sind und diese nur anhand des links abgebildeten Monomers diskutiert werden.

Analyse der Bindungslängen offenbart eine Aufweitung der N1–C1-Bindung gegenüber **23** von 1.3441(17) Å auf 1.3969(18) Å während der Abstand des Carbenkohlenstoffatoms zum Boratom unbeeinflusst bleibt. Aufgrund des weiteren Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom verlängert sich die C2–B1-Bindung um etwa 8 pm im Vergleich zum Edukt (1.446(2) Å) und auch der C2–O1-Abstand ist deutlich auf 1.3084(17) Å aufgeweitet (**23**: 1.1656(18) Å). Somit stellen alle bislang erwähnten Bindungen partielle Mehrfachbindungen dar und die beiden zentralen Atome B1 und C2 sind klar sp²-hybridisiert. Dies wird an einer Winkelsumme von 360° und je drei Bindungspartnern klar ersichtlich. Der Neopentylsubstituent ist über eine Einfachbindung (C2–C3 1.5204(19) Å) an das Carbonylkohlenstoffatom gebunden.^[217]

Beim Vergleich mit **27**, dem Produkt der Umsetzung mit *i*Bu, zeigt sich, dass die Koordination der Lewis-Säure Li⁺ in **29** zu einer Aufweitung der C2–O1-Bindung auf 1.3084(17) Å führt, während diese bei Reaktion des CO-Borylens **23** mit *i*Bu bei 1.279(2) Å liegt. Abgesehen von diesem deutlichen Unterschied weichen die strukturellen Parameter beider Verbindungen kaum voneinander ab und beide zeigen signifikanten Doppelbindungscharakter entlang der zentralen Einheit.

Der ausgeprägte Mehrfachbindungscharakter von **29** wird auch an den Torsionswinkeln ersichtlich. Diese belaufen sich auf 176.57(13)° bzw. 163.27(14)° entlang der N1–C1–B1–C2–O1-Einheit und erlauben so eine Delokalisation der π-Elektronendichte über alle beteiligten Atome. In quantenchemischen Berechnungen äußert sich der partielle Doppelbindungscharakter in den ermittelten NBO- und MBO-Bindungsordnungen (Tabelle 2.9).

Tabelle 2.9: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von Li[(cAAC^{Me})BHCNpO] (**29**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.3969(18)	1.397	1.00	1.13
C1–B1	1.498(2)	1.507	1.81	1.49
B1–C2	1.525(2)	1.530	1.19	1.36
C2–O1	1.3084(17)	1.309	1.00	1.27
C2–C3	1.5204(19)	1.521	1.00	1.00

Hierbei zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen den theoretischen Beschreibungen gemäß der NBO- und MBO-Analyse. Die NBO-Analyse spricht **29** weitestgehend lokalisierte Einfachbindungen zu und lediglich die B–C-Bindungen erhalten Mehrfachbindungscharakter. Im Rahmen der MBO-Analyse ergeben sich hingegen für alle aufgelisteten Atome partielle Doppelbindungen, einzig der neu geknüpften C2–C3-Bindung zum Neopentylsubstituenten wird eine Bindungsordnung von eins zugewiesen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der deutlichen Diskrepanz beider theoretischen Modelle untereinander zeigt sich, dass diese für eine sinnvolle Beschreibung der Bindungssituation mit den Strukturparametern im Festkörper kombiniert werden müssen. Demnach erscheint die MBO-Analyse als zutreffender, um die vorliegende Bindungssituation mit einer ausgeprägten Delokalisation zu beschreiben. Dieser Befund wird ferner durch einen Blick auf die Grenzorbitale von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCNpO}]$ (**29**) untermauert (Abbildung 2.46).

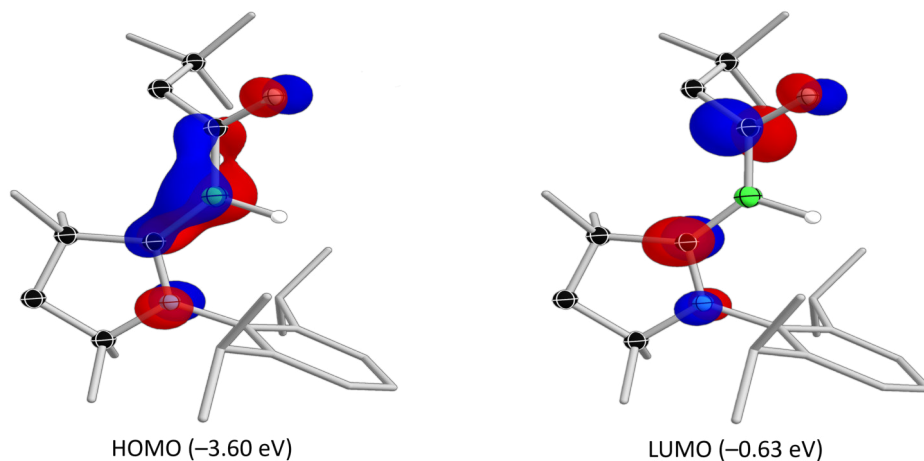


Abbildung 2.46: Grenzorbitale von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCNpO}]$ (**29**) mit zugehörigen Energien.

Das HOMO zeigt vornehmlich eine π -symmetrische Delokalisation der Elektronendichte über das Boratom und die beiden daran gebundenen Kohlenstoffatome an. Das LUMO stellt die entsprechende antisymmetrische Kombination mit einer Knotenebene am zentralen Boratom dieser Einheit dar.

Gerade das HOMO hat eine charakteristische Gestalt und unterstützt somit eine Beschreibung der Bindungssituation im Rahmen der MBO-Analyse, da die klar ersichtliche Delokalisation entlang der zentralen C–B–C-Einheit mit einem partiellen Mehrfachbindungscharakter dieser Bindungen einhergeht (Tabelle 2.9).

Diese beiden Grenzorbitale beeinflussen darüber hinaus auch die optischen Eigenschaften von **29** stark. In Abbildung 2.47 ist links deren UV-Vis-Spektrum abgebildet, welches ein globales Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ sowie ein lokales Maximum bei $\lambda = 321 \text{ nm}$ mit einer Schulter bei $\lambda = 341 \text{ nm}$ aufweist. Dem globalen Maximum können mittels TD-DFT-Rechnungen die Übergänge HOMO-LUMO und HOMO–1-LUMO+1 bei $\lambda_{\text{calc}} = 406 \text{ nm}$ zugeordnet werden.

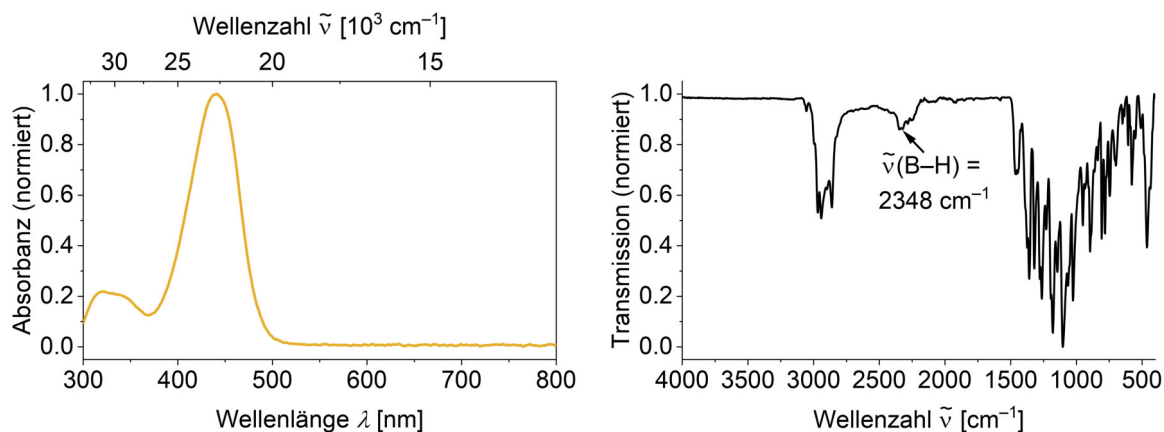
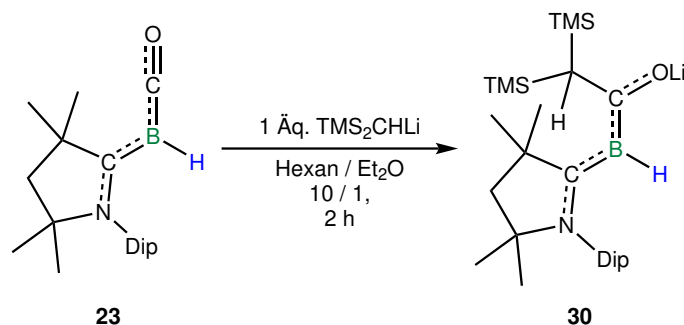


Abbildung 2.47: UV-Vis-Spektrum von **29** in THF (links) und IR-Spektrum von **29** im Festkörper (rechts).

Im IR-Spektrum von **29** im Festkörper ist die charakteristische Bande der B–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2348 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Das Fehlen einer intensiven Schwingungsbande im Bereich von $\tilde{\nu} = 1600\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ kann als Indiz für die Reduktion der Bindungsordnung der C–O-Bindung herangezogen werden. Üblicherweise zeigen Ketone und Aldehyde mit einer lokalisierten C–O-Doppelbindung in diesem Wellenzahlbereich charakteristische Signale der C–O-Streckschwingung, somit kann von einer geringeren Stärke der entsprechenden Bindung in **29** ausgegangen werden.^[301]

Um die Reaktivität von **23** mit einer Alkylolithiumverbindung durch ein weiteres Substrat zu reproduzieren, wurde das CO-Borylen ($\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{BHCO}$) **23** zusätzlich mit dem doppelt silylsubstituierten Reagenz TMS_2CHLi in einer 10 / 1 Mischung von Hexan und Diethylether umgesetzt, wobei analog zur Umsetzung mit Neopentylolithium nach wenigen Minuten zu eine neue Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 16 \text{ ppm}$ detektierbar ist. Nach zwei Stunden Rühren bei RT kann vollständiger Umsatz und ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von gelborange nach rotorange beobachtet werden (Schema 2.30).



Schema 2.30: Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}]$ (**30**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) mit TMS_2CHLi .

Abdampfen des Lösungsmittels bei RT liefert orange Kristalle von **30** in 95-prozentiger Ausbeute, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Struktur von **30** im Festkörper ist in Abbildung 2.48 gezeigt.

2 Diskussion der Ergebnisse

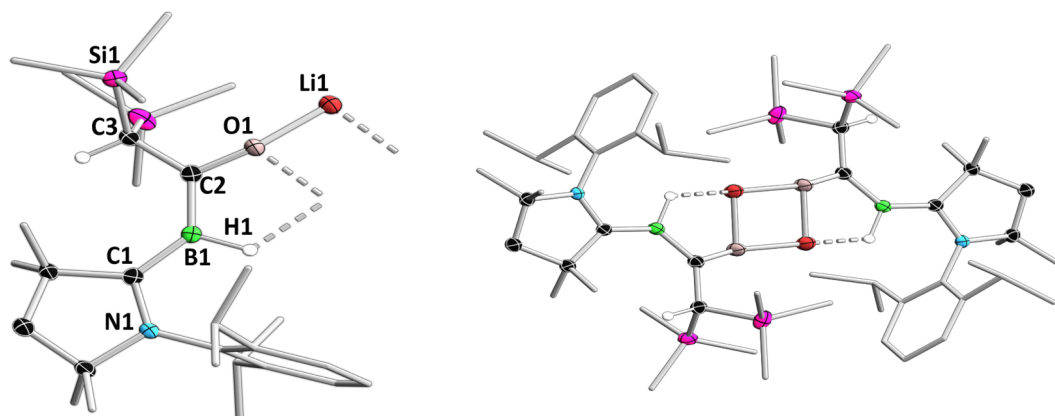


Abbildung 2.48: Molekülstruktur von **30** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die *Diisopropylphenyl*-substituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.3851(15), C1–B1 1.4969(18), B1–C2 1.5181(18), C2–O1 1.3189(15), C2–C3 1.5048(16); $\sum \sphericalangle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \sphericalangle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 176.89(13), C1–B1–C2–O1 173.72(13).

Das Resultat der Einkristallstrukturanalyse belegt wie bei **29** den Angriff des nucleophilen Kohlenstoffatoms von TMS_2CHLi am Carbonylkohlenstoffatom von **23**. Hierbei gleichen sich die Bindungsparameter von **30** und **29** stark, lediglich die C2–O1- und C2–C3-Bindung weist im Rahmen der Standardabweichung geringfügig andere Bindungslängen auf. Die Orientierung der relevanten Atome im Festkörper ist ebenfalls ähnlich zu **29**. So wird wiederum eine sp^2 -Hybridisierung für die Atome B1 und C2 beobachtet, was anhand der Winkelsummen und der Anzahl gebundener Substituenten deutlich wird. Darüber hinaus weist das Carbenkohlenstoffatom eine trigonal planare Koordination auf und daraus resultierend liegen die Atome N1, C1, B1, C2, O1 und C3 in einer Ebene, was an der geringen Abweichung der N1–C1–B1–C2- bzw. C1–B1–C2–O1-Torsionswinkel von 180° verdeutlicht wird. Diese Planarität ermöglicht den ausgeprägten Doppelbindungscharakter nahezu aller Bindungen entlang dieser Einheit. Einzig die C2–C3-Bindung ist mit 1.5048(16) Å erneut als Einfachbindung zu klassifizieren.^[217] Die Befunde werden zudem durch theoretische Studien gestützt (Tabelle 2.10).

Tabelle 2.10: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}]$ (**30**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.3851(15)	1.393	1.00	1.15
C1–B1	1.4969(18)	1.505	1.81	1.51
B1–C2	1.5181(18)	1.535	1.19	1.37
C2–O1	1.3189(15)	1.315	0.98	1.24
C2–C3	1.5048(16)	1.508	1.00	1.00

Analog zu **29** fällt für **30** eine gute Übereinstimmung der optimierten Geometrie mit den Parametern der Festkörperstruktur auf. Ebenso kann ein deutlicher Unterschied zwischen der NBO und MBO ausgemacht werden. In Kombination mit den erhaltenen Daten der Einkristallstrukturanalyse lässt sich die Bindungsordnung nach *Mayer* als repräsentativer bezeichnen.

Die Grenzorbitale von **30** weisen nahezu identische Gestalt zu denen in **29** auf und besitzen demnach π -bindende (HOMO) bzw. π -antibindende (LUMO) Anteile bezüglich der delokalisierten zentralen C₂B-Einheit (Abbildung 2.49).

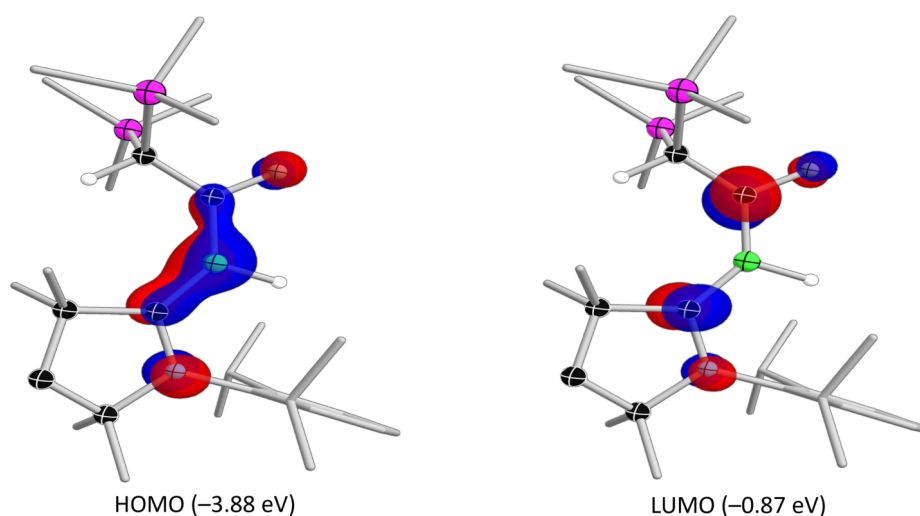


Abbildung 2.49: Grenzorbitale von Li[(cAAC^{Me})BHCCH(SiMe₃)₂O] (**30**) mit zugehörigen Energien.

Das dominante Absorptionsmaximum im UV-Vis-Spektrum von **30** bei $\lambda_{max} = 447$ nm kann mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen wie bei **29** den HOMO-LUMO- und HOMO-1-LUMO+1-Übergängen zugeordnet werden, wobei die Lage des Maximums die optischen Eigenschaften von **30** erklärt (Abbildung 2.50, links).

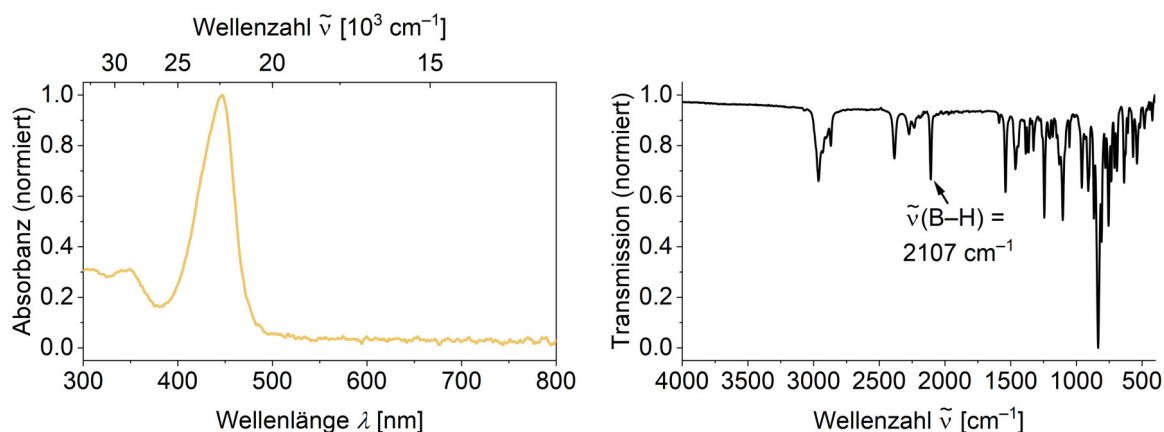


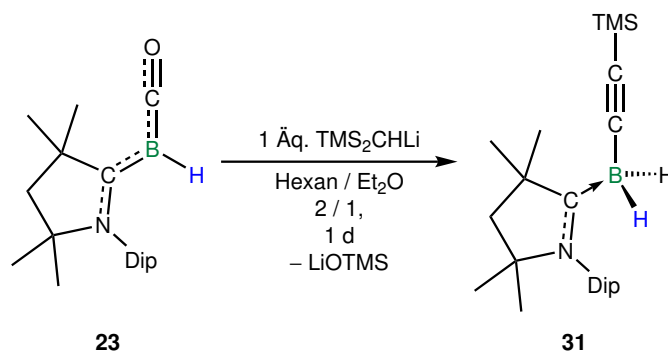
Abbildung 2.50: UV-Vis-Spektrum von **30** in THF (links) und IR-Spektrum von **30** im Festkörper (rechts).

2 Diskussion der Ergebnisse

Das IR-Spektrum von **30** zeigt eine Schwingungsbande bei etwa $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$, welche mittels quantenchemischer Rechnungen in guter Übereinstimmung der B–H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann (Abbildung 2.50, rechts).

Die erhaltenen Daten offenbaren demnach eine große Ähnlichkeit von **29** und **30** hinsichtlich ihrer Konstitution und Konformation im Festkörper sowie der elektronischen Struktur. Dennoch wird ein gravierender Unterschied zwischen beiden Verbindungen beobachtet. Während **29** über mehrere Tage in Lösung stabil ist, unterliegt **30** bei identischen Reaktionsbedingungen einer Folgereaktion. Dieser Umstand macht die Wahl des eingangs erwähnten Lösungsmittelgemischs von Hexan und Diethylether im Verhältnis 10 zu 1 notwendig, da nur durch ein unpolares Lösungsmittel die nachfolgende Reaktion unterbunden werden kann.

So führt die Umsetzung in einer 2 / 1 Mischung aus Hexan und Diethylether vorübergehend zu zwei Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Neben dem Signal von **30** kann ein Triplett bei $\delta = -29.4 \text{ ppm}$ detektiert werden. Darüber hinaus fällt innerhalb von einem Tag ein Feststoff aus und die Reaktionsmischung durchläuft nach einem ersten Farbwechsel von gelb zu rotorange einen weiteren Farbumschlag hin zu gelb (Schema 2.31). Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt im Verlauf die stetige Abnahme der Resonanz bei $\delta = 16 \text{ ppm}$ unter gleichzeitiger Zunahme des Triplettts bei hohem Feld.



Schema 2.31: Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2\text{CC}(\text{SiMe}_3)$ (**31**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) mit TMS_2CHLi .

Nach Entfernen des Lösungsmittels bei RT und Extraktion mit Benzol sowie anschließender Kristallisation bei RT mittels Abdampfen konnten farblose Kristalle von **31** in 58-prozentiger Ausbeute isoliert werden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

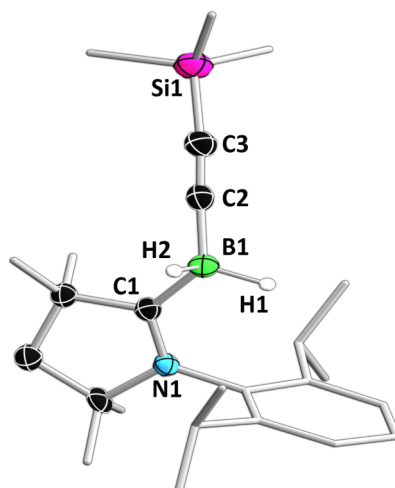


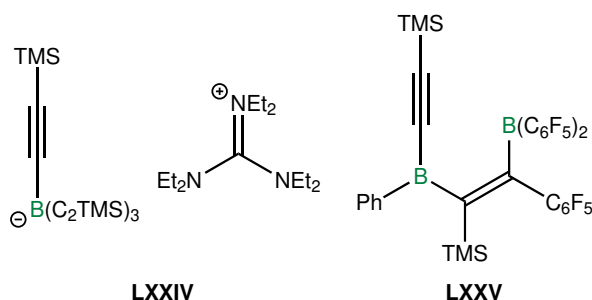
Abbildung 2.51: Molekülstruktur von **31** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.305(3), C1–B1 1.600(4), B1–C2 1.570(4), C2–C3 1.220(4), C3–Si1 1.809(3); B1–C2–C3 176.6(3).

Die Festkörperstruktur von **31** offenbart ein völlig anderes Strukturmotiv im Vergleich zu **29** und **30** und belegt die Bildung des Carbenaddukts eines alkinylsubstituierten Borans (Abbildung 2.51).

Das Boratom B1 liegt sp^3 -hybridisiert vor und trägt neben dem Alkinrest zwei Wasserstoffatome als kovalente Substituenten. Besonders die C1–B1-Bindung ist mit 1.600(4) Å verhältnismäßig lang (1.498(2) Å (**23**), 1.4969(18) Å (**30**)). Damit einhergehend ist der C1–N1-Abstand mit 1.305(3) Å deutlich geringer als beispielsweise im CO-Borylen **23** oder $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}]$ (**30**) mit 1.3441(17) bzw. 1.3851(15) Å. Die kurze C2–C3-Bindung (1.220(4) Å) deutet auf eine Dreifachbindung hin.^[217] Die Bindungssituation um C2 sorgt somit dafür, dass dieses Kohlenstoffatom sp -hybridisiert vorliegt, wie auch am B1–C2–C3-Torsionswinkel nahe 180°.

Aufgrund der Konnektivität und der Bindungslängen kann **31** wie eingangs erwähnt als *Lewis*-Basenaddukt eines Alkinylborans bezeichnet werden. Alkinylborane und Alkinylborate sind bereits seit den 1960er Jahren durch Arbeiten von *Krüerke* bekannt und wurden seither vielfach untersucht.^[332–334] Zwei ausgewählte Vertreter dieser Substanzklassen sind in Schema 2.32 gezeigt, beide verfügen über silylsubstituierte Alkinyleinheiten. Nach der Patentierung des Borats **LXXIV** als Additiv zur Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe 2008 wurde die Festkörperstruktur des Borats 2017 von *Schottenberger* aufgeklärt.^[335,336] Die Darstellung gelang dabei durch Umsetzung von BCl_3 mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von *tert*-Butyllithium und anschließendem Kationenaustausch.

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.32: Ausgewähltes literaturbekanntes Alkynylborat (**LXXIV**) und Alkynylboran (**LXXV**).^[336,337]

Das rechts gezeigte Boran **LXXV** wurde von *Erker et al.* 2018 durch Reaktion des entsprechenden Dialkynylphenylborans mit $B(C_6F_5)_3$ dargestellt und charakterisiert.^[337] Der Vergleich der Strukturparameter von **LXXIV** und **LXXV** mit **31** zeigt, dass das *Lewis*-Basenaddukt **31** in Bezug auf die $B-C_{\text{Alkin}}$ -Bindung (1.570(4) Å) zwischen dem Alkynylboran **LXXV** (1.537(5) Å) und dem Alkynylborat **LXXIV** (1.599(4) Å) einzuordnen ist. Es kommt demnach mit steigender Elektronendichte am Boratom zur Aufweitung der $B-C$ -Bindung, was vermutlich auf eine partielle Delokalisation der π -Elektronendichte der Alkineinheit in das leere p-Orbital am Boratom zurückzuführen ist. Die anderen Strukturparameter unterscheiden sich indes kaum.

Quantenchemische Berechnungen an **31** bestätigen die oben beschriebenen Bindungsparameter und die Bindungssituation. In Tabelle 2.11 sind, neben einem Vergleich der optimierten Struktur mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse, die berechneten Bindungsordnungen aufgelistet.

Tabelle 2.11: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von $(cAAC^{\text{Me}})BH_2CC(SiMe_3)$ (**31**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.305(3)	1.319	1.85	1.50
C1–B1	1.600(4)	1.599	1.11	1.03
B1–C2	1.570(4)	1.572	1.05	1.12
C2–C3	1.220(4)	1.230	2.89	2.34
C3–Si1	1.809(3)	1.835	1.01	0.94

Im Gegensatz zu den Ergebnissen für **29** und **30** liefern die NBO- und MBO-Werte für Verbindung **31** qualitativ ähnliche Resultate. Insbesondere die NBO-Analyse steht in Einklang mit den Parametern der Festkörperstruktur: Der N1–C1-Bindung kommt eine Bindungsordnung nahe zwei zu und die C1–B1-Bindung ist als Einfachbindung zu klassifizieren. Der geringe C2–C3-Abstand spiegelt sich in Form einer Dreifachbindung im Sinne der NBO-Analyse wider. Für die MBO-Analyse wird ein ähnlicher Trend beobachtet, wobei der Mehrfachbindungscharakter in Summe hier weniger stark ausgeprägt ist.

Die C2–C3-Dreifachbindung sticht auch beim Blick auf die Grenzorbitale von **31** hervor. Diese sind in Abbildung 2.52 abgebildet und besonders das HOMO wird von π -symmetrischen Beiträgen dieser Kohlenstoffatome dominiert. Zudem werden σ -symmetrische Anteile der B–H-Einfachbindung aufgefunden. Das LUMO ist demgegenüber fast ausschließlich auf dem Carbenliganden und kann mit der antibindenden Wechselwirkung der C–N-Bindung in Verbindung gebracht werden.

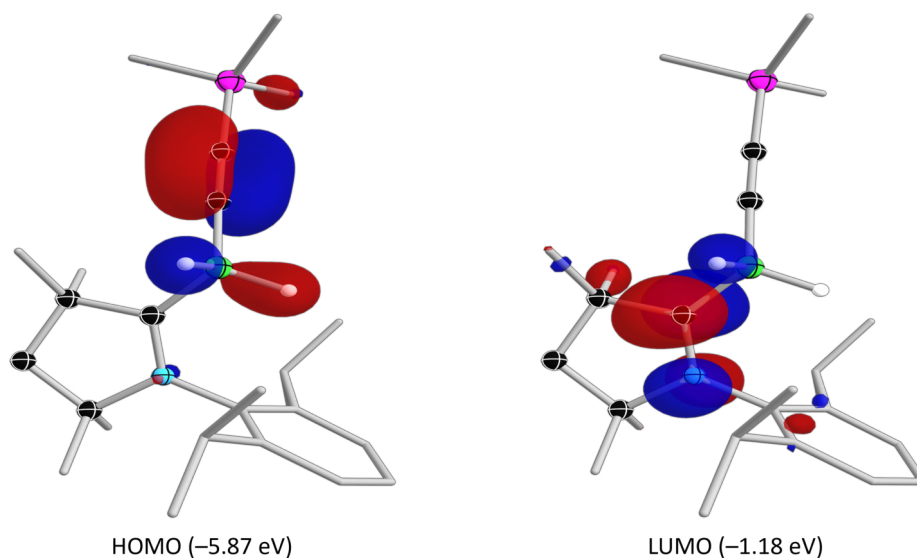


Abbildung 2.52: Grenzorbitale von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2\text{CC}(\text{SiMe}_3)$ (**31**) mit zugehörigen Energien.

Die beiden Wasserstoffatome am zentralen Boratom erweisen sich auch für die IR-spektroskopische Untersuchung von **31** im Festkörper von Bedeutung (Abbildung 2.53).

2 Diskussion der Ergebnisse

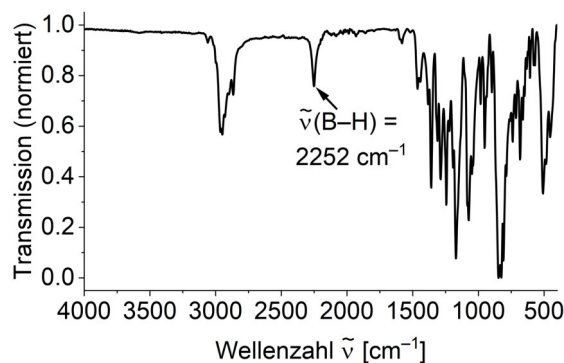
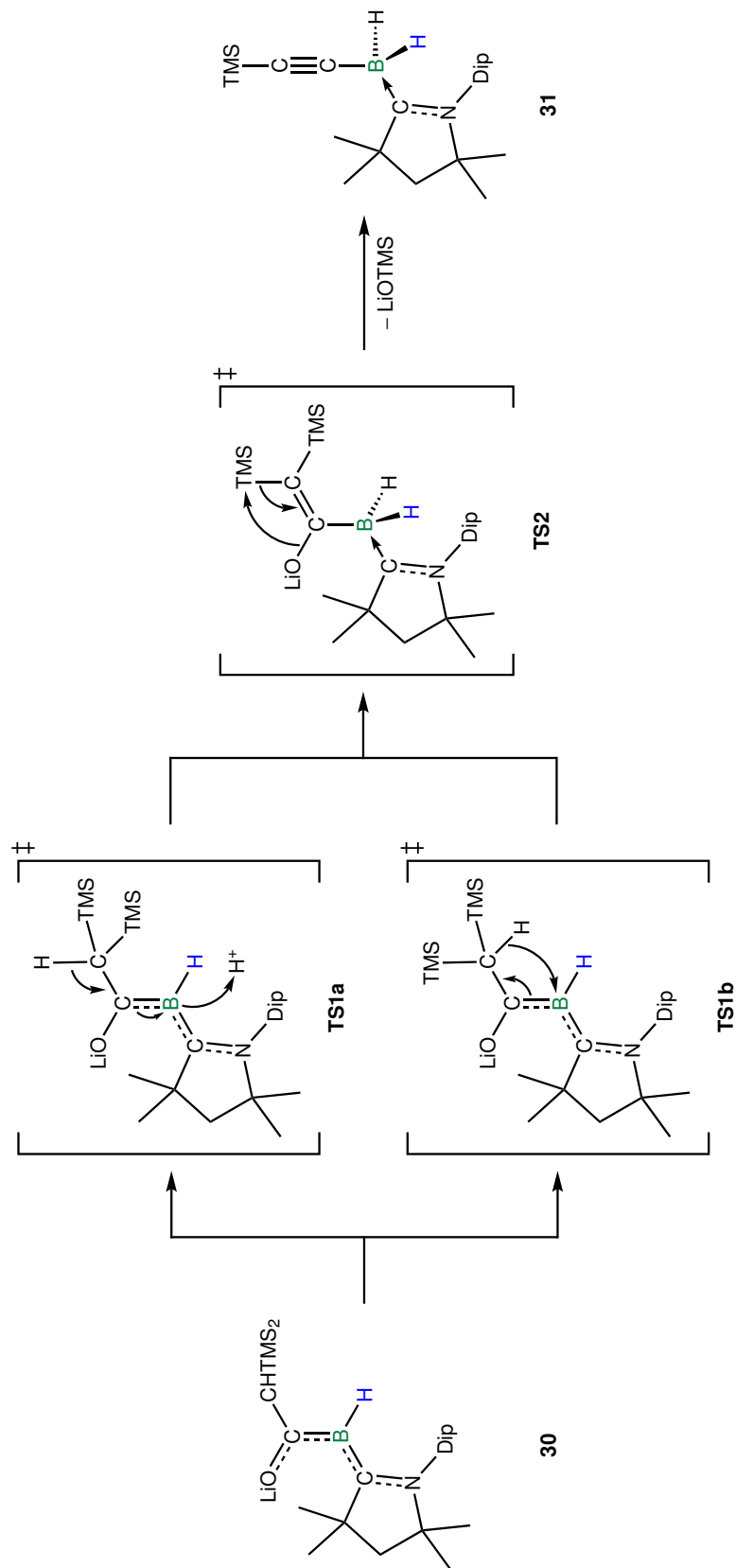


Abbildung 2.53: IR-Spektrum von **31** im Festkörper.

Dem Signal bei $\tilde{\nu} = 2252 \text{ cm}^{-1}$ kann mittels quantenchemischer Untersuchungen jedoch keine eindeutige Valenzschwingung zugeordnet werden. Neben den B–H-Streckschwingungen wäre ebenso eine Schwingung der C–C-Dreifachbindung in guter Übereinstimmung mit dem detektierten Signal.

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von **31** ist in Schema 2.33 skizziert. Dieser geht hierbei von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}]$ (**30**) aus, da die ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten die anfängliche Bildung von **30** aus dem CO-Borylen **23** und dem Nucleophil TMS_2CHLi andeuten.

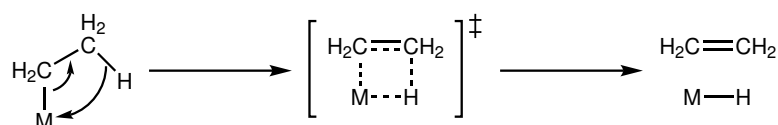
30 unterliegt hierbei in einem ersten Schritt vermutlich formal einer Wasserstoffmigration hin zu einem alkenylsubstituierten Boran (**TS2** in Schema 2.33). Eine derartige Umlagerung ist auf zwei plausiblen Wegen denkbar: Einerseits kann es gemäß **TS1a** zur Deprotonierung am Alkylsubstituenten mit anschließender Reprotonierung am Boratom im Rahmen einer intermolekularen Reaktion kommen. Andererseits ist ein intramolekularer Verlauf unter Beteiligung des alternativen Übergangszustandes **TS1b** möglich.



Schema 2.33: Postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von **31** aus $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}_e})\text{BHCCCH}(\text{SiMe}_3)_2\text{O}]$ (**30**).

2 Diskussion der Ergebnisse

Auf den ersten Blick liegt der einzige Unterschied beider Reaktionen im inter- bzw. intramolekularen Reaktionsverlauf. Bei genauerer Betrachtung gleicht der Pfad über **TS1a** einer Keto-Enol-Tautomerie und die zweite Variante über den Übergangszustand **TS1b** kann als β -Hydridmigration bezeichnet werden. Sofern dem zentralen Boratom metallomimetischer Charakter zugesprochen wird, kann diese intramolekulare Reaktion in Teilen als eine Abwandlung der β -Hydrideliminierung beschrieben werden, bei welcher es aufgrund der partiellen Mehrfachbindung zum Boratom jedoch nicht zur Eliminierung des Substituenten kommt, sondern lediglich zur Verringerung der Bindungsordnung unter Migration (Schema 2.34).



Schema 2.34: Reaktionsverlauf einer β -Hydrideliminierung einer Metallalkylverbindung.^[338]

Derartige Reaktionen sind aus der Chemie der Übergangsmetalle bereits seit den 1970er Jahren bekannt.^[339,340] Sie erfordern im Allgemeinen ein leeres Valenzorbital am Metall und treten für Metallorganyle mit einer $M-C-\sigma$ -Bindung auf. Für die Hauptgruppenelemente kann dieser Reaktionsmechanismus besonders in den Gruppen 1, 2 und 13 beobachtet werden, da hier die Anzahl der Valenzorbitale die Zahl der Valenzelektronen überschreitet und so ein inhärentes Elektronendefizit der Elemente auftritt.^[338]

Die Notwendigkeit eines freien Valenzorbitals eröffnet bereits einen Weg zur Unterdrückung der Reaktion durch elektronische Sättigung des Zentralatoms einer entsprechenden Metallalkylverbindung. Alternativ dazu eignen sich Substituenten ohne β -ständiges Wasserstoffatom, genauso wie sterisch anspruchsvolle Reste zur Unterbindung der Eliminierung. Durch eine Steigerung des sterischen Anspruchs soll hierbei die coplanare Ausrichtung der $C-H$ - zur $M-C$ -Bindung im Verlauf der intramolekularen Reaktion verhindert werden. Als geeignete organische Reste haben sich neben einer Methylgruppe unter anderem Neopentyl $-CH_2C(CH_3)_3$ sowie dessen Siliciumanalogon das Trimethylsilylmethyl $-CH_2TMS$ erwiesen.^[341]

Mit dieser Erläuterung im Hinterkopf lassen sich die Unterschiede von **29** und **30** hinsichtlich ihrer Neigung zur gezeigten Folgereaktion erneut betrachten. Sowohl der Neopentylrest, als auch TMS_2CHLi tragen am α -Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom, welches nach erfolgreichem nucleophilen Angriff am CO-Borylen **23** in β -Stellung zum Boratom steht. Aus sterischen Gesichtspunkten sollte eine β -Hydrideliminierung mit dem Neopentylsubstituenten leichter möglich sein. Unter Berücksichtigung elektronischer Aspekte könnten zwei Eigenschaften des Siliciumatoms zum Tragen kommen.

Zum einen kann der α -Effekt durch Wechselwirkung der Elektronendichte aus σ -Bindungen mit dem σ^* -Orbital der C–Si-Bindung eine negative Ladung in α -Stellung zum Silicium stabilisieren.^[342] Zum anderen erlaubt der β -Effekt die elektronische Stabilisierung positiver Ladungen am β -Atom über Hyperkonjugationseffekte.^[270,271] Der α -Effekt gilt nach heutigem Stand der Wissenschaft als widerlegt und konnte im Rahmen mehrerer Studien auf elektrostatische Wechselwirkungen und die ausgeprägtere Polarisierbarkeit der höheren Homologen zurückgeführt werden.^[343,344]



Schema 2.35: Schematische Darstellung des β -Effekts von Silicium.

In Schema 2.35 ist der β -Effekt, eine Form der Hyperkonjugation, unter Zuhilfenahme relevanter Molekülorbitale skizziert. Donation von Elektronendichte aus dem besetzten Orbital der Si–C- σ -Bindung in das σ^* -Orbital der C–X-Bindung in β -Stellung zum Silicium führt zur Aufweitung der C–X-Bindung (Schema 2.35, links). Kommt es hierbei zur Abspaltung des X-Substituenten als Anion, wird die zurückbleibende positive Ladung durch eine Wechselwirkung der Si–C- σ -Bindung mit dem leeren p-Orbital am Kohlenstoffatom stabilisiert (Schema 2.35, rechts).

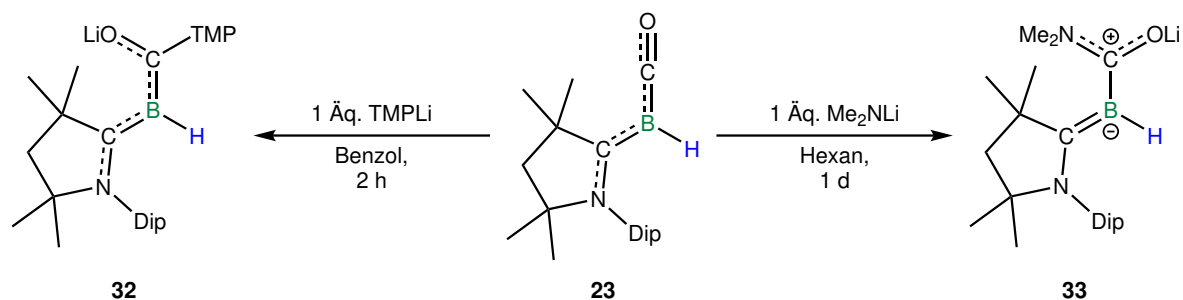
Der β -Effekt der Silylreste von **30** begünstigt eventuell den Aufbau einer positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoffatom unter gleichzeitiger Akkumulation negativer Ladung der benachbarten Atome Bor und Sauerstoff. Diese höhere Elektronendichte am Boratom könnte die intramolekulare β -Hydridwanderung erleichtern, was für einen Reaktionsverlauf über **TS1b** sprechen könnte.

Das Resultat beider Reaktionswege wäre jedoch in beiden Fällen das Carbenaddukt eines alkinylsubstituierten Borans, welches im letzten Schritt durch Abspaltung von LiOTMS in das alkinylsubstituierte **31** übergeht. Demnach handelt es sich beim zweiten Produkt, das während der 1,2-Eliminierung neben dem Boranaddukt ausfällt, vermutlich um LiOTMS.

Nachdem die Alkylolithiumverbindungen ausführlich hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber (*cAAC*^{Me})BHCO (**23**) untersucht wurden, sollte nun weitere Nucleophile betrachtet werden. Hierzu wurde der Fokus zunächst auf verwandte Stickstoffspezies gelegt. Analog zu den Alkalimetallverbindungen mit Alkylsubstituenten sind auch eine Bandbreite an verschiedenen Stickstoffverbindungen mit Alkalimetallen bekannt. Ein Vorteil dieser Substanzklasse ist deren leichter synthetischer Zugang aufgrund der höheren Polarität der N–H-Bindung im Vergleich zur C–H-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sowie das Fehlen α -ständiger Wasserstoffatome speziell bei den verwendeten Alkalimetallamiden 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl (TMP)Li, Me₂NLi und NaHMDS.

2 Diskussion der Ergebnisse

Trotz des deutlich unterschiedlichen sterischen Anspruchs zeigen TMPLi und Me₂NLi bei der Reaktion mit **23** ein identisches Reaktionsverhalten. Bei Umsetzung mit einem Äquivalent an Lithiumamid kann bereits nach wenigen Minuten ein vollständiger Umsatz mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie sowie ein Niederschlag beobachtet werden. Das NMR-Signal des CO-Borylens **23** verschwindet und es erscheint eine breite neue Resonanz bei δ = 11 (TMPLi) bzw. 8 ppm (Me₂NLi) im ¹¹B-NMR-Spektrum. Filtrieren der Reaktionsmischung liefert **32** in 59-prozentiger Ausbeute und Li[(cAAC^{Me})BHC(NMe₂)O] (**33**) kann in einer Ausbeute von 69% erhalten werden (Schema 2.36).



Schema 2.36: Darstellung von Li[(cAAC^{Me})BHC(TMP)O] (**32**) und Li[(cAAC^{Me})BHC(NMe₂)O] (**33**) durch Umsetzung von (cAAC^{Me})BHC(O) (**23**) mit TMPLi bzw. Me₂NLi.

Wie in Schema 2.36 dargestellt, führt die Reaktion von **23** mit Lithiumamiden demnach wie bei Lithiumalkylverbindungen zum Produkt des nucleophilen Angriff an der Carbonylfunktion. Obwohl besonders TMPLi zumeist als nicht nucleophile Base verwendet wird, agiert das Amid hier als Nucleophil.^[345,346] Abdampfen gesättigter Diethyletherlösungen von **32** bzw. **33** bei -30 °C bzw. RT liefert geeignete gelbe Kristalle für Einkristallstrukturanalysen.

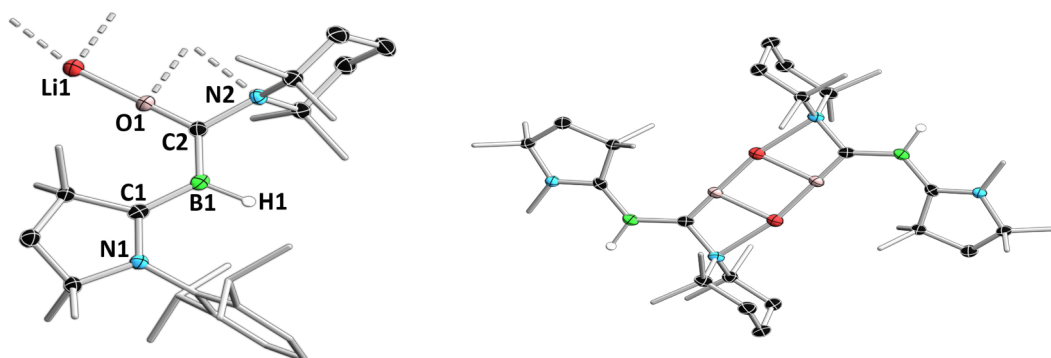


Abbildung 2.54: Molekülstruktur von **32** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.3728(19), C1–B1 1.501(2), B1–C2 1.505(2), C2–O1 1.3123(18), C2–N2 1.5054(19); Σ ∠(B1) ≈ 360, Σ ∠(C2) ≈ 360, N1–C1–B1–C2 170.36(14), C1–B1–C2–O1 6.5(2).

Obwohl die Konnektivität von **32** und **33** im Festkörper vergleichbar ist, zeigen die strukturellen Parameter signifikante Unterschiede, welche deutlich in den Dimeren der borylsubstituierten Säureamiden zum Ausdruck gebracht werden können (Abbildung 2.54 und Abbildung 2.55).

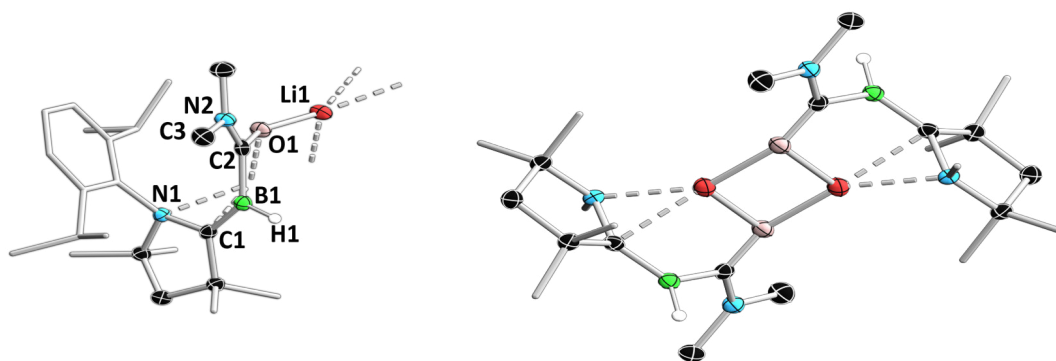


Abbildung 2.55: Molekülstruktur von **33** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die *Diisopropylphenyl*-substituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.479(2), C1–B1 1.444(2), B1–C2 1.604(2), C2–O1 1.2879(19), C2–N2 1.330(2); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 10.4(2), C1–B1–C2–O1 59.3(2).

Im Gegensatz zu den analogen Umsetzungen mit Alkylolithiumverbindungen wird hier in beiden Fällen kein Lösungsmittel in der Einheitszelle der Festkörperstrukturen beobachtet, welches an das Alkalimetall koordiniert. Die Stabilisierung des Li^+ -Ions erfolgt bei **32** und **33** jedoch auf zwei unterschiedliche Arten. Auf der einen Seite zeigt der Vertreter mit Piperidylsubstituenten eine Koordination des Stickstoffatoms im gesättigten Sechsring an das Lithiumatom, während sich bei **33** mit Me_2NLi als nucleophilem Reagenz die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung des Carbenliganden *side-on* zum Kation ausrichtet. In beiden Fällen führt die Wechselwirkung mit dem Alkalimetallion zu einer Pyramidalisierung der Stickstoffatome. Zudem zieht diese Veränderung der Geometrie eine deutliche Beeinflussung der Bindungslängen beim Vergleich beider Festkörperstrukturen nach sich.

Während die C1–N1-Bindung von **32** mit 1.3728(19) Å partiellen Mehrfachbindungscharakter aufweist, bedingt die Koordination des Lithiumatoms in **33** eine Aufweitung auf 1.479(2) Å und resultiert somit in einer Einfachbindung.^[217] Der selbe Trend kann auch für die C2–N2-Bindung beobachtet werden. Hier kommt es durch die Stickstoff-Lithium-Wechselwirkung zu einer Verlängerung um mehr als 15 pm von 1.330(2) Å (**33**) auf 1.5054(19) Å (**32**), was vermutlich auch auf den sterischen Anspruch der Methylgruppen am Piperidylsubstituenten zurückzuführen ist.

2 Diskussion der Ergebnisse

Neben den Effekten, die direkt mit den Alkalimetallatomen verbunden sind, werden noch weitere deutliche Unterschiede zwischen **32** und **33** aufgefunden, welche getrennt für beide Spezies diskutiert werden sollen.

Für **32** führt die Donation von Elektronendichte vom Piperidylstickstoffatom zum Lithiumkation dazu, dass die C2–N2-Bindung von **32** kaum mehr Mehrfachbindungscharakter aufweist, wie für ein typisches Säureamid zu erwarten wäre, stattdessen findet die Delokalisation der π -Elektronendichte entlang der gesamten N1–C1–B1–C2–O1-Einheit statt und allen inkludierten Bindungen kommt partieller Mehrfachbindungscharakter zu. Die coplanare Ausrichtung dieser Atome wird durch den C1–B1–C2–O1 ($6.5(2)^\circ$) und den N1–C1–B1–C2-Torsionswinkel ($170.36(14)^\circ$) verdeutlicht.

In **33** geht die Koordination des Lithiumatoms am Pyrrolidinring des Carbens mit einer starken Pyramidalisierung des Stickstoffatoms und einer lokalisierten Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom einher (Abbildung 2.55). Als Folge ist die C1–B1-Bindung von **33** ($1.444(2) \text{ \AA}$) im Vergleich zu **32** ($1.502(2) \text{ \AA}$) um etwa 6 pm verkürzt und kann in **33** somit als Doppelbindung beschrieben werden. **33** stellt demnach ein Alkylidenborat dar. Alkylidenborane, die ungeladenen Analoga mit nur einem kovalent gebundenen Substituenten am Boratom, sind bereits seit den 1990er Jahren durch Arbeiten von *Paetzold* und *Berndt* bekannt und zeigen typischerweise B–C-Bindungslängen im Bereich von 1.36 bis 1.39 \AA .^[347–349] Im Beispiel eines Diethyletheraddukts beträgt der B–C-Abstand $1.431(8) \text{ \AA}$, was in guter Übereinstimmung mit der C1–B1-Bindungslänge der zwitterionischen Verbindung **33** ($1.444(2) \text{ \AA}$) steht.^[348] Aufgrund der ausgeprägten Wechselwirkung des cAACs mit dem Boratom ist die B1–C2-Bindung ($1.604(2) \text{ \AA}$) von **33** hingegen stark aufgeweitet, was klar auf eine Einfachbindung hinweist.^[217] Als weiterer Hinweis auf die isolierte σ -Bindung kann der C1–B1–C2–O1-Torsionswinkel mit $59.3(2)^\circ$ gesehen werden, da dieser eine deutliche Verdrehung des Carbonylfragments gegenüber der C1–B1–H1-Ebene darstellt. Im Gegensatz dazu lassen die Bindungslängen innerhalb der Carbonylfunktion von **33** auf eine Delokalisation der π -Elektronendichte von O1 zu N2 schließen, da diesen zufolge sowohl der O1–C2-, als auch der C2–N2-Bindung partieller Mehrfachbindungscharakter zukommt.

Tabelle 2.12: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{TMP})\text{O}]$ (**32**) und $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{NMe}_2)\text{O}]$ (**33**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]		Länge (QM) [Å]		NBO		MBO	
	32	33	32	33	32	33	32	33
N1–C1	1.3728(19)	1.479(2)	1.379	1.472	1.00	1.06	1.20	0.97
C1–B1	1.501(2)	1.444(2)	1.520	1.463	1.39	1.87	1.39	1.75
B1–C2	1.505(2)	1.604(2)	1.516	1.602	1.40	1.06	1.43	1.02
C2–O1	1.3123(18)	1.2879(19)	1.305	1.283	1.00	1.53	1.24	1.43
C2–N2	1.5054(19)	1.330(2)	1.507	1.352	1.00	1.42	0.85	1.30

Diese Beschreibung der Bindungssituationen von **32** und **33** wird auch durch die Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen gestützt (Tabelle 2.12). Demnach weisen in **32** laut MBO-Analysen alle Bindungen, außer C2–N2, partiellen Doppelbindungscharakter auf. Im Rahmen der NBO-Analyse kommt hingegen lediglich den beiden Bor–Kohlenstoff-Bindungen Mehrfachbindungscharakter zu. Dementsprechend scheint die MBO-Analyse eher im Einklang mit den erhaltenen Parametern im Festkörper zu sein.

Für **33** decken sich die beiden quantenchemischen Bindungsordnungen hingegen weitestgehend und korrelieren insgesamt gut mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse. Mit einer Bindungsordnung von 1.87 bzw. 1.75 ist die C1–B1-Bindung als Doppelbindung zu beschreiben und den C2–O1- und der C2–N2-Bindungen kann partieller Mehrfachbindungscharakter zugesprochen werden. Eine Einfachbindung liegt gemäß der theoretischen Betrachtung zwischen den Atomen N1 und C1 sowie B1 und C2 vor.

Neben den Bindungsordnungen können auch die Grenzorbitale von **32** und **33** den quantenchemischen Untersuchungen entnommen werden, diese sind in Abbildung 2.56 graphisch dargestellt.

Sie sind für **32** denen von **29** und **30** sehr ähnlich, wobei das HOMO die charakteristische π -symmetrische Elektronenverteilung entlang der C–B–C-Einheit mit jeweils dazu antibindenden Orbitalkoeffizienten am Stickstoffatom des Pyrrolidinrings und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe beschreibt. Das LUMO zeigt hingegen keine lokalisierte Elektronendichte am Boratom, sondern besteht vorwiegend aus den antibindenden Kombinationen der π -Bindungen innerhalb der Carbonyleinheit und des NC_4 -Heterocyclus.

2 Diskussion der Ergebnisse

Der Einsatz von Me_2NLi als Nucleophil bedingt eine grundlegend andere Zusammensetzung der Grenzorbitale von **33**. Das HOMO ist in diesem Fall von der π -Bindung zwischen dem Carbensubstituenten und dem Boratom geprägt und die Verdrehung der Säureamideinheit verhindert die Delokalisation der Elektronendichte in die Carbonylfunktion. Darüber hinaus treten analog zu **32** Orbitalbeiträge am Stickstoffatom im Carben und am Sauerstoffatom auf. Im Zusammenhang mit der elektronischen Situation der C1–B1-Bindung sind zwei Beschreibungsansätze plausibel, welche im Rahmen der Arbeit nicht weiter beleuchtet wurden. Einerseits ist die Kombination zweier Fragmente mit Triplett-Grundzustand im Sinne kovalenter Bindungen denkbar, andererseits kann die B–C-Doppelbindung durch zwei dative Wechselwirkungen zu Stande kommen. Das LUMO ist in weiten Teilen an der Amidfunktion lokalisiert und lässt sich durch eine antibindende Kombination von p-Orbitalen entlang der O–C–N-Einheit mit zwei Knotenebenen beschreiben.

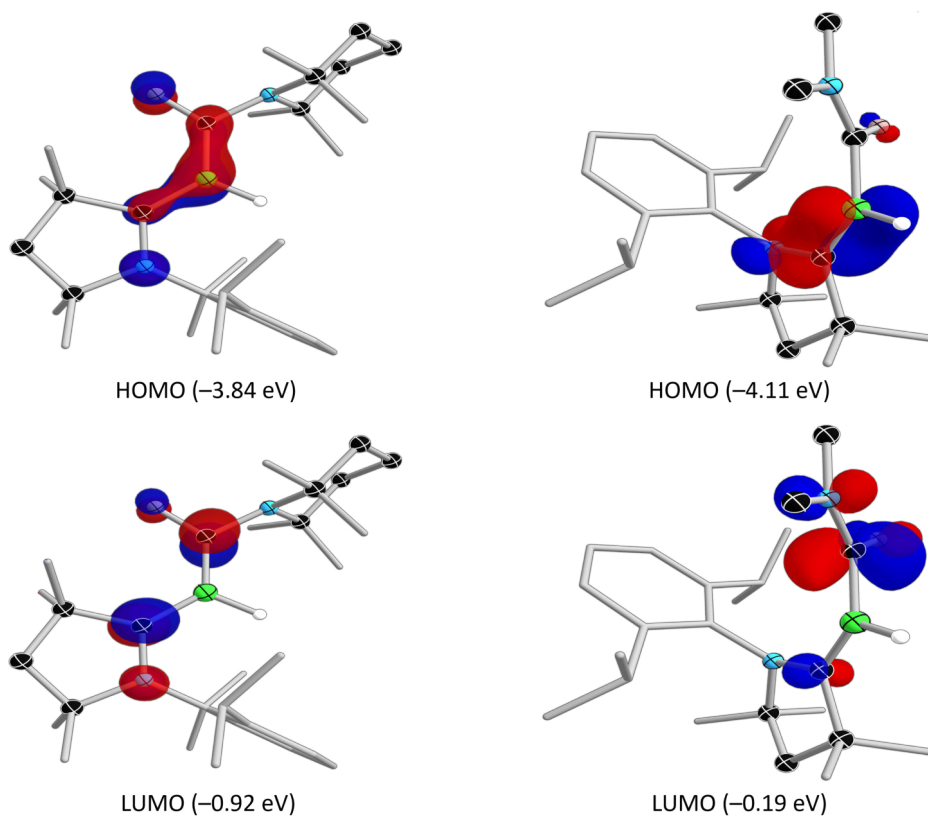


Abbildung 2.56: Grenzorbitale von **32** (links) und Verbindung **33** (rechts) mit zugehörigen Energien.

TD-DFT-Studien zufolge sind die Grenzorbitale auch in die für die optischen Eigenschaften von **32** und **33** verantwortlichen Übergänge involviert. In Abbildung 2.57 sind die UV-Vis-Spektren beider Spezies gezeigt. Für **32** kann ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 363$ nm detektiert werden, welches dem HOMO-LUMO- und HOMO-1-LUMO+1-Übergang bei $\lambda_{calc} = 410$ nm zugeordnet werden kann.

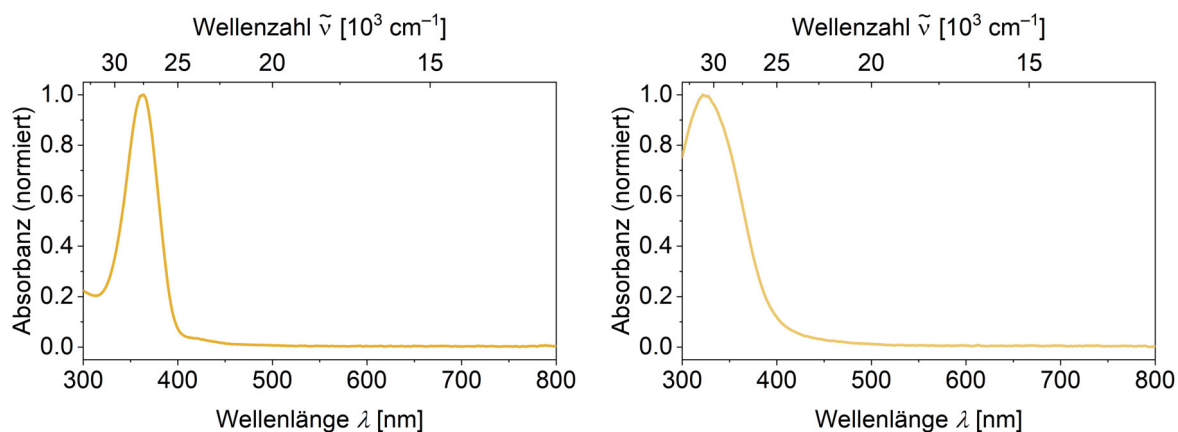


Abbildung 2.57: UV-Vis-Spektren von **32** (links) und **33** (rechts) in THF.

33 weist ein entsprechendes Maximum bei $\lambda_{max} = 322$ nm auf, welches hierbei den HOMO-1-LUMO- und HOMO-LUMO+1- bzw. HOMO-LUMO+3-Anregungen entspricht.

In den IR-Spektren von **32** und **33** kann wiederum die B-H-Valenzschwingung bei etwa $\tilde{\nu} = 2400$ cm^{-1} als charakteristische Bande ausgemacht werden (Abbildung 2.58).

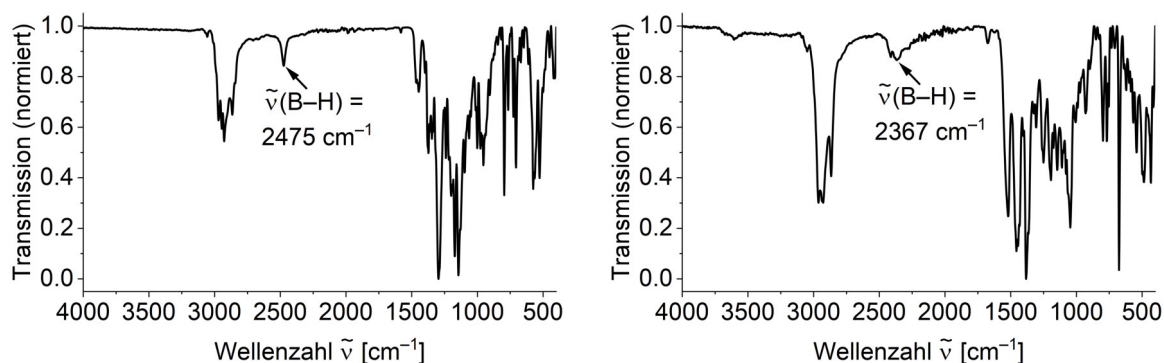
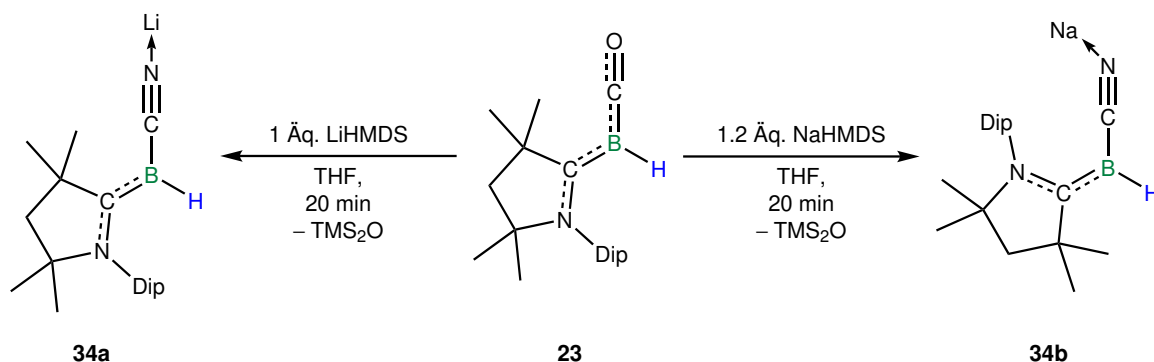


Abbildung 2.58: IR-Spektren von **32** (links) und **33** (rechts) im Festkörper.

2 Diskussion der Ergebnisse

In der Einleitung zu diesem Unterkapitel konnte im Rahmen der Umsetzung eines Metallcarbonyls mit Natrium-*bis*(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) die formale Substitution des Sauerstoffatoms einer Carbonylgruppe durch ein Stickstoffatom demonstriert werden. Diese ungewöhnliche Reaktion erfolgt hierbei unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan und verläuft vermutlich auch unter nucleophiler Addition der Amidbase an das Carbonylkohlenstoffatom.

Um das metallomimetische Verhalten von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) im Bezug auf eine derartige Reaktivität zu untersuchen, wurde **23** mit LiHMDS und NaHMDS umgesetzt. Innerhalb von 20 Minuten konnte hierbei jeweils vollständiger Umsatz im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung anhand einer neuen Resonanz bei etwa $\delta = 11$ ppm nachgewiesen werden. Zudem ist der Reaktionsverlauf mit einer Farbänderung von orange zu gelb verbunden (Schema 2.37).



Schema 2.37: Darstellung von M[(cAAC^{Me})BHCO] (M = Li (**34a**), Na (**34b**)) durch Umsetzung von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) mit LiHMDS bzw. NaHMDS.

Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte für beide Ansätze gelbe Kristalle von **34a** und **34b** die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2.59). Die Festkörperstruktur von **34a** wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten von Dr. Dominic Auerhammer aufgeklärt.^[350] Eine weitergehende Charakterisierung der Verbindungen gelang im Rahmen der Arbeit nicht.

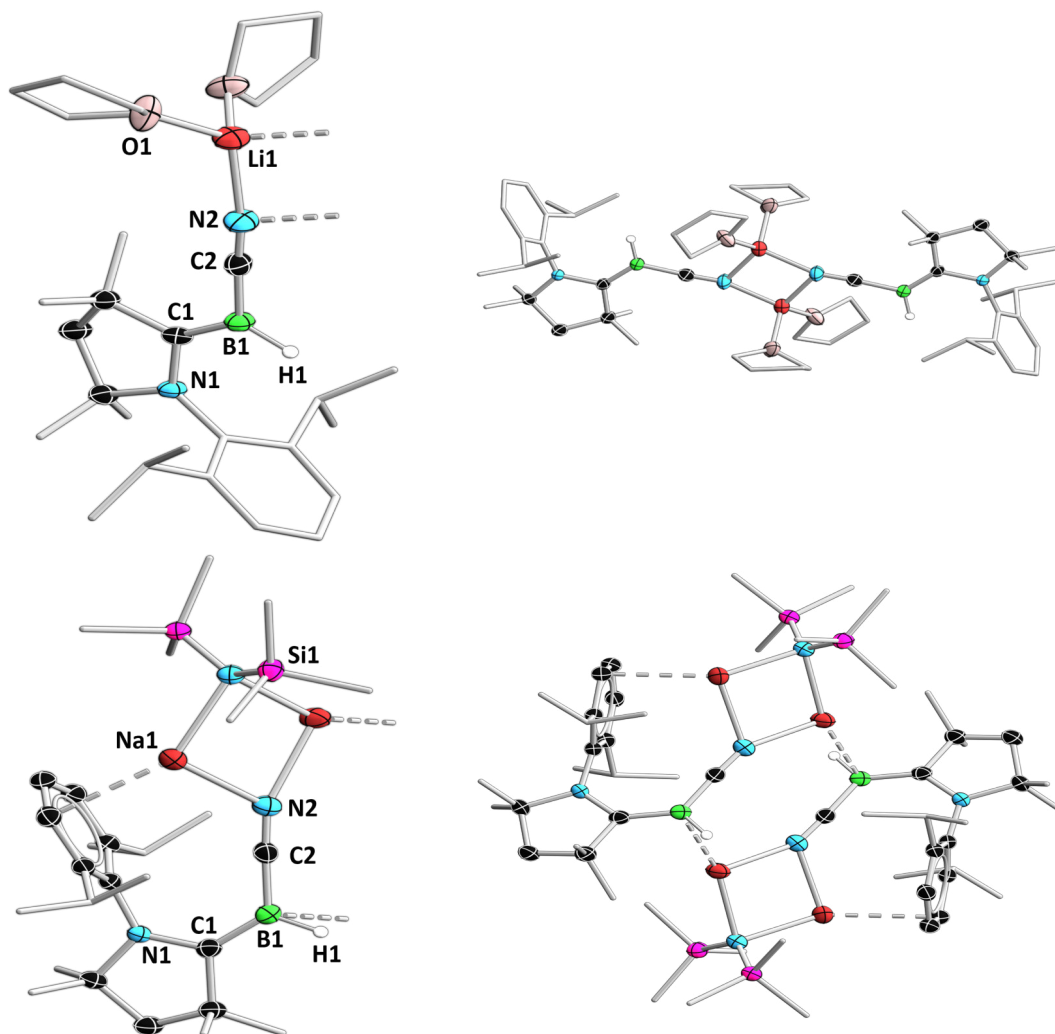


Abbildung 2.59: Molekülstrukturen von **34a** (oben) und **34b** (unten) im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**34a** / **34b**): N1–C1 1.403(3) / 1.3988(17), C1–B1 1.447(3) / 1.463(2), B1–C2 1.529(3) / 1.530(2), C2–N2 1.161(3) / 1.1611(19); $\sum \angle(B1) \approx 360$ / 360, B1–C2–N2 176.1(2) / 176.77(14).

Anhand der Bindungsparameter im Festkörper aus Abbildung 2.59 wird klar, dass die beiden Verbindungen sich stark ähneln. Das Strukturmotiv von **34a,b** ist jeweils ein Borylanion mit je einem Alkalimetallkation als Gegenion. Während das Lithiumzentrum in **34a** durch zwei Lösungsmittelmoleküle im Festkörper stabilisiert wird, erfolgt die Stabilisierung des höheren Homologen **34b** durch Wechselwirkungen mit einem Molekül NaHMDS. Ferner wird eines der Natriumionen vom π -System des *Diisopropylphenyl*substituenten am cAAC-Liganden koordiniert.

Eine genaue Analyse der Bindungslängen deutet partiellen Mehrfachbindungscharakter der N1–C1-Bindung innerhalb des Pyrrolidinrings und die C1–B1-Bindung an. Der B1–C2-Abstand (ca. 1.53 Å) entspricht jeweils einer Einfachbindung.^[217] Innerhalb des Nitrilrests liegen die C2–N2-Bindungen (1.161 Å) im Bereich einer erweiterten Dreifachbindung.^[217] Zusammen mit

2 Diskussion der Ergebnisse

einem B1–C2–N2-Bindungswinkel von nahezu 180° kann somit von einer sp-Hybridisierung des C2-Kohlenstoffatoms ausgegangen werden. Insgesamt tritt demnach eine deutliche Veränderung der elektronischen Struktur gegenüber **23** auf. Während das Borylen vom Carbenliganden bis zur Carbonylfunktion entlang aller Bindungen deutlichen Mehrfachbindungscharakter aufweist, zeigen die Borylanionen **34a** und **34b** eher lokalisierte Bindungen mit geringer Delokalisation der π -Elektronendichte. So sind die N1–C1- (ca. 1.40 Å) und B1–C2-Bindungslängen (ca. 1.53 Å) der Borylanionen im Vergleich zu **23** deutlich aufgeweitet (1.3441(17) Å bzw. 1.446(2) Å). Damit einhergehend ist der C1–B1-Abstand mit etwa 1.45 Å in **34a** und **34b** signifikant kürzer als die analoge Bindung in **23** (1.498(2) Å).

Quantenchemische Studien bestätigen die Beschreibung der Bindungssituation im Festkörper (Tabelle 2.13).

Tabelle 2.13: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von $M[(cAAC^{Me})BHCN]$ (M = Li (**34a**), Na (**34b**)) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]		Länge (QM) [Å]		NBO		MBO	
	34a	34b	34a	34b	34a	34b	34a	34b
N1–C1	1.403(3)	1.3988(17)	1.402	1.410	1.00	1.29	1.08	1.04
C1–B1	1.447(3)	1.463(2)	1.476	1.472	1.92	1.64	1.60	1.62
B1–C2	1.529(3)	1.530(2)	1.515	1.514	1.07	1.37	1.27	1.23
C2–N2	1.161(3)	1.1611(19)	1.185	1.186	2.92	2.62	2.39	2.33

Die gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Bindungsparameter lässt vermuten, dass die Ergebnisse der NBO- bzw. MBO-Analyse eine solide Basis für die theoretische Diskussion bilden. Besonders die Werte der MBO-Analyse scheinen verlässliche Bindungsordnungen zu liefern. Im Gegensatz dazu variieren die Werte der NBO-Analyse etwas, zeigen jedoch qualitativ die selben Trends. Für Verbindung **34a** prognostiziert die NBO-Analyse deutlich lokalisierte Bindungen als für **34b**.

Insgesamt wird die N1–C1-Bindung als Einfachbindung mit geringem Doppelbindungscharakter charakterisiert und der Carbenligand ist durch eine leicht aufgeweitete C1–B1-Doppelbindung mit dem Boratom verknüpft. Des Weiteren erhält die Bindung zum Nitrilrest geringen Doppelbindungscharakter und die C2–N2-Bindung wird als partielle Dreifachbindung beschrieben.

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Befunde ermöglicht es ebenso repräsentative Grenzorbitale der Verbindungen aus den quantenchemischen Berechnungen zu erhalten. Diese sind für Verbindung **34b** in Abbildung 2.60 gezeigt.

Während das LUMO nahezu vollständig auf dem Arylrest des Carbensubstituenten lokalisiert ist, weist das HOMO von **34b** große Ähnlichkeit zu dem von **23** auf und beinhaltet hauptsächlich π -symmetrische Beiträge, welche vom Carbenkohlenstoffatom über das Boratom bis hin zum Kohlenstoffatom des Nitrilrests delokalisiert sind.

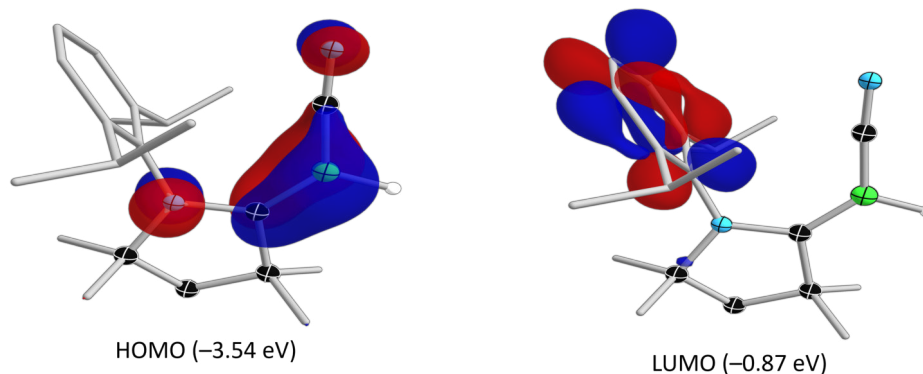
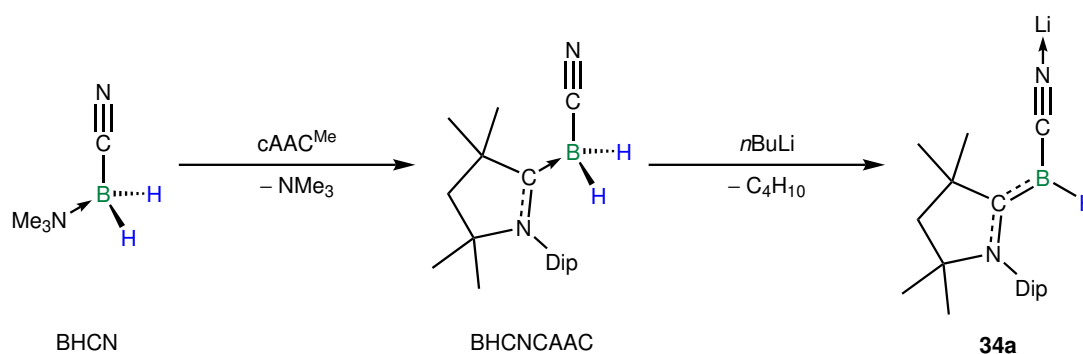


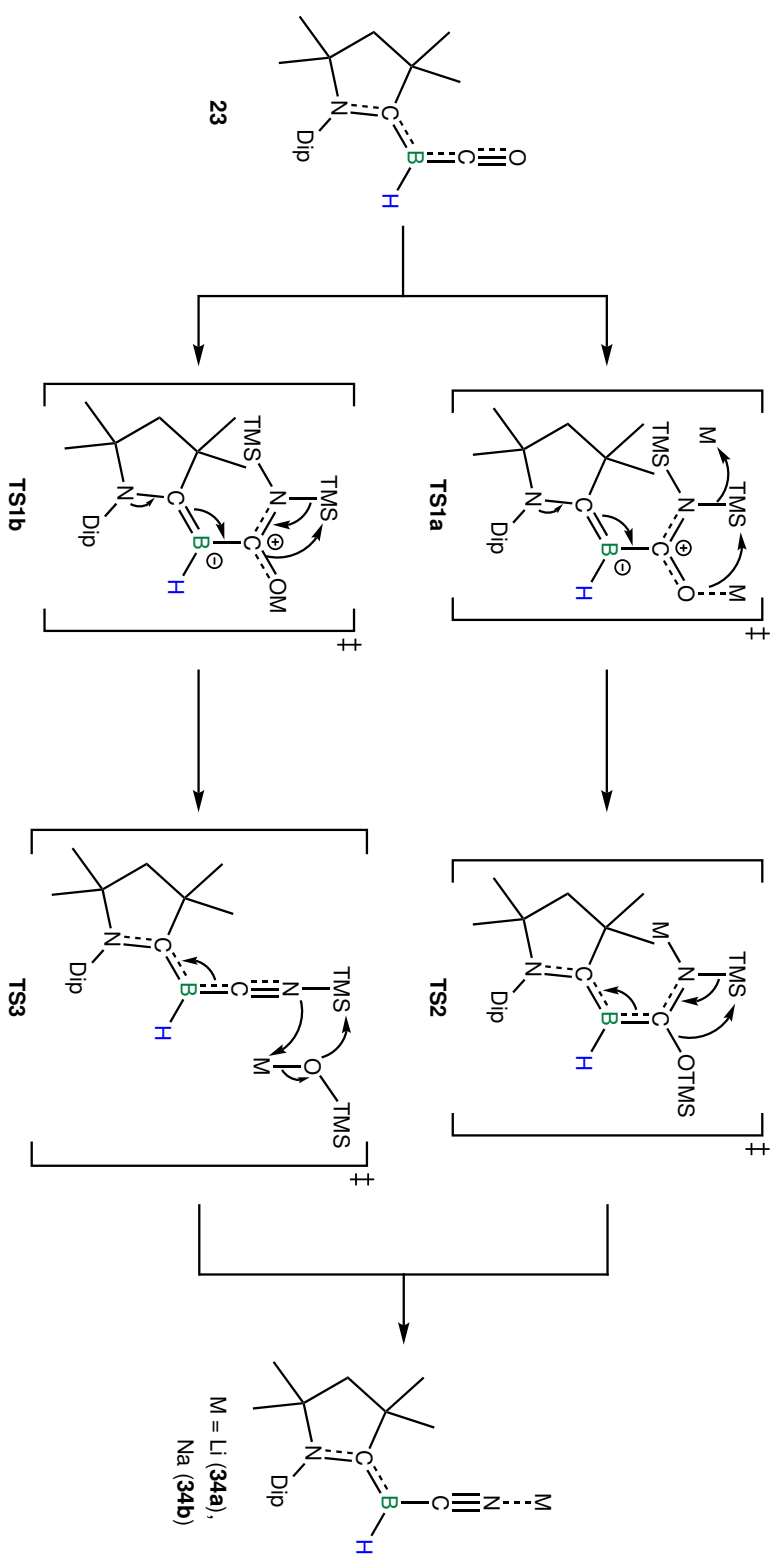
Abbildung 2.60: Grenzorbitale von $\text{Na}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCN}]$ **34b** mit zugehörigen Energien.

Wie bereits erwähnt, wurde **34a** erstmals von *Dr. Dominic Auerhammer* durch Deprotonierung des Cyanoboranaddukts $\text{BH}_2(\text{CN}) \cdot \text{cAAC}^{\text{Me}}$ mit *n*-BuLi dargestellt (Schema 2.38).^[350] Dieser Ansatz erwies sich für die entsprechende Natriumverbindung **34b** jedoch bislang als nicht erfolgreich.



Schema 2.38: Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCN}]$ (**34a**) durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BH}_2(\text{CN})$ mit *n*BuLi.^[350]

Die Bildung der Borylanionen **34a,b** verläuft bei der Umsetzung des CO-Borylens **23** mit den Alkalimetallamiden hingegen ganz anders. Vermutlich können dabei Parallelen zur Reaktion von Metallcarbonylen mit diesen stickstoffzentrierten Nucleophilen gezogen werden, welche in der Einleitung zu diesem Unterkapitel gezeigt wurden.^[329–331]



Schema 2.39: Postulierter Reaktionsverlauf zur Umsetzung des CO-Borylens ($cAAC^{Me}$)BHCO 23 mit LiHMDS bzw. NaHMDS unter Bildung der Verbindungen 34a bzw. 34b.

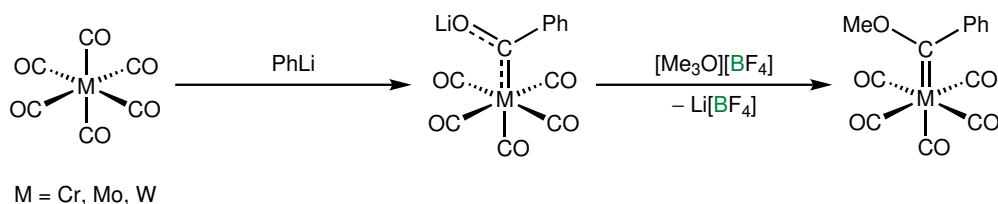
In Schema 2.39 ist ein möglicher Mechanismus zur Bildung von **34a,b** abgebildet. Nachdem im ersten Schritt der Reaktion der nucleophile Angriff am Carbonylkohlenstoffatom erfolgt ist, ergeben sich hierbei zwei mögliche Reaktionspfade. Die Übertragung des Silylrestes kann über die Übergangszustände **TS1a** oder **TS1b** erfolgen. Bleibt die Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung hierbei intakt, wird der Übergangszustand **TS2** erreicht (Schema 2.39, oben). Kommt es jedoch unmittelbar nach dem Silyltransfer zur Spaltung dieser Bindung, verläuft die Reaktion hingegen über **TS3** (Schema 2.39, unten). Nachfolgend würden in beiden Fällen das Borylanion als Endprodukt unter TMS₂O-Eliminierung gebildet werden. Zur Vertiefung und Evaluierung dieser Befunde sind jedoch weitere quantenmechanische Studien notwendig.

Im Rahmen dieses Unterkapitels wurde somit die Reaktivität des Borylens **23** gegenüber Alkalimetallverbindungen untersucht. Neben den Produkten der Addition an die Carbonylfunktion konnte das Sauerstoffatom des CO-Substituenten formal durch ein Stickstoffatom ersetzt werden, indem dieses in einer vermutlich schrittweisen Silylierung als TMS₂O abgespalten wurde.

2.2.3 Reaktivität von (cAAC^{Me})BHCO (23) gegenüber aromatischen Lithiumorganylanen und deren Folgechemie

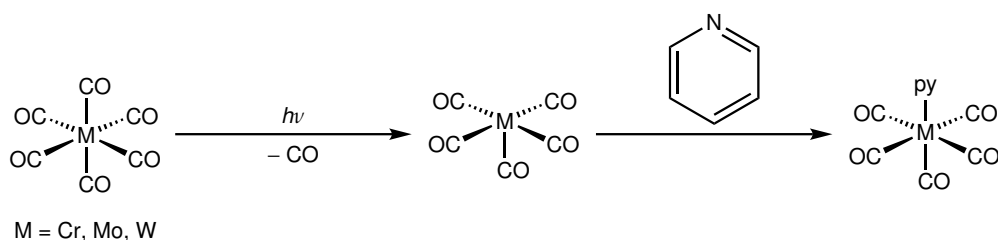
In den vorangegangenen Kapiteln konnte bereits gezeigt werden, dass Nucleophile in der Lage sind, am Carbonylkohlenstoffatom anzugreifen. Außerdem wurden erste Parallelen zwischen (cAAC^{Me})BHCO (23) und Übergangsmetallkomplexen gezogen. Im Folgenden wurde diese Beziehung experimentell tiefgehend untersucht.

Eine charakteristische Reaktion stellt hierbei die Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen ausgehend von Metallcarbonylen dar. Es gelang *Fischer* 1964, durch Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Phenyllithium und anschließender Alkylierung mit einem *Meerwein*-Salz einen der Carbonylliganden in einen Carbenliganden umzuwandeln.^[49] Diese Reaktivität konnte nachfolgend auf alle homoleptischen Metallcarbonyle der Gruppe 6 Triade und weitere Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen übertragen werden (Schema 2.40).^[56,57]



Schema 2.40: Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen aus Hexacarbonylen der Gruppe 6 Metalle durch Umsetzung mit Phenyllithium und einem *Meerwein*-Salz.^[57]

Als weitere typische Reaktivität von Metallcarbonylen ist die photolytische Substitution von CO zu nennen, im Rahmen welcher nach Abspaltung eines CO-Moleküls die freiwerdende Koordinationsstelle von einem anderen geeigneten Liganden besetzt werden kann (Schema 2.41).^[351–354] Hierbei erfolgt die Schwächung der M–C-Bindung synergistisch durch elektronische Anregung in das leere π^* -Orbital der Rückbindung unter gleichzeitiger Verringerung der Elektronendichte des σ -symmetrischen Orbitals der Hinbindung.

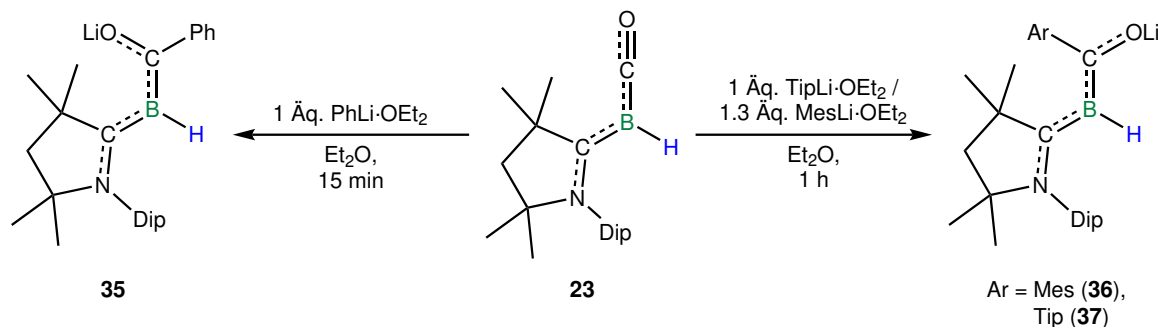


Schema 2.41: Photolytische Substitution eines Carbonylliganden ausgehend von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Pyridin (py).^[353]

In einem ersten Schritt auf dem Weg zur Darstellung eines Boranalogons der *Fischer*-Carbenkomplexe konnte das Borylen **23** bereits mit einer Reihe an metallorganischen Verbindungen umgesetzt werden. Der Fokus lag nun auf der Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden arylsubstituierten Vertreter sowie deren Umsetzungen mit Elektrophilen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) mit einem Äquivalent einer Aryllithiumverbindung in Diethylether liefert bereits kurz nach Zugabe im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein neues breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 11\text{--}15$ ppm, welches gegenüber dem Edukt **23** um etwa 30–35 ppm zu tieferem Feld verschoben ist (Schema 2.42).



Schema 2.42: Darstellung von Li[(cAAC^{Me})BHPhO] (**35**), Li[(cAAC^{Me})BHCMeO] (**36**) und Li[(cAAC^{Me})BHCTipO] (**37**) durch Umsetzung von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) mit ausgewählten Aryllithiumverbindungen.

Allgemein verlaufen alle Reaktionen ohne deutliche optische Veränderungen, lediglich bei der Umsetzung von **23** mit PhLi wird nach etwa 15 Minuten eine schwach rot gefärbte Reaktionslösung erhalten und ein roter kristalliner Feststoff fällt aus. Die Resonanz bei 11 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegt trotz der nur geringen Löslichkeit des Produkts **35** den vollständigen Umsatz. Nach Aufarbeitung kann **35** mit einer Ausbeute von 76% in Form roter Kristalle, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, isoliert werden (Abbildung 2.61).

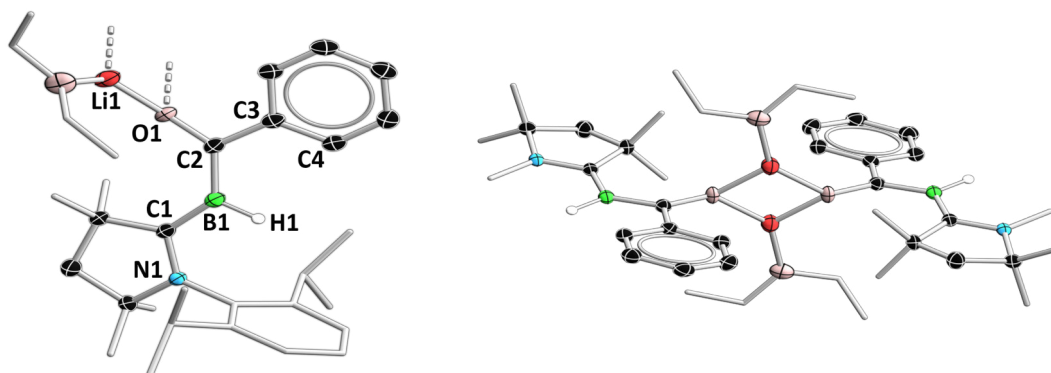


Abbildung 2.61: Molekülstruktur von **35** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.364(2), C1–B1 1.515(3), B1–C2 1.503(3), C2–O1 1.342(3), C2–C3 1.506(3); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 170.84(18), C1–B1–C2–O1 8.5(3), B1–C2–C3–C4 11.8(3).

Verbindung **35** zeigt im Festkörper ein dimeres Strukturmotiv, in welchem zwei Moleküle jeweils über ein Lithiumatom verbrückt vorliegen. Die Lithiumatome sind hierbei an die Carbonylsauerstoffatome sowie je ein Ethermolekül gebunden. Beide Molekülhälften werden durch ein Inversionszentrum ineinander überführt und sind daher identisch, weshalb eine Diskussion der Bindungsparameter am abgebildeten Monomer erfolgt. Der N1–C1-Abstand ist mit 1.364(2) Å nur geringfügig größer als in **23** (1.3441(17) Å) und auch die B1–C1-Bindung (1.515(3) Å) ist in **35** nahezu unverändert. Dies deutet darauf hin, dass die Donoreigenschaften der *Lewis*-Base durch die chemische Veränderungen an der Carbonylfunktion kaum beeinflusst werden. Demgegenüber führen diese zu einer Verlängerung der B1–C2-Bindung von 1.446(2) Å auf 1.503(3) Å und der C2–O1-Bindung von 1.1656(18) auf 1.342(3) Å. Einhergehend damit findet eine Rehybridisierung von C2 von sp in **23** zu sp² in **35** statt. Die C1–B1–C2–O1-, B1–C1–C3–C4- und N1–C1–B1–C2-Torsionswinkel (8.5(3)°; 11.8(3)°; 170.84(18)°) belegen eine planare Anordnung der Atome N1, C1, B1, C2, O1, C3 und C4. Besonders die geringe Verdrehung der Ringebene des Phenylrests gegenüber dem restlichen Molekül überrascht, da die sterische Abstoßung zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen und dem Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatom des ehemaligen Borylens in dieser Anordnung maximiert vorliegen sollte. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in einer partiellen C2–C3-Doppelbindung und somit einer chinoiden Struktur des Phenylrings liegen, wobei die C2–C3-Bindungslänge (1.506(3) Å) jedoch auf eine Einfachbindung hindeutet.^[217] Die planare Anordnung der zentralen Moleküleinheit, zusammen mit den beobachteten Bindungsformen deutet insgesamt auf einen ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter beginnend beim Pyrrolidinstickstoffatom bis zum Sauerstoffatom der Carbonylfunktionalität hin.

Die Ergebnisse der theoretischen Studien an **35** bestätigen diese Beobachtung im Ganzen, auch wenn einige Diskrepanzen auffallen (Tabelle 2.14).

Tabelle 2.14: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von Li[(cAAC^{Me})BHCPHO] (**35**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.364(2)	1.390	1.00	1.22
C1–B1	1.515(3)	1.513	1.39	1.36
B1–C2	1.503(3)	1.520	1.32	1.42
C2–O1	1.342(3)	1.314	1.00	1.19
C2–C3	1.506(3)	1.509	1.00	1.01

Die optimierte Struktur von **35** zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur und auch die berechnete chemische ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta = 11.4$ ppm wird experimentell bestätigt ($\delta = 11$ ppm). Unterschiede werden indes bei den NBO- und MBO-Bindungsordnungen aufgefunden. Während alle Bindungen der zentralen Moleküleinheit im Rahmen der MBO-Analyse eine Bindungsordnung größer 1 aufweisen, prognostiziert die NBO-Analyse für mehrere Bindungen Einfachbindungscharakter. Unter Berücksichtigung der experimentellen Parameter

2 Diskussion der Ergebnisse

scheint die MBO-Analyse insgesamt eine zutreffendere Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu liefern. Insbesondere die planare Anordnung der zentralen Einheit legt eine delokalisierte π -Wechselwirkung nahe, welche an den MBO-Bindungsordnungen >1 zum Ausdruck kommt.

Erwartungsgemäß führt die Funktionalisierung der Carbonylfunktion von **23** zu einer Aufweitung der C–O-Bindung in **35**, was sich auch deutlich im IR-Spektrum von Li[(cAAC^{Me})BHCPHO] (**35**) nachweisen lässt (Abbildung 2.62, rechts). Während die C–O-Streckschwingung in **23** noch sehr charakteristisch intensiv bei $\tilde{\nu} = 1960 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist, kann diese bei **35** nicht mehr außerhalb des *Fingerprint*-Bereichs nachgewiesen werden. Stattdessen verbleibt als einzige eindeutig identifizierbare Bande die B–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2458 \text{ cm}^{-1}$, deren Lage sich nur geringfügig von **23** ($\tilde{\nu} = 2498 \text{ cm}^{-1}$) unterscheidet.

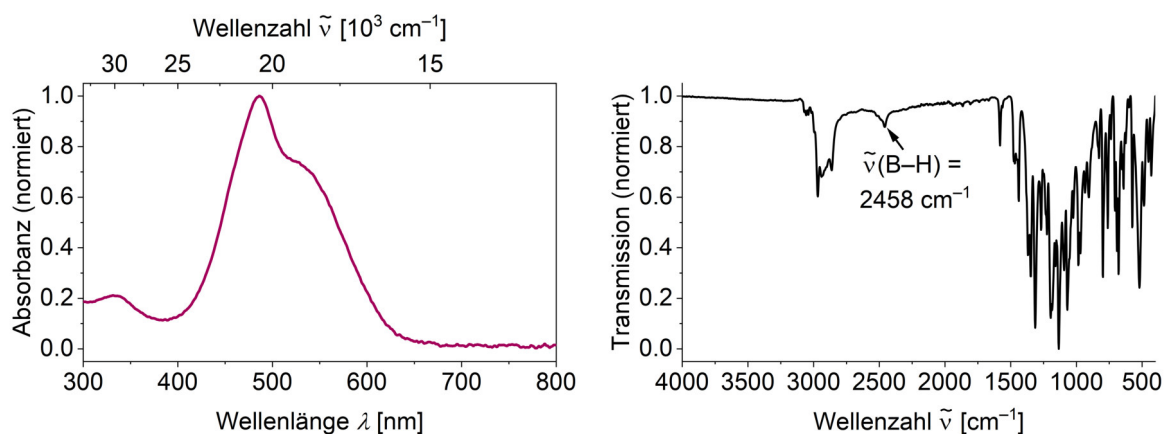


Abbildung 2.62: UV-Vis-Spektrum von **35** in THF (links) und IR-Spektrum von **35** im Festkörper (rechts).

Die rote Farbe von **35** ist mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 486 \text{ nm}$ im UV-Vis-Spektrum in THF verknüpft, welches zudem eine Schulter bei $\lambda = 530 \text{ nm}$ und ein lokales Maximum bei $\lambda = 331 \text{ nm}$ aufweist (Abbildung 2.62, links). TD-DFT-Rechnungen erlauben eine Zuordnung der intensivsten Absorption ($\lambda_{calc} = 465 \text{ nm}$) zu den Übergängen HOMO–1-LUMO und HOMO-LUMO+1.

Ein ähnliches Bild wird auch für die analoge orangefarbene Mesitylverbindung **36** erhalten. In diesem Fall werden dem im UV-Vis-Spektrum beobachteten Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ die drei Übergänge HOMO-LUMO, HOMO-LUMO+1 und HOMO–1-LUMO+1 ($\lambda_{calc} = 419 \text{ nm}$) zugewiesen (Abbildung 2.63, links). Auch im IR-Spektrum von **36** wird lediglich die B–H-Streckschwingung als charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 2379 \text{ cm}^{-1}$ detektiert (Abbildung 2.63, rechts).

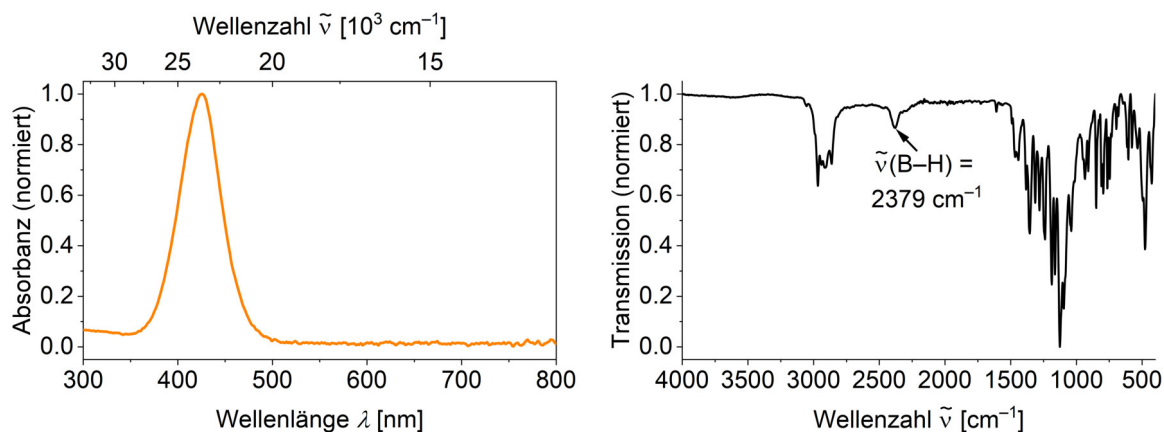


Abbildung 2.63: UV-Vis-Spektrum von **36** in THF (links) und IR-Spektrum von **36** im Festkörper (rechts).

Im Gegensatz zur Umsetzung von **23** mit PhLi werden bei der Umsetzung mit MesLi optisch kaum Veränderungen im Reaktionsverlauf beobachtet. Anhand des ^{11}B -NMR-Spektrums lässt sich diese aufgrund der höheren Löslichkeit von **36** jedoch wesentlich besser verfolgen. Bereits wenige Minuten nach Zugabe von Diethylether zu einer Mischung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) und Mesityllithium tritt die neue Resonanz von **36** bei $\delta = 11 \text{ ppm}$ auf, welche gegenüber **23** deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Zur Aufklärung der Struktur von **36** im Festkörper wurde die Reaktionslösung eingengt und dann bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Hiernach kann **36** nahezu quantitativ in 96% Ausbeute erhalten werden.

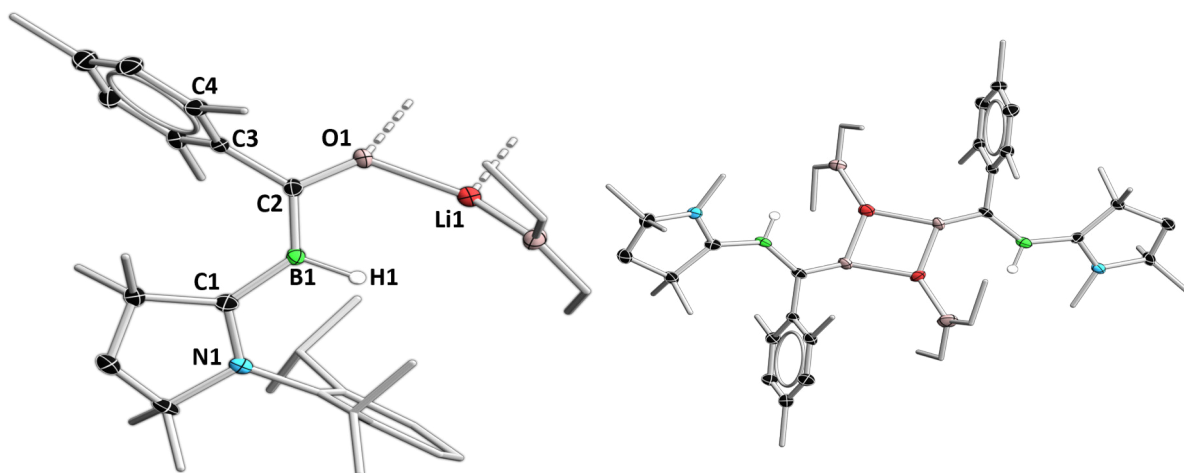


Abbildung 2.64: Molekülstruktur von **36** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die *Diisopropylphenyl*substituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.377(4), C1–B1 1.507(5), B1–C2 1.494(5), C2–O1 1.324(4), C2–C3 1.502(5); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 160.5(4), C1–B1–C2–O1 170.6(3), B1–C2–C3–C4 85.5(4).

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Festkörperstruktur von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCMeSO}]$ (**36**) ähnelt der von **35** stark, es werden lediglich zwei Unterschiede im Bezug auf die räumliche Anordnung der Substituenten aufgefunden (Abbildung 2.64). Zum einen stehen der Mesitylrest und der Diisopropylphenylsubstituent am Pyrrolidin auf unterschiedlichen Seiten, zum anderen ist die Ringebene des Mesitylsubstituenten aus der N1-C1-B1-C2-O2 -Ebene gedreht. Beide Beobachtungen verdeutlichen den erhöhten sterischen Anspruch des Mesitylrestes von **36**. Dies äußert sich auch messbar im B1-C1-C2-C3 -Torsionswinkel, welcher in **36** $85.5(4)^\circ$ und in **35** $11.8(3)^\circ$ beträgt. Aufgrund der nahezu rechtwinkligen Ausrichtung werden die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Arylsubstituenten und der zentralen Einheit minimiert.

Ähnliche Befunde werden auch bei der Umsetzung von **23** mit 2,4,6-Triisopropylphenyllithium (TipLi) erhalten, welche mit der Entstehung eines neuen Signals im ^{11}B -NMR-Spektrum der orangefarbenen Reaktionslösung bei $\delta = 15$ ppm einhergeht. Durch Einengen und Lagerung bei -30°C gelingt es, geeignete Kristalle von **37** zur Einkristallstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 2.65).

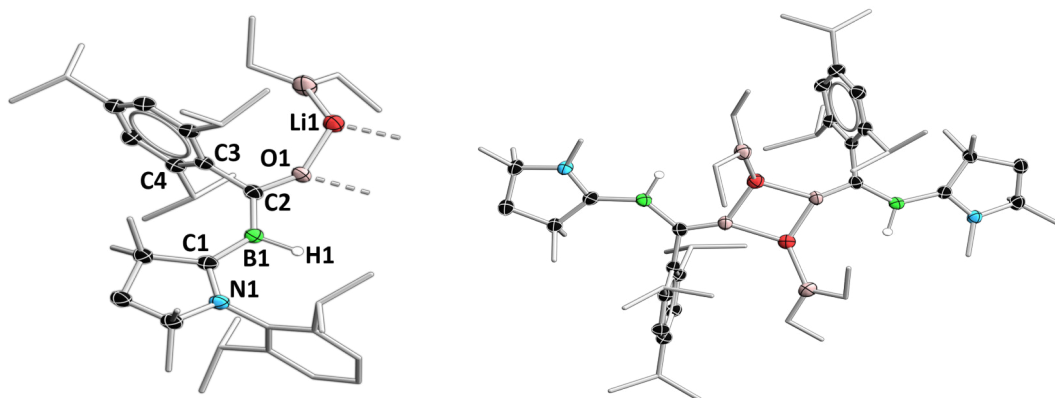
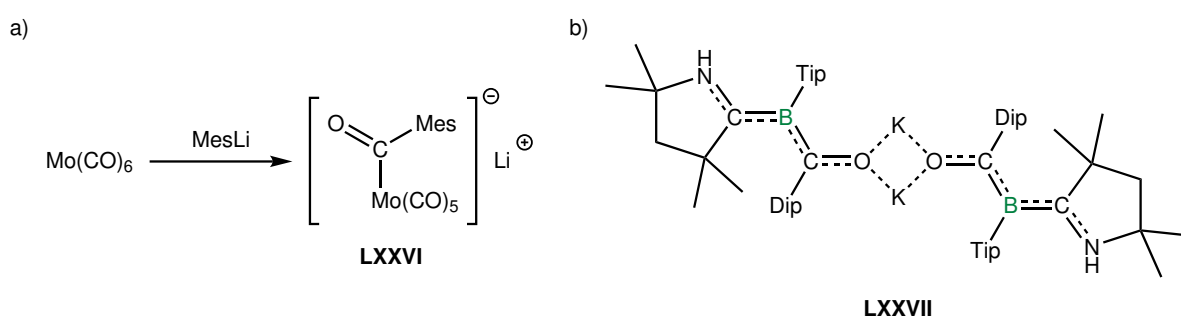


Abbildung 2.65: Molekülstruktur von **37** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die Diisopropylphenylsubstituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C1 1.3851(17), C1-B1 1.5116(19), B1-C2 1.5191(19), C2-O1 1.3178(16), C2-C3 1.5090(18); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1-C1-B1-C2 $179.68(13)$, C1-B1-C2-O1 $176.74(13)$, B1-C2-C3-C4 $93.77(17)$.

Die Festkörperstruktur von **37** weist große Parallelen zu den analogen Spezies **35** und **36** auf. So handelt es sich in allen Fällen um dimere Strukturmotiven und jeweils sp^2 -hybridisierten Bor- und Kohlenstoffatomen B1 und C2 in der Mitte des Moleküls. Die planare Anordnung der zentralen Atome ist auf signifikante Mehrfachbindungsanteile aller relevanten Bindungen zurückzuführen und die Orientierung der Arylsubstituenten zu dieser Ebene wird maßgeblich von den sterischen Wechselwirkungen der beteiligten Molekülfragmente beeinflusst. Sowohl der Mesityl-, als auch der Triisopropylphenylrest stehen hierbei nahezu orthogonal. Im Rahmen der Arbeit ist es jedoch nicht gelungen **37** analysenrein zu isolieren, weshalb eine weitergehende Charakterisierung nicht möglich war.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass es *Tamm* und Mitarbeitern durch Umsetzung eines homoleptischen Metallcarbonyls mit einer Aryllithiumverbindung 2018 gelungen ist, den ersten Schritt der *Fischer*-Carbensynthese nachzuvollziehen und die entstandene Spezies **LXXVI** im Festkörper zu charakterisieren (Schema 2.43-a).^[355] Hier bietet sich ein Vergleich der C–O-Bindungslänge der Acylatfunktionalität dieses Molybdenkomplexes mit den entsprechenden Werten von **35–37** an. Diese beläuft sich für die Übergangsmetallverbindung auf ca. 1.24 Å und ist bei den Boranaloga **35–37** mit 1.32–1.34 Å signifikant größer, was eine geringere π -Rückbindungsfähigkeit des Mo(CO)₅-Fragments im Vergleich zu den borbasierten Borylenspezies andeutet. Unterstützt wird dieser Befund durch die in Schema 2.43-b gezeigte Verbindung **LXXVII** von *Braunschweig* und Mitarbeitern, welche durch Reduktion eines Borylradikals mit Kaliumgraphit in Gegenwart von Borsäure unter einer CO-Atmosphäre erhalten werden konnte.^[126]



Schema 2.43: Ausgewählte literaturbekannte Verbindungen mit Acylfunktionalitäten am Übergangsmetall (a), sowie an einer Hauptgruppenelementverbindung (b).^[126,355]

LXXVII zeigt wie **35–37** ein dimeres Strukturmotiv im Festkörper, welches durch verbrückende Alkalimetallionen vermittelt wird. Die C–O-Bindungslänge von **LXXVII** (1.301(2) Å) liegt in einem ähnlichen Bereich wie die der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Borylenacylatverbindungen **35–37**. Andere relevante Abstände wie N–C_{Carben} (1.377(2) Å), C_{Carben}–B (1.503(2) Å) und B–C (1.518(2) Å) weisen innerhalb der Messgenauigkeit keine Abweichungen auf. Eine planare N–C_{Carben}–B–C–O-Einheit in Kombination mit den Strukturparametern im Festkörper bedingt hierbei gemäß den Autoren eine ausgeprägte π -Delokalisation mit partiellem Doppelbindungscharakter der beteiligten Bindungen, welche sich in ähnlichem Ausmaß somit in **35–37** manifestiert.

36 und **37** erweisen sich nicht nur im Festkörper als äußerst ähnlich zueinander, sondern auch im Rahmen theoretischer Berechnungen (Tabelle 2.14). Die theoretischen Parameter decken sich zudem mit denen des Phenylderivats **35** (Tabelle 2.14), weshalb der sterische Anspruch des Arylrestes kaum einen Einfluss auf die Bindungssituation der zentralen Moleküleinheit zu haben scheint.

2 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2.15: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstrukturen von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCMeO}]$ (**36**) und $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCTipO}]$ (**37**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]		Länge (QM) [Å]		NBO		MBO	
	36	37	36	37	36	37	36	37
N1–C1	1.377(4)	1.3851(17)	1.392	1.398	1.00	1.00	1.12	1.15
C1–B1	1.507(5)	1.5116(19)	1.514	1.518	1.85	1.86	1.45	1.46
B1–C2	1.494(5)	1.5191(19)	1.523	1.535	1.15	1.14	1.39	1.37
C2–O1	1.324(4)	1.3178(16)	1.318	1.317	1.00	1.00	1.25	1.31
C2–C3	1.502(5)	1.5090(18)	1.514	1.522	1.00	1.00	0.89	0.88

Für eine detailliertere quantenchemische Untersuchung dieser Spezies wurde das Mesitylderivat **36** als Modellverbindung herangezogen, da dieses den besten experimentellen Zugang gewährt und daher bevorzugt in nachfolgenden Umsetzungen eingesetzt wurde.

Hierbei wurde zunächst die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls analysiert, wobei die Ausgangsverbindung $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) über positive Partiaalladungen am Carbonylkohlenstoffatom und negative an den benachbarten Bor- und Sauerstoffatomen verfügt. In Abbildung 2.66 sind die berechneten CHelpG-Ladungen relevanter Atome von **36** dargestellt, wodurch den Änderungen der Ladungsverteilung aufgrund der nucleophilen Addition an die CO-Funktion Rechnung getragen werden kann. Demnach ändert sich zwar die Verteilung qualitativ nicht, dem Sauerstoffatom von **36** kommt jedoch ein deutlich negativerer Wert von -0.7 zu als im Borylen **23** (-0.3).

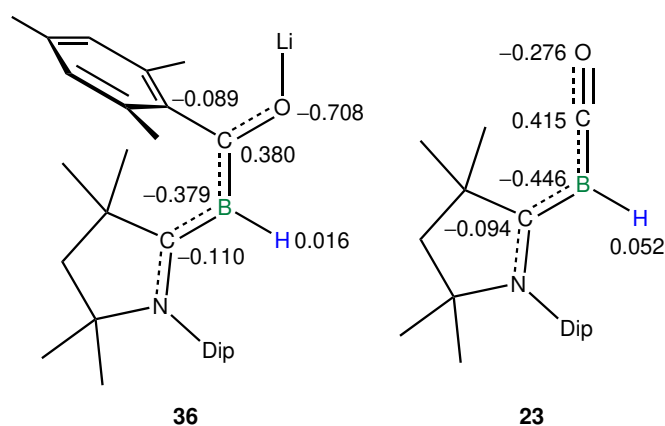


Abbildung 2.66: Lewis-Struktur von **36** und **23** sowie CHelpG-Ladungen relevanter Atome.

Trotz der grundlegend anderen chemischen Struktur von **35–37** im Vergleich zu $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**), offenbaren die Grenzorbitale von **23** und **36** eine überraschende Parallele (Abbildung 2.67).

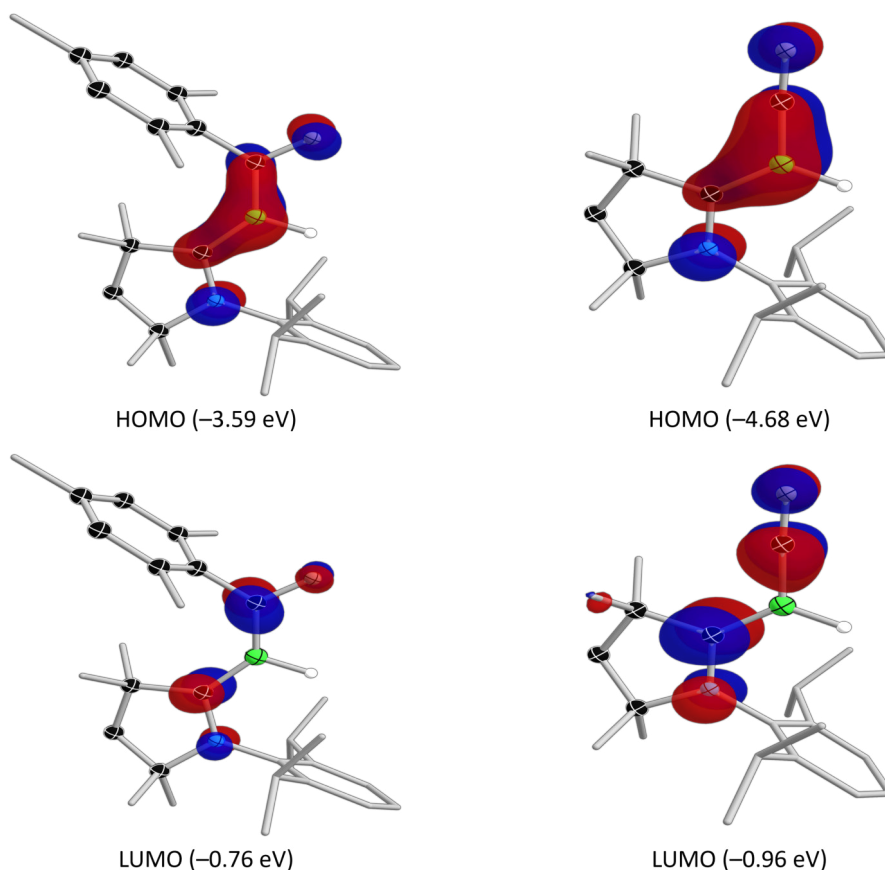
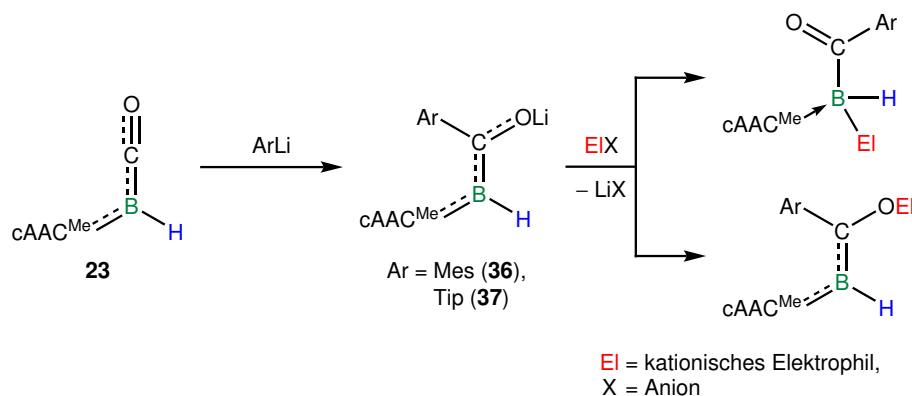


Abbildung 2.67: Grenzorbitale von **36** (links) im Vergleich zum Borylen **23** (rechts).

In beiden Fällen besitzt das HOMO vergleichbare Orbitalkoeffizienten entlang der zentralen CBC-Einheit vom Carben- zum Carbonylkohlenstoffatom sowie zwei Knotenebenen zu den elektronegativen Nachbarn und auch das LUMO besitzt eine ähnliche Gestalt. Somit äußert sich die veränderte Bindungssituation durch Einführung eines neuen Substituenten vornehmlich in den strukturellen Parametern der CO-Funktion und einer Bindungsaufweitung gegenüber dem CO-Borylen **23** um ca. 20 pm. Diese geht mit einer Rehybridisierung am entsprechenden Kohlenstoffatom von sp zu sp^2 und der Anlagerung eines Alkalimetallions an das Sauerstoffatom einher. Hieraus resultiert eine Verringerung der formalen Bindungsordnung, gepaart mit einer signifikanten Umverteilung der π -Elektronendichte, dabei jedoch ohne die Delokalisation über die gesamte zentrale Moleküleinheit zu unterbrechen. Insbesondere die ausgeprägte negative Polarisierung des Bor- und des Sauerstoffatoms (Abbildung 2.66) im Zusammenspiel mit den großen Orbitalkoeffizienten an diesen Atomen im HOMO, prädestinieren diese als potentielle Angriffspunkte in Folgereaktionen. Aufgrund des anionischen Charakters von **35–37** ist vor allem deren Reaktivität als Nucleophil von Interesse. Hierbei kann auf eine große Bandbreite an Elektrophilen als mögliche Reagenzien zurückgegriffen werden.

2 Diskussion der Ergebnisse

Dementsprechend wurde das Augenmerk auf die Untersuchung zur Folgechemie dieser Verbindungen mit geeigneten Elektrophilen im Sinne der *Fischer*-Carbensynthese gelegt, die im nachfolgenden Teil näher erörtert wird. Es ergeben sich dabei aufgrund der negativen Partialladung am Bor- und Sauerstoffatom zwei mögliche Positionen zur Addition der Elektrophile, welche in Schema 2.44 gezeigt sind.

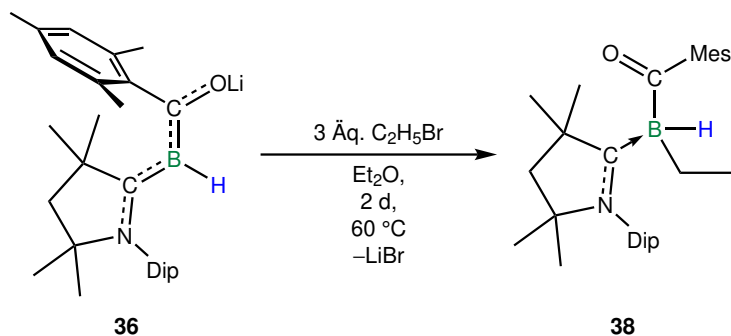


Schema 2.44: Denkbare Produkte der Umsetzung von **35** oder **36** mit Elektrophilen.

Zunächst stand dabei das Produkt der Reaktion mit Phenyllithium in Analogie zur Carbensynthese nach *Fischer* im Fokus. Erste Versuche hierzu zeigten einen unselektiven Verlauf im ^{11}B -NMR-Spektrum und eine Variation der Elektrophile, abweichend von einem *Meerwein*-Reagenz, erwiesen sich als nicht zielführend. Daraufhin wurde das Mesitylderivat **36** zum weiteren Studium herangezogen, da dieses in großer Reinheit und sehr guten Ausbeuten nahezu quantitativ erhalten werden konnte.

Die Verwendung von $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ resultiert hierbei in einer Vielzahl von NMR-Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Unter anderem kann eine Resonanz bei etwa $\delta = 29$ ppm detektiert werden, welche möglicherweise von einer B–O-Spezies stammt. Das *Meerwein*-Reagenz $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ist eines der stärksten bekannten Alkylierungsreagenzien und eine potente Quelle für CH_3^+ , weshalb Mehrfachalkylierungen auftreten können.^[356] Zur Verringerung des Risikos der mehrfachen Alkylierung wurde daraufhin Bromethan als wesentlich schwächeres Elektrophil genutzt.

Umsetzen des Reaktionsgemisches aus CO-Borylen und MesLi mit einem Überschuss des Halogenalkans in Diethylether führt zu einem langsamen Farbwechsel der Reaktionslösung von orange zu farblos. Einhergehend mit der Farbänderung kann im ^{11}B -NMR-Spektrum die Abnahme des Signals bei etwa $\delta = 11$ ppm, welches dem Produkt des nucleophilen Angriffs zuzuordnen ist, beobachtet werden. Ferner gewinnt ein Dublett bei $\delta = -12.7$ ppm an Intensität und stellt nach einer Reaktionsdauer von zwei Tagen bei 60°C die alleinige Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum dar (Schema 2.45).



Schema 2.45: Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{Et})\text{CMesO}$ (**38**) durch Umsetzung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BH}(\text{CMesO})]$ (**36**) mit Bromethan.

Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum (HV) entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen wurde, kann Verbindung **38** in einer Ausbeute von 82% isoliert werden. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle können durch Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung von **38** bei RT erhalten werden.

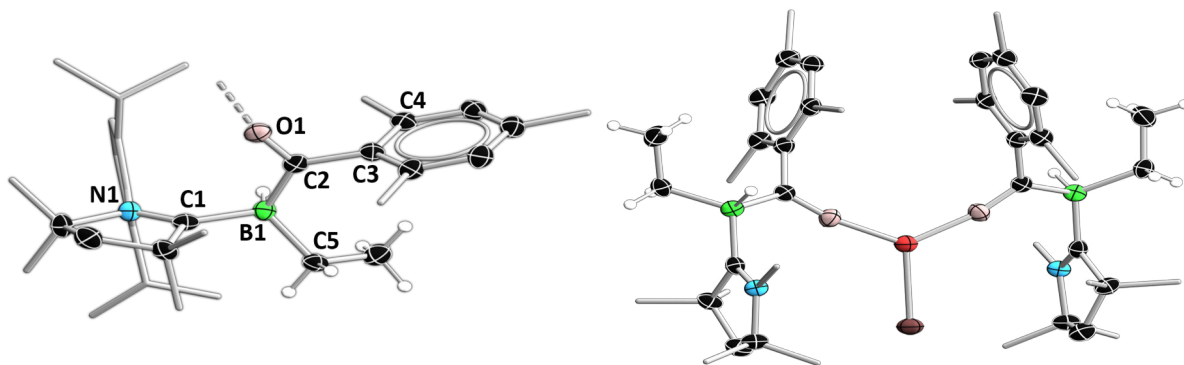


Abbildung 2.68: Molekülstruktur von **38** im Festkörper (links, Monomer; rechts, Dimer). Die *Diisopropylphenyl*-substituenten der Carbenliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Dimer nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1–C1 1.311(2), C1–B1 1.644(3), B1–C2 1.634(3), C2–O1 1.239(2), C2–C3 1.528(3), B1–C5 1.681(2); $\sum \angle(\text{B1}) \gg 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360$, N1–C1–B1–C2 108.57(18), C1–B1–C2–O1 21.6(2), B1–C2–C3–C4 84.0(2).

Die Festkörperstruktur aus Abbildung 2.68 zeigt das cAAC^{Me} -Addukt eines Acylborans, welches mit LiBr kokristallisiert ist. Anhand der Atomabstände können neben den partiellen Mehrfachbindungen zwischen C2–O1 und N1–C1 alle weiteren Bindungen als Einfachbindungen charakterisiert werden.^[217] Während das Boratom aufgrund seiner vier gebundenen Substituenten eindeutig sp^3 -hybridisiert vorliegt, weist C2 eine sp^2 -Hybridisierung auf. Ferner deuten die ermittelten N1–C1–B1–C2- und B1–C2–C3–C4-Torsionswinkel auf einen geringen π -Bindungsanteil innerhalb des Moleküls hin, wobei der Mesitylrest mit $84.0(2)^\circ$ hierbei nahezu orthogonal auf der B1–C2-Achse steht.

2 Diskussion der Ergebnisse

Es handelt sich bei Verbindung **38** um das bislang erste *Lewis*-Basenaddukt eines Acylborans. Eine vergleichbare Verbindung konnte erstmals 2001 von *Jones und Cowley* durch die Insertion eines CO-Moleküls in die B–C-Bindung des entsprechenden olefinischen Titankomplexes in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls, in Form des η^2 -Acylkomplexes **LXXVIII** dargestellt werden.^[357]

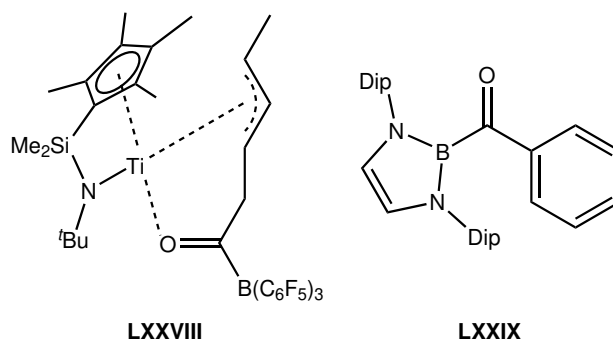


Abbildung 2.69: Ausgewählte literaturbekannte Acylborane.^[357,358]

Übergangsmetallfrei konnte von der Gruppe um *Yamashita* 2007 bei der Umsetzung eines Borylanions mit einem adäquaten Säurechlorid oder einem Ester Verbindung **LXXIX** erhalten werden.^[358,359] Die Ausgangsverbindung lässt sich formal durch Substitution des Carbonsstoffatoms eines Imidazol-2-ylidens durch ein Boratom erhalten, welches darüber hinaus aufgrund der vier Valenzelektronen als Borylanion vorliegt. Die C–B-Bindungslänge um das Carbonylkohlenstoffatom liegt in **38** bei 1.634(3) Å und steht somit in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Verbindungen (1.645(7) Å in **LXXVIII** bzw. 1.592(3) Å in **LXXIX**). Darüber hinaus sind die Atomabstände innerhalb der jeweiligen Carbonylfunktion im Rahmen der Standardabweichung mit etwa 1.24 Å identisch.

Um einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur der dargestellten Verbindung zu erhalten wurden quantenchemische Rechnungen angefertigt (Abbildung 2.70).

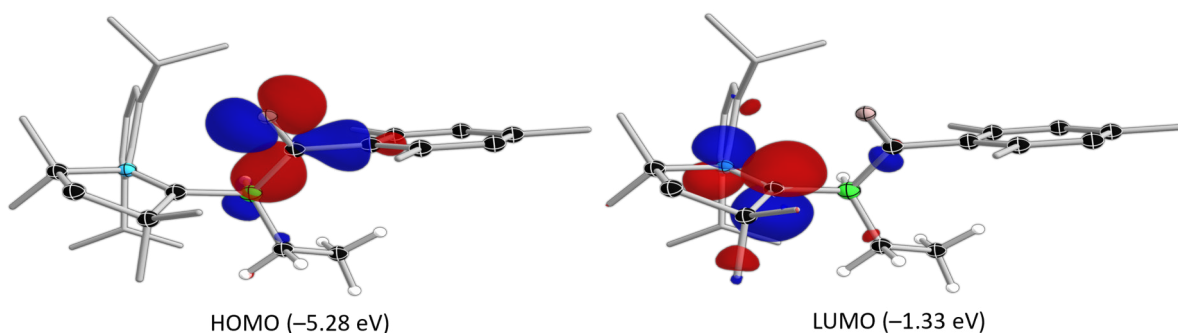


Abbildung 2.70: Grenzorbitale von (cAAC^{Me})BHEtCMesO (**38**) mit zugehörigen Energien.

Das HOMO ist überwiegend an der Acylgruppe und dem Boratom lokalisiert, mit ausgeprägten Beiträgen der σ -Bindungen des Carbonylkohlenstoffatoms zum Boratom, sowie dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Arylrings. Im Gegensatz dazu ist das LUMO weitestgehend auf dem Carbonsubstituenten lokalisiert und insbesondere die π -antibindende Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom trägt signifikant bei.

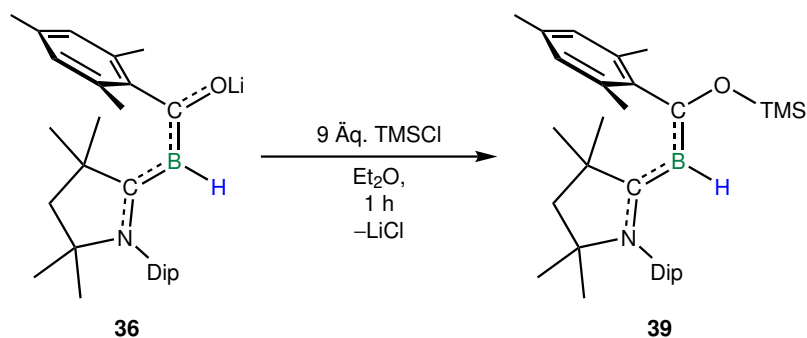
Der Blick in die Literatur zeigt, dass die Acylborane eine bekannte Verbindungsklasse sind und deren Anwendung Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten ist.^[360,361] **38** stellt jedoch das erste Carbenaddukt eines derartigen Acylborans dar, wobei die Darstellung von **38** als metallomimetisches Verhalten einer Hauptgruppenelementverbindung beschrieben werden kann. Demgegenüber unterliegen Übergangsmetallacylkomplexe nach der Addition des Elektrophils am Metallatom einer reduktiven Eliminierung unter Freisetzung der entsprechenden Carbonylverbindungen.^[362,363]

Mögliche Faktoren die die Anlagerung des Elektrophils am Übergangsmetallacylatkomplex beeinflussen sind neben der Elektronendichte am Zentralatom, die sterische Beschaffenheit des Elektrophils und die Wechselwirkung der Reaktionspartner im Sinne des *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB)-Konzepts.^[364] Somit begünstigen ein elektronenarmes Metall, sowie ein sterisch anspruchsvolles und „hartes“ Elektrophil die Reaktion am Sauerstoffatom unter Ausbildung der *Fischer*-Carbenkomplexe.^[362]

Basierend auf diesen Befunden bietet sich eine detaillierte Evaluation der einzelnen Faktoren an, wobei die elektronische Situation des Borylens **23** und des verwendeten Nucleophils im Rahmen dieser Arbeit nicht variiert wurde, um eine separate Analyse der weiteren Einflüsse zu ermöglichen. Nachdem Ethylbromid bereits als „hartes“ Elektrophil zu klassifizieren ist, wurde der sterische Anspruch des Elektrophils erhöht um eine Reaktion am Carbonylsauerstoffatom zu erzielen. Ferner bot es sich an zur Knüpfung der neuen Bindung ein oxophiles Element zu verwenden, weshalb TMSCl als geeignetes Elektrophil ausgemacht wurde.^[365]

Bei der Reaktion von **36** mit einem Überschuss Trimethylchlorsilan kann innerhalb von einer Stunde der vollständige Umsatz zu **39** erzielt werden (Schema 2.46). Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt **36** bei etwa $\delta = 11$ ppm ein breites Signal, **39** weist ebenfalls eine verbreiterte Resonanz bei $\delta = 15$ ppm auf, weshalb eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion erschwert ist.

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.46: Darstellung von $(cAAC^{\text{Me}})BHC\text{Mes}OTMS$ (**39**) durch Umsetzung von $Li[(cAAC^{\text{Me}})BHC\text{Mes}O]$ (**36**) mit TMSCl .

Entfernen des Lösungsmittels, anschließende Extraktion mit Hexan und Abdampfen bei RT liefern **39** in 82-prozentiger Ausbeute als orangefarbenen, kristallinen Feststoff der für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet ist (Abbildung 2.71).

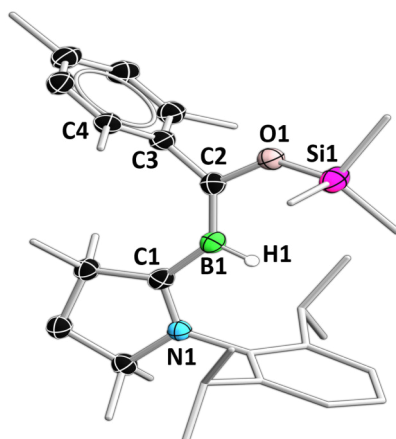


Abbildung 2.71: Molekülstruktur von **39** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $N1-C1$ 1.3473(18), $C1-B1$ 1.532(2), $B1-C2$ 1.467(2), $C2-O1$ 1.3964(18), $O1-Si1$ 1.6485(12), $C2-C3$ 1.493(2); $\sum \angle(B1) \approx 360$, $\sum \angle(C2) \approx 360$, $N1-C1-B1-C2$ 168.42(16), $C1-B1-C2-O1$ 173.53(15), $B1-C2-C3-C4$ 90.6(2).

Anhand der Struktur von **39** im Festkörper, kann die Synthese eines Boranalogons der *Fischer*-Carbenkomplexe basierend auf der Doppelbindung zwischen $B1$ und $C2$ als erfolgreich betrachtet werden. Aufgrund des Silylsubstituenten am Sauerstoffatom ($O1-Si1$: 1.6485(12) \AA) kommt es zur Aufweitung der $C2-O1$ -Bindung von 1.324(4) \AA in **36** auf 1.3964(18) \AA in **39**. Darüber hinaus verringert sich der Abstand der Atome $C2$ und $B1$ lediglich um etwa 2 pm (1.494(5) \AA in **36** zu 1.467(2) \AA in **39**) und die Bindungssituation innerhalb des Carbensubstituenten, sowie die Bindung zum Boratom ändert sich ebenfalls kaum. In weiterer Analogie zu **36** deuten die Torsionswinkel entlang der Atome $N1$ bis $O1$ auf eine coplanare Ausrichtung dieser Einheit, mit einem senkrecht ausgerichteten Mesitylsubstituenten, hin ($B1-C2-C3-C4$ 90.6(2) $^\circ$).

39 kann als Alkylidenboran klassifiziert werden, diese Substanzklasse konnte bereits in den 1990er Jahren zunächst von *Nöth* und wenig später von *Paetzold* und Mitarbeitern beschrieben, sowie konkrete Verbindungen charakterisiert werden (**Abbildung 2.72, LXXX und LXXXI**).^[347–349,366] Während es sich bei der 1985 von *Nöth* dargestellten Verbindung **LXXX** um ein Heteroallen handelt, weist Verbindung **LXXXI** von *Paetzold et al.* aus 1989 eine isolierte Doppelbindung zwischen einem Bor- und einem Kohlenstoffatom auf.

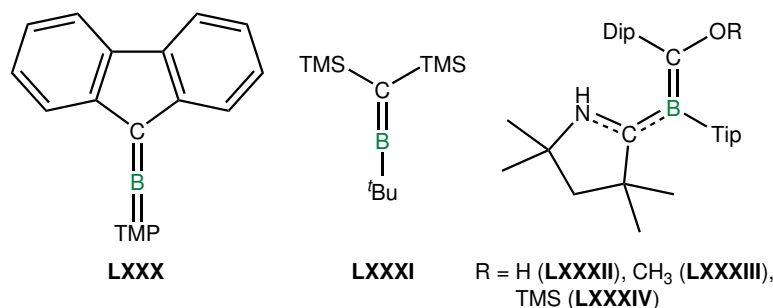


Abbildung 2.72: Ausgewählte literaturbekannte Alkylidenborane nach *Noeth* (**LXXX**), *Paetzold* (**LXXXI**) und *Braunschweig* (**LXXXII–LXXXIV**).^[357,358]

Das Heteroallen verfügt über eine geringfügig kürzere B–C-Bindung als **39**, in **LXXXI** hingegen ist diese deutlich kürzer (etwa 1.42 Å in **LXXX** und 1.467(2) Å in **39** und 1.361(5) Å in **LXXXI**).^[367] Eine große Ähnlichkeit weist Verbindung **39** mit den Alkylidenboranen **LXXXII**, **LXXXIII** und **LXXXIV** in **Abbildung 2.72** von *Braunschweig* aus 2021 auf, die bei der Umsetzung eines Borylenacylats mit diversen Elektrophilen isoliert und charakterisiert werden konnten (B–C: 1.46–1.47 Å; C–O: 1.38–1.39 Å; C_{Carben}–B: 1.54–1.55 Å).^[126] Die Bindungssituation von **39** im Festkörper kann darüber hinaus in guter Übereinstimmung durch theoretische Untersuchungen bestätigt werden (**Tabelle 2.16**).

Tabelle 2.16: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von (cAAC^{Me})BHCMesOTMS (**39**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.3473(18)	1.358	1.58	1.29
C1–B1	1.532(2)	1.533	1.39	1.30
B1–C2	1.467(2)	1.482	1.61	1.55
C2–O1	1.3964(18)	1.387	1.38	1.03
O1–Si1	1.6485(12)	1.688	1.08	0.93
C2–C3	1.493(2)	1.496	0.94	0.91

Die Bindungsordnungen unterscheiden sich im Rahmen der NBO- und der MBO-Analyse lediglich für die N1–C1- und die C2–O1-Bindung deutlich, wobei die Werte der MBO-Analyse weniger Mehrfachbindungscharakter aufweisen und daher in besserer Übereinstimmung mit der Struktur im Festkörper stehen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Um die Analogie von **39** mit den beiden unmittelbar vorausgehenden Spezies **23** und **36** der zuvor dargelegten Reaktionssequenz weiter zu verdeutlichen, bietet sich ein Blick auf die Grenzorbitale der Verbindungen an (Abbildung 2.73). Die offensichtliche Übereinstimmung der Grenzorbitale erstreckt sich neben den gezeigten Verbindungen über alle alkyl- und arylsubstituierten Vertreter der Borylacylate, sowie das Säureamid **32** mit einem Tetramethylpiperidylrest aus Kapitel 2.2.2.

Im HOMO kann stets eine ausgeprägte Delokalisation rund um das Boratom mit den flankierenden Kohlenstoffatomen festgestellt werden und das LUMO ist durch antibindende Beiträge zwischen dem Carben- und dem Carbonylkohlenstoffatom sowie deren elektronegativsten Nachbarn gekennzeichnet.

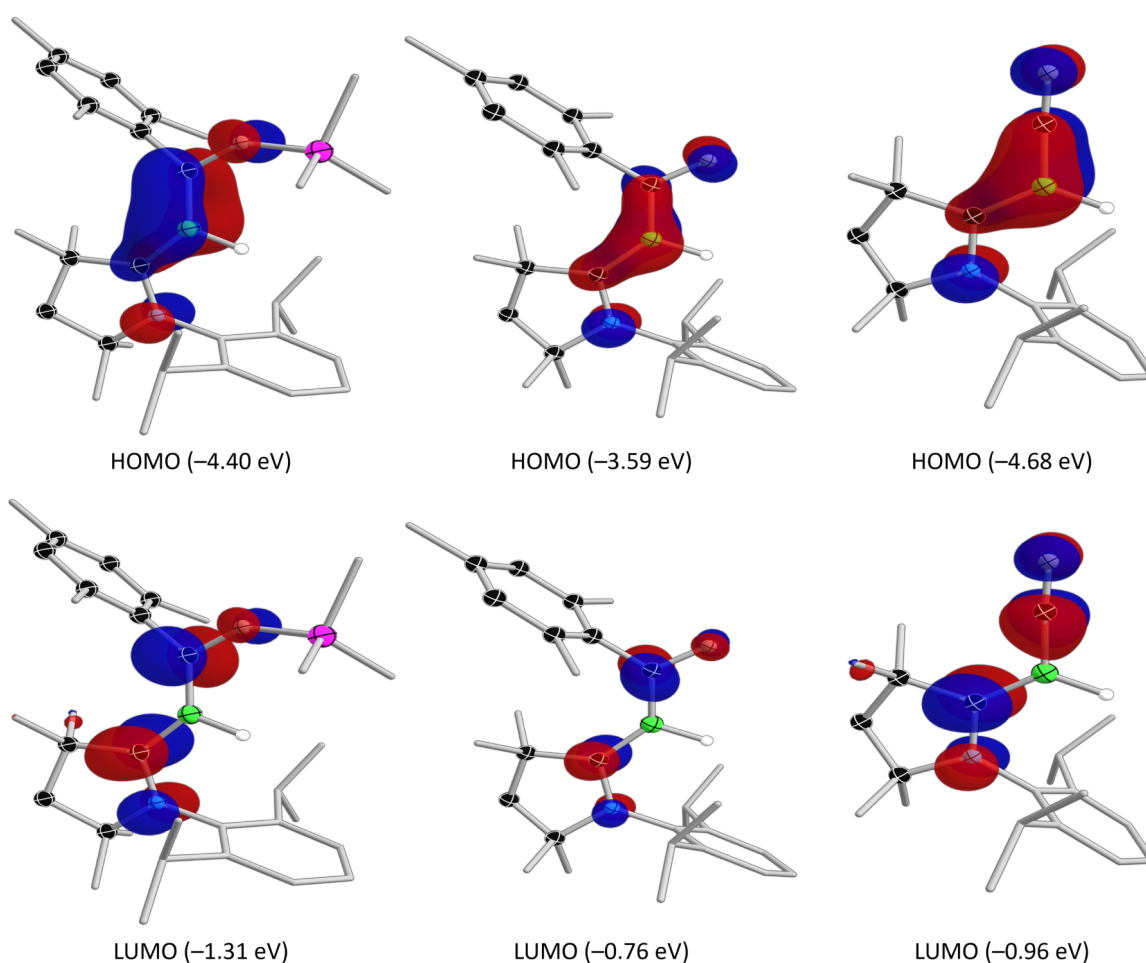


Abbildung 2.73: Grenzorbitale von **39** (links) im Vergleich zu Verbindung **36** (mitte) und zum Borylen **23** (rechts).

Die gezeigten Grenzorbitale sind darüber hinaus für die orange Farbe von **39** verantwortlich, was experimentell anhand des Absorptionsmaximums bei $\lambda_{max} = 425$ nm im UV-Vis-Spektrum von **39** und dem zugrundeliegenden berechneten HOMO-LUMO-Übergang bei $\lambda_{calc} = 391$ nm belegt werden kann (Abbildung 2.74, links).

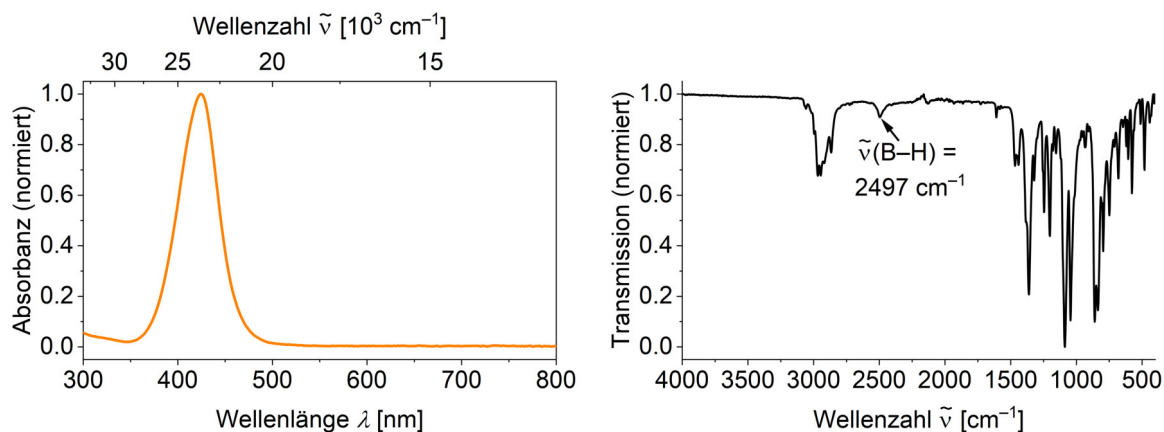
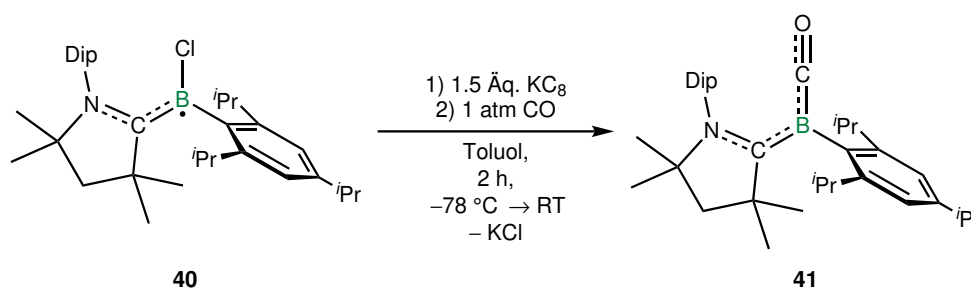


Abbildung 2.74: UV-Vis-Spektrum von **39** in THF (links) und IR-Spektrum von **39** im Festkörper (rechts).

Dem IR-Spektrums des Bora-Fischer-Carbens **39** kann die B–H-Streckschwingung bei etwa $\tilde{\nu} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ als charakteristische Bande entnommen werden (Abbildung 2.74, rechts).

Um das dargelegte metallomimetische Verhalten von **23** zusätzlich zu unterstreichen und weitere Parallelen zu Übergangsmetallcarbonylkomplexen zu ziehen, wurde, neben der Nachahmung von Metallacyl- und Fischer-Carbenkomplexen, die Substitution eines Carbonylliganden unter photolytischen Bedingungen mit einem geeigneten Substrat tiefer untersucht. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob ein CO-stabilisiertes Borylen in der Lage ist, eine derartige Austauschreaktion, welche aus der Chemie der Übergangsmetallkomplexe bekannt ist, unter Freisetzung eines CO-Moleküls zu durchlaufen.

Hierzu wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein arylsubstituiertes Derivat des CO-Borylens **23** gewählt, da **23** einen unselektiven Reaktionsverlauf unter photolytischen Bedingungen zeigt. Dementsprechend wurde zunächst in Anlehnung an die Literaturvorschrift ausgehend vom entsprechenden Borylradikal **40** das 2,4,6-Triisopropylphenyl (Tip)-substituierte CO-Borylen **41** erfolgreich dargestellt (Schema 2.47).^[126]



Schema 2.47: Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTipCO}$ (**41**) durch Reduktion von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTipCl}$ (**40**) mit KC_8 unter einer CO-Atmosphäre.^[126]

2 Diskussion der Ergebnisse

Die Darstellung von **41** ausgehend vom adäquaten Diboren durch B–B-Bindungsspaltung, analog zu **23**, stellt im Wesentlichen aus zwei Gründen keine geeignete Syntheseroute dar. Einerseits war es bislang nicht möglich, Zugang zu arylsubstituierten cAAC-stabilisierten Diborenen zu erhalten, andererseits sorgt die mögliche Bindungsspaltung des hypothetischen Diborens mit CO₂ für einen reaktionsbedingten Ausbeuteverlust von mindestens 50%. Darüber hinaus ist unklar, ob derartige Diborene tatsächlich unter vollständiger Spaltung der B–B-Bindung mit Kohlenstoffdioxid reagieren. Demgegenüber liefert die Darstellung des entsprechenden Aryl(dichlor)borans mit anschließender Adduktbildung und Reduktion zum Borylradikal **40** einen guten effizienten Zugang zu einem geeigneten Precursor zur Synthese von *Lewis*-basenstabilisierten Borylenen.^[126]

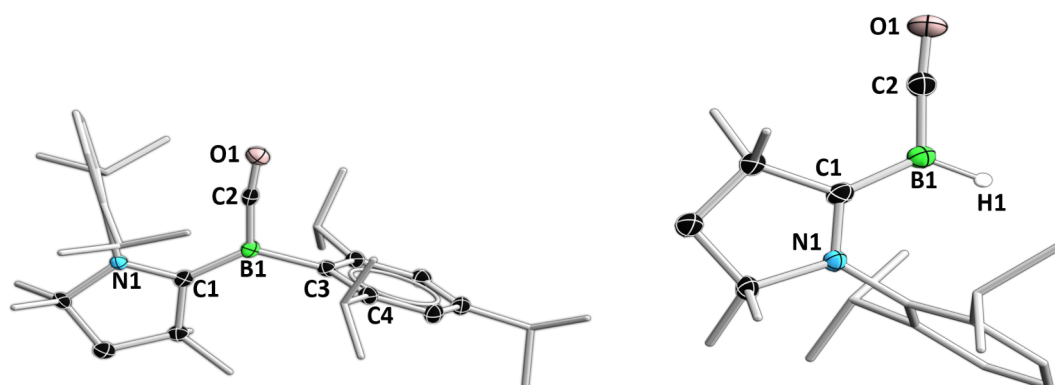
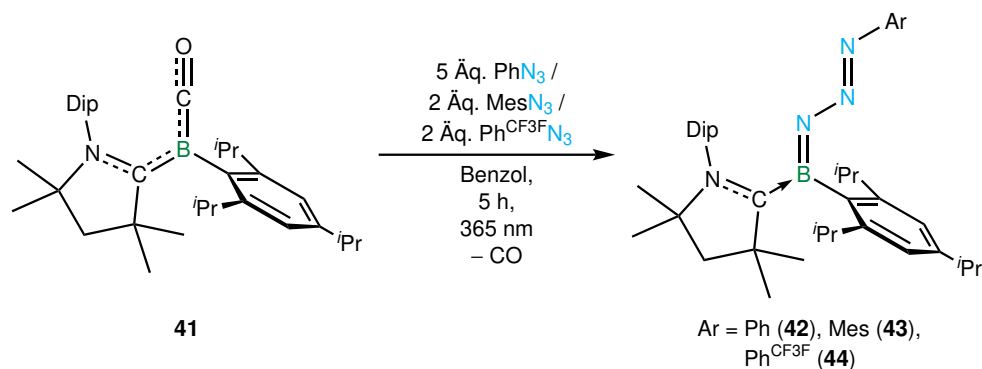


Abbildung 2.75: Molekülstruktur von **41** (links)^[126] und **23** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**41** / **23**): N1–C1 1.3572(14) / 1.3441(17), C1–B1 1.5065(16) / 1.498(2), B1–C2 1.4869(16) / 1.446(2), C2–O1 1.1456(15) / 1.1656(18); $\sum \angle(\text{B1}) \approx 360 / 360$, $\sum \angle(\text{C2}) \approx 360 / 360$, B1–C2–O1 172.57(11) / 179.59(13), N1–C1–B1–C2 3.09(17) / 179.59(13), C1–B1–C3–C4 89.53(14).

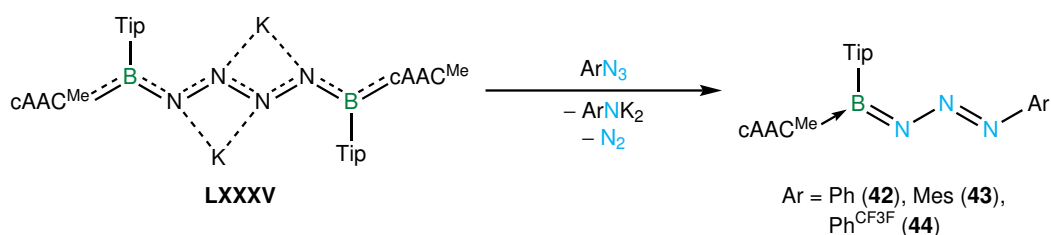
Die Festkörperstruktur von **41** ähnelt jener von (cAAC^{Me})BHCO (**23**) sehr und dementsprechend liegt das Carben mit dem Boratom und der Carbonylfunktion in einer Ebene, deren Bindungen allesamt partiellen Mehrfachbindungscharakter aufweisen, wobei die C2–O1-Bindung (1.1456(15) Å) als geweitete Dreifachbindung beschrieben werden kann. Senkrecht zu dieser Ebene steht mit einem C1–B1–C3–C4-Torsionswinkel von 89.53(14)° der Arylsubstituent.^[126,217]

Bei Bestrahlung des CO-Borylens **41** dissoziiert der Carbonylsubstituent und das hochreaktive, einfach *Lewis*-basenstabilisierte Borylen wird freigesetzt, welches daraufhin mit einem anderen Donor stabilisiert und isoliert werden könnte. Hierzu wurde eine Benzollösung von **41** mit einem Überschuss eines Arylazides versetzt und die Reaktionsmischung für fünf Stunden mit einer *Light Emitting Diode* (LED) ($\lambda_{av} = 365 \text{ nm}$) bestrahlt (Schema 2.48).



Schema 2.48: Darstellung von **42**, **43** und **44** durch Umsetzung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BTipCO}$ (**41**) mit den entsprechenden Aziden unter LED-Bestrahlung.

Alle hierbei dargestellten Verbindungen konnten ebenso bereits durch *Dr. Maximilian Rang* bei der oxidativen Freisetzung eines Borylens aus der N_4 -verbrückten Verbindung **LXXXV** mit dem entsprechenden Azid isoliert vollständig charakterisiert werden, weshalb die Einkristallstrukturanalysen seiner Arbeit entnommen wurden (Schema 2.49).^[368]



Schema 2.49: Darstellung der Verbindungen **42–44** durch Reaktion der N_4 -verbrückten $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Tip}_2$ -Spezies **LXXXV** mit den entsprechenden Aziden.^[368]

Umsetzung des Borylens **41** mit dem entsprechenden Azid unter photolytischen Bedingungen zeigt nach fünf Stunden im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung den vollständigen Umsatz zu einer neuen Resonanz bei etwa $\delta = 15$ ppm (Schema 2.48). Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Waschen des Rückstands mit Hexan können **42–44** als rotbraune, amorphe Feststoffe in etwa 70-prozentiger Ausbeute isoliert werden. Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei RT ermöglicht es geeignete rotbraune Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse zu erhalten, deren Konnektivität sowie die NMR-spektroskopischen Daten von **42–44** wurden mit jenen von *Dr. Maximilian Rang* abgeglichen.

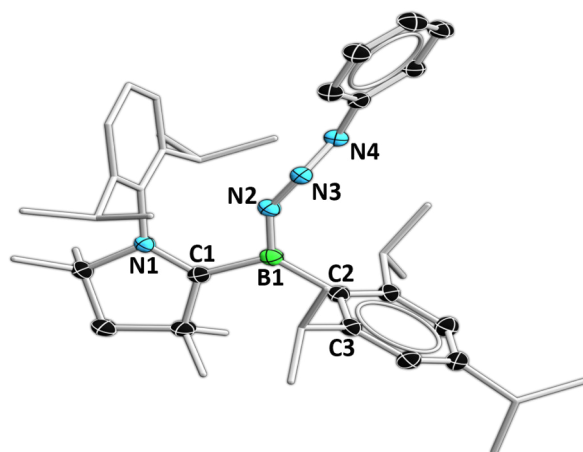


Abbildung 2.76: Molekülstruktur von **42** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.314(2), C1–B1 1.605(3), B1–C2 1.599(2), B1–N2 1.354(7), N2–N3 1.288(4), N3–N4 1.301(2); $\sum \sphericalangle(\text{B1}) \approx 360$, N1–C1–B1–N2 7.7(4), C1–B1–N2–N3 166.1(8), B1–N2–N3–N4 103.7(10), C1–B1–C2–C3 91.3(2).

Die Festkörperstruktur von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{B}(\text{Tip})(\text{N}_3\text{Ph})$ (**42**) in Abbildung 2.76 zeigt ein Boryltriazin, welches durch die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem transient gebildeten Borylen und den γ -Stickstoff des Azids gebildet wurde (B1–N2: 1.354(7) \AA).^[217,369] Während freie Azide meist eine lineare N₃-Kette aufweisen, kommt es bei der Addition an das Boratom zur Abwinkelung und Aufweitung der N–N-Bindungen, damit einhergehend wird der C1–B1-Abstand gegenüber dem Edukt **41** vergrößert (1.5065(16) \AA in **41**, 1.605(3) \AA in **42**).^[370] Insgesamt verringert sich somit der Mehrfachbindungscharakter in **41** und es kommt zu einer alternierenden Abfolge aus Einfach- und Doppelbindungen vom Carbenliganden bis zum Arylrest des Azids. Sowohl der Tip-, als auch der Azidsubstituent weisen annähernd orthogonale Ausrichtung zur zentralen Molekülebene auf (C1–B1–C2–C3: 91.3(2) $^\circ$; B1–N2–N3–N4: 103.7(10) $^\circ$).

Die Festkörperstrukturen der beiden Derivate **43** und **44** sind in Abbildung 2.77 gezeigt und weisen im Rahmen der Messgenauigkeit kaum signifikante Unterschiede auf, weder hinsichtlich ihrer Konstitution noch ihrer Konformation.

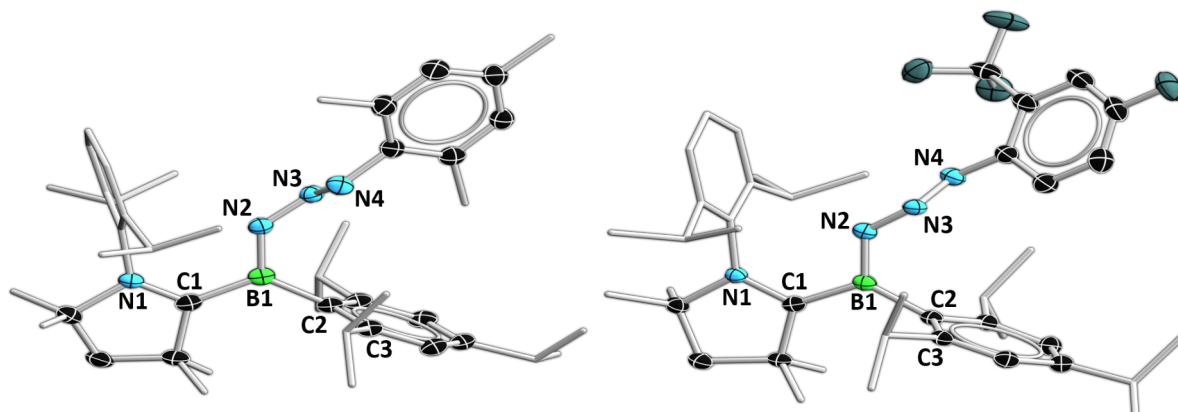


Abbildung 2.77: Molekülstrukturen der Verbindungen **43** (links) und **44** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (**43** / **44**): N1–C1 1.315(2) / 1.3129(15), C1–B1 1.601(2) / 1.6002(17), B1–C2 1.598(2) / 1.6027(17), B1–N2 1.366(2) / 1.3683(16), N2–N3 1.3246(18) / 1.3137(14), N3–N4 1.2722(19) / 1.2769(15); $\sum \sphericalangle(B1) \approx 360$, N1–C1–B1–N2 4.01(16), C1–B1–N2–N3 172.2(10), B1–N2–N3–N4 97.88(19) / 105.39(13), C1–B1–C2–C3 96.61(13).

Der isolobale Charakter eines Borylens und eines Carbens bietet an dieser Stelle den Vergleich mit literaturbekannten, analogen Verbindungen mit NHCs anstelle des Borylens an. Die Substanzklasse der NHC-Triazene wurde von der Gruppe um *Bielawski* untersucht, wobei die entsprechenden Vertreter aus der direkten Umsetzung eines niedervalenten Carbens mit diversen Aziden erhalten wurden (Abbildung 2.78, **LXXXVI**).^[371] **LXXXVI** weist ebenso je nach Konfiguration der internen Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindung des Azids eine Doppelbindung zwischen dem ehemaligen Carbenkohlenstoffatom und dem γ -Stickstoffatom des Azids auf (N–N: 1.33–1.34 Å).

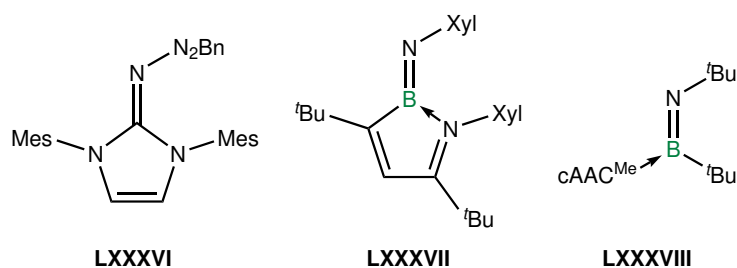


Abbildung 2.78: Ausgewählte literaturbekannte NHC-Triazene und *Lewis*-Basenaddukte von Iminoboranen nach *Bielawski* (**LXXXVI**), *Cui* (**LXXXVII**) und *Braunschweig* (**LXXXVIII**) (Xyl = 2,6-Dimethylphenyl).^[369,371,372]

Ferner bietet sich der Vergleich mit *Lewis*-Basenaddukten der Iminoborane an, welche ebenfalls über je einen kovalenten Substituenten am Bor- und Stickstoffatom verfügen, sowie darüber hinaus eine *Lewis*-Base dativ an das Boratom bindet (Abbildung 2.78). Während **LXXXVII** aus der reduktiven Spaltung einer C–N-Bindung stammt und über eine Iminfunktionalität als koordinierende *Lewis*-Base verfügt, kann **LXXXVIII** aus der Umsetzung des entsprechenden Iminoborans mit $cAAC^{Me}$ erhalten werden und trägt dementsprechend ein Carben als dativ gebundenen Substituenten am Boratom.^[369,372] Die B–N-Bindungslängen der Verbindungen liegen mit 1.3396(19) Å für **LXXXVII** und 1.330(2) Å für **LXXXVIII** im selben Bereich wie die

2 Diskussion der Ergebnisse

NHC-Triazene von *Bielawski* und sind somit nur geringfügig länger als die entsprechenden Bindungen der Boryltriazenen **42**–**44**.

Weitere Bestätigung der beschriebenen Bindungssituation liefert die theoretische Betrachtung der Moleküle, die exemplarisch am phenylsubstituierten Vertreter **42** genauer beleuchtet wird und gut mit den Bindungslängen der Festkörperstruktur übereinstimmt (Tabelle 2.17). Beim direkten Vergleich der NBO- und der MBO-Werte werden diskrete Einfach- und Doppelbindungen vor allem in der NBO-Analyse gefunden, wohingegen die MBO-Analyse vielen Bindungen partiellen Mehrfachbindungscharakter zuteilt, weshalb der NBO-Analyse eine bessere Korrelation mit den ermittelten Bindungslängen im Festkörper zugesprochen werden kann.

Tabelle 2.17: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstruktur von $(cAAC^{Me})B(Tip)(N_3Ph)$ (**42**) mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]	Länge (QM) [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.314(2)	1.331	2.00	1.47
C1–B1	1.605(3)	1.599	1.00	1.03
B1–C2	1.599(2)	1.611	1.00	1.03
B1–N2	1.354(7)	1.375	2.00	1.64
N2–N3	1.288(4)	1.264	1.07	1.29
N3–N4	1.301(2)	1.272	1.93	1.49

Angesichts der großen strukturellen Übereinstimmung überrascht es nicht, dass sich die Grenzorbitale ebenfalls kaum unterscheiden, weshalb in Abbildung 2.79 lediglich die Elektronendichtverteilungen von **42** visualisiert sind.

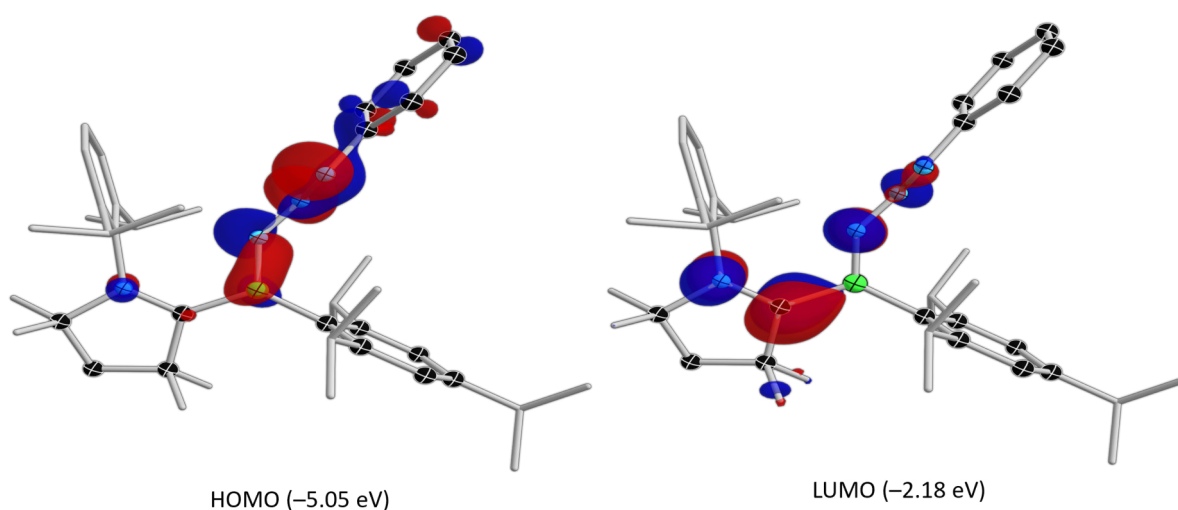


Abbildung 2.79: Grenzorbitale von $(cAAC^{Me})B(Tip)(N_3Ph)$ (**42**) mit zugehörigen Energien.

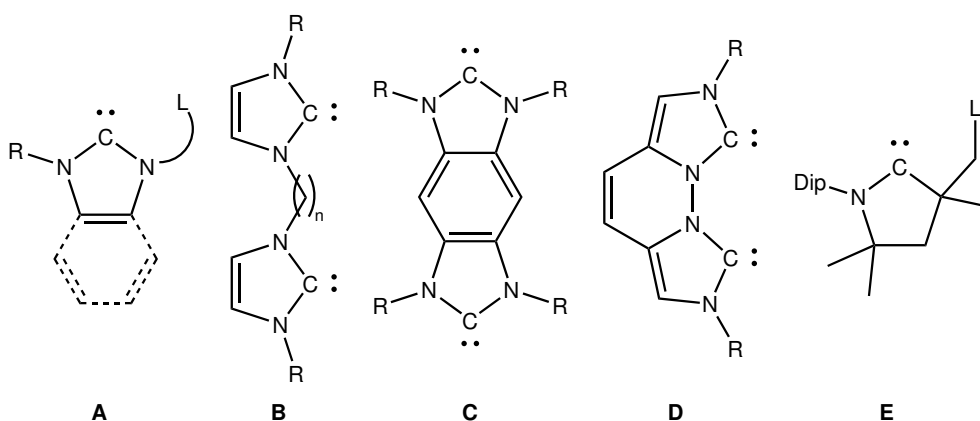
Das HOMO ist überwiegend auf dem Azid lokalisiert und besitzt eine π -symmetrische, bindende Wechselwirkung zwischen dem Boratom und seinem benachbarten Stickstoffatom. Dagegen kommt dem LUMO abgesehen von der B–C- π -Bindung vor allem antibindender Charakter innerhalb des Carbensubstituenten und des Azides zu.

Zusammenfassend konnte im aktuellen Kapitel neben der Synthese eines Boranalogons der *Fischer*-Carbenkomplexe über eine Reaktionssequenz aus nucleophilem Angriff und Addition eines Elektrophils, die Darstellung eines Acylborans bzw. dessen Carbenaddukt genannt werden. Darüber hinaus war es möglich den Carbonylliganden am Boratom eines arylsubstituierten Borylens photolytisch abzuspalten und das transiente Borylen mit diversen Aziden zur Reaktion zu bringen, wobei es zur Ausbildung von Boryltriazinen kam.

2.3 Kondensation, Alkylierung und Cyclisierung – Synthese eines zweizähligen cAACs

In den vorangegangenen Kapitel wurde die Borchemie der Oxidationsstufe +I ausführlich beleuchtet. Den Mittelpunkt des folgenden Kapitels stellt die, allen bislang gezeigten Verbindungen gemeine *Lewis*-Base dar. Carbene wurden bereits in der Einleitung als vielseitige Substituenten und Liganden in der Übergangsmetall- und Hauptgruppenelementchemie vorgestellt. Weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus sind neben den NHCs die cAACs von großer Bedeutung für die Haupt- und Nebengruppenchemie. Aufgrund ihrer elektronischen Flexibilität und den ausgeprägten σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften vermögen solche *Lewis*-Basen hochreaktive Teilchen zu stabilisieren und ermöglichen so die Isolierung und Charakterisierung vormals unzugänglicher Verbindungen.^[81] Ein mehrzähliger Carbenligand könnte vor diesem Hintergrund neben der Ausbildung oligo- und polymerer Strukturen zur Verknüpfung zweier reaktiver Zentren über einen gemeinsamen Substituenten beitragen und so beispielsweise neue Borylene und Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme zugänglich machen.

Während von den NHCs über die letzten Jahre eine Bandbreite zweizähliger Carbenliganden mit Imidazolyl-Gerüst synthetisiert werden konnte (Schema 2.50, **A–D**), gibt es für die cAACs nur zwei Beispiele für ein derartiges Strukturmotiv in der Literatur.^[373–382] Hierbei wird mindestens eine der beiden Methylgruppen am quartären Kohlenstoffatom in der 3-Position des Heterocyclus durch Substitution eines Wasserstoffatoms zur Einführung einer weiteren Donorfunktionalität (L) genutzt (Schema 2.50, **E**).^[382,383]

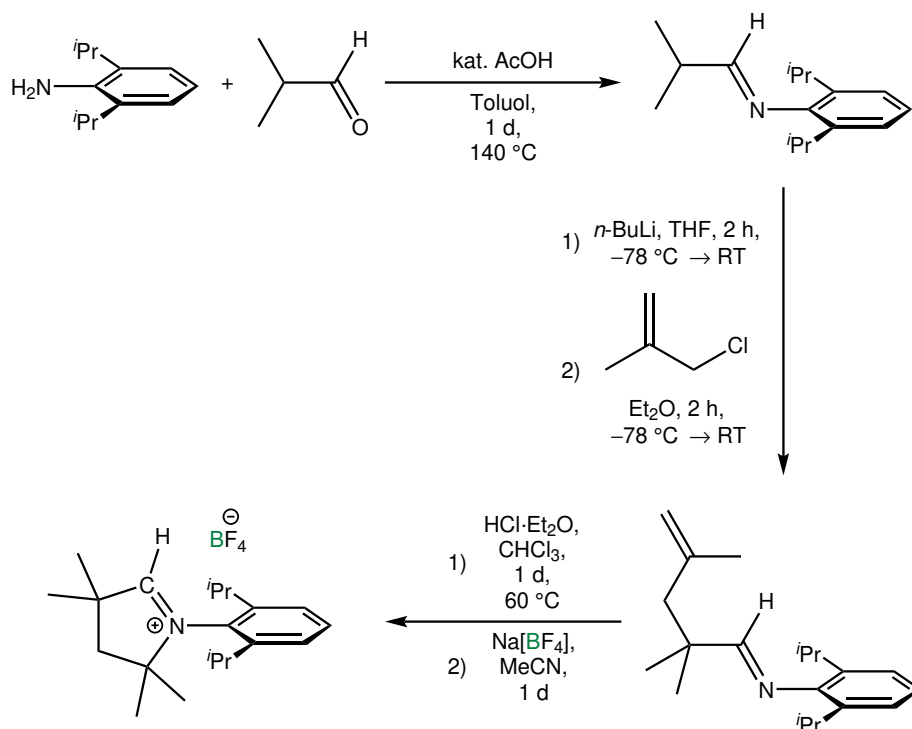


Schema 2.50: Literaturbekanntes Strukturmotiv ausgewählter, zweizähliger Carbene mit Imidazolin- und Pyrrolidingerüst.^[373–381,383]

Anstatt einen weiteren Donor über das Kohlenstoffatom einzuführen, wurde der Fokus in dieser Arbeit auf die exocyclische Valenz des Stickstoffatoms gelegt. Diese Modifikation sollte die Möglichkeit bieten, zwei Carbenfragmente, vergleichbar zum NHC-Strukturmotiv **B** aus Schema 2.50, in einem Molekül zu vereinen.

2 Diskussion der Ergebnisse

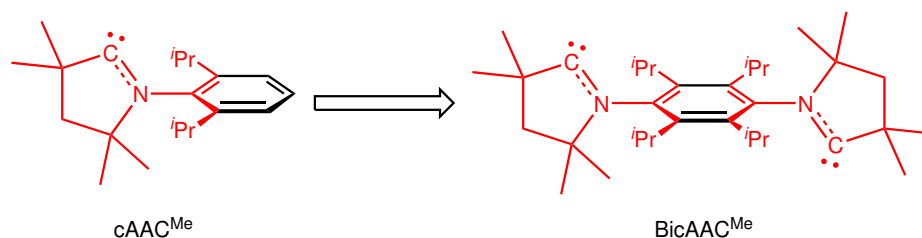
Um die Synthese eines zweizähligen cAAC zu entwickeln, bietet sich ein Blick auf die in dieser Arbeit genutzte Synthese von $\text{cAAC}^{\text{Me}} \cdot \text{H}[\text{BF}_4]$ in Anlehnung an die literaturbekannte Route von *Bertrand* an (Schema 2.51).^[116,117]



Schema 2.51: Darstellung von $\text{cAAC}^{\text{Me}} \cdot \text{H}[\text{BF}_4]$ in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Bertrand*.^[116,117]

Den ersten Schritt stellt die säurekatalysierte Iminbildung unter Abspaltung von Wasser dar, welcher in einer zweistufigen Reaktionssequenz zunächst die Deprotonierung und anschließend die Alkylierung folgt. Das charakteristische Pyrrolidingerüst wird daraufhin in einer intramolekularen Hydroiminierung mit etherischer HCl aufgebaut und in einem letzten Schritt das erhaltene Hydrochloridsalz in das Tetrafluoroborsäurederivat überführt.

Anstelle der eingangs gezeigten Einführung einer zweiten *Lewis*-Base über das quartäre Kohlenstoffatom (Schema 2.50, E), wurde eine Verknüpfung zweier Pyrrolidinringe über einen in 1- und 4-Position aminsubstituierten Arylrest gewählt (Schema 2.52).



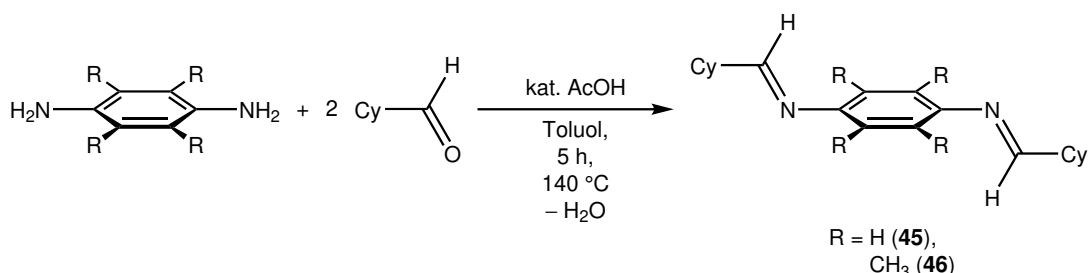
Schema 2.52: Mögliches zweizähliges Carben basierend auf dem Strukturmotiv von cAAC^{Me} .

Hinsichtlich der weiteren Substituenten am Arylrest kommen neben den kommerziell erhältlichen wasserstoff- und methylsubstituierten Diaminen die entsprechenden ethyl- und isopropylsubstituierten Derivate in Frage. Das letztgenannte Amin konnte selbst durch harsche *Friedel-Crafts*-Alkylierungsbedingungen ausgehend von Phenylendiamin nicht dargestellt werden, stattdessen wurde überwiegend das zweifach alkylierte Amin und in Spuren der Vertreter mit drei Isopropylgruppen massenspektrometrisch nachgewiesen.

Die Synthese des ethylsubstituierten Derivats ging nach erfolgreicher Darstellung mit Schwierigkeiten bei der Reinigung einher, weshalb weitere Experimente auf die käuflichen Derivate beschränkt wurden.

Um dem verringerten sterischen Anspruch am Arylrest desamins und der damit verbundenen geringeren kinetischen Stabilisierung im Vergleich zu cAAC^{Me} Rechnung zu tragen, wurde der Platzbedarf des Substituenten in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom an der 3-Position durch einen Cyclohexylsubstituenten erhöht. Einzählige Carbene mit diesem Strukturmotiv konnten in der Vergangenheit bereits bei der Isolierung und Charakterisierung niederwertiger Hauptgruppenelementverbindungen erfolgreich eingesetzt werden.^[118,384]

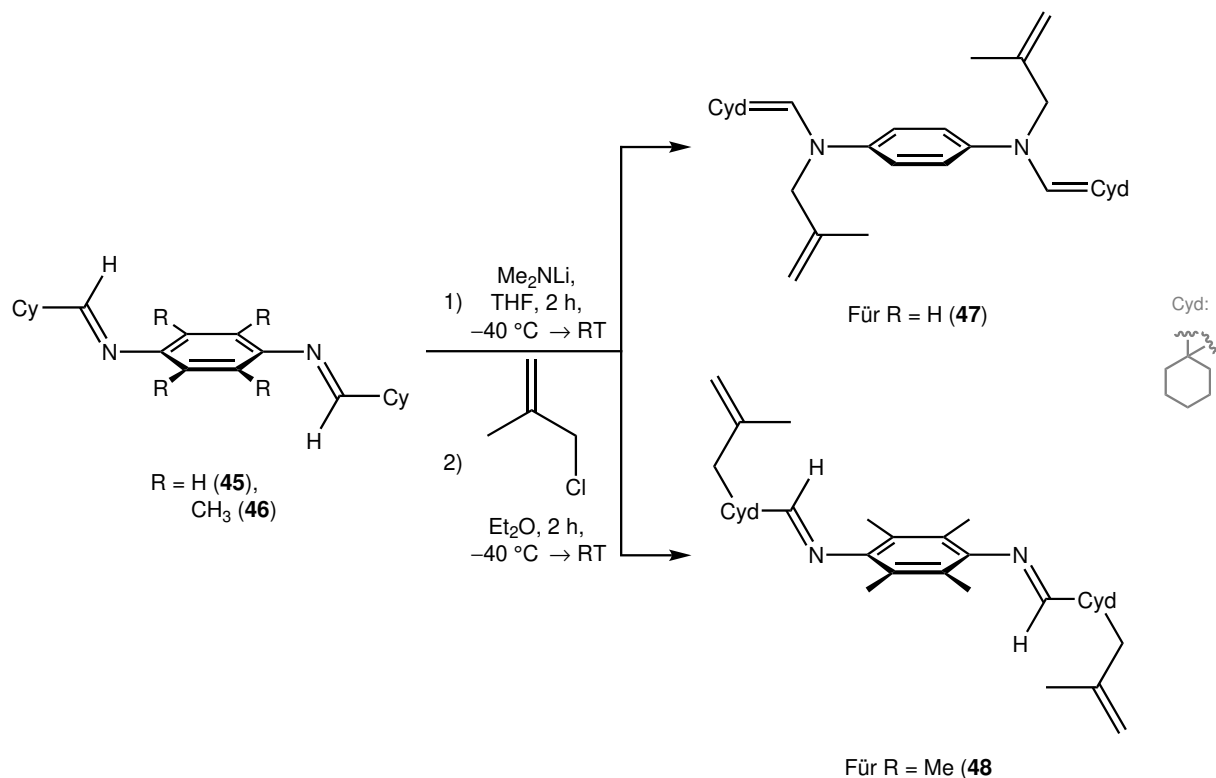
Im ersten Schritt der Synthese erfolgt die Iminbildung unter Säurekatalyse am Wasserabscheider in Toluol gemäß Schema 2.53. Die daraus resultierenden Imine konnten in einer Ausbeute von 64% (**45**) bzw. 94% (**46**) als farblose Feststoffe erhalten werden.



Schema 2.53: Darstellung der Diimine **45** und **46** durch säurekatalysierte Abspaltung von Wasser ausgehend vom entsprechenden Diamin.

An die Darstellung der Imine schließt sich im nächsten Schritt die Lithiierung mit Me₂NLi, sowie *in situ* die Alkylierung mit 3-Chlor-2-methylpropen zu **47** und **48** an (Schema 2.54). Diese können als farblose Kristalle durch Abdampfen des Lösungsmittels einer Pentanlösung bei RT erhalten werden und sind für die Einkristallstrukturanalyse geeignet (Abbildung 2.80).

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.54: Darstellung der alkylierten Diimine **47** und **48** durch Deprotonierung der Diimine **45** bzw. **46** mit Me_2NLi und anschließende Alkylierung mit 3-Chlor-2-methylpropen.

Die Strukturen von **47** und **48** im Festkörper dienen als Konnektivitätsbeweis und belegen die zweifache Alkylierung, jedoch zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen beiden Verbindungen. Während das phenylsubstituierte Diimin **47** am Stickstoffatom alkyliert wurde, fand die Bindungsknüpfung zum Alken in **48** an einem Kohlenstoffatom statt (Schema 2.54).

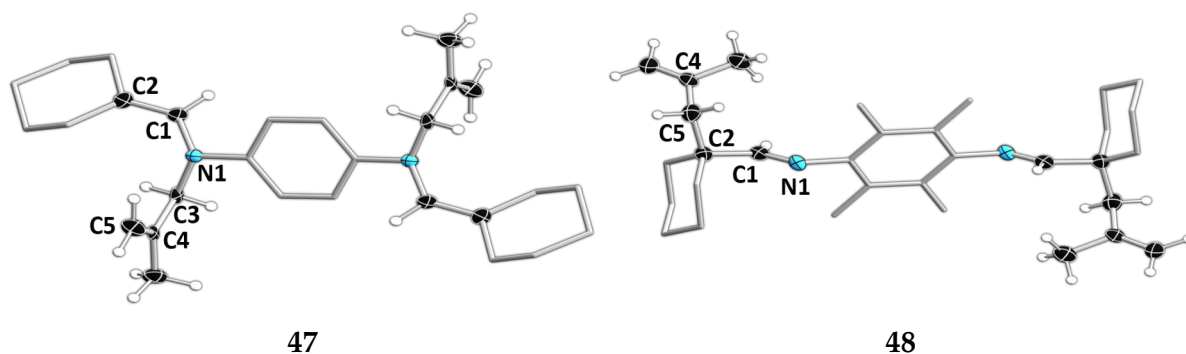


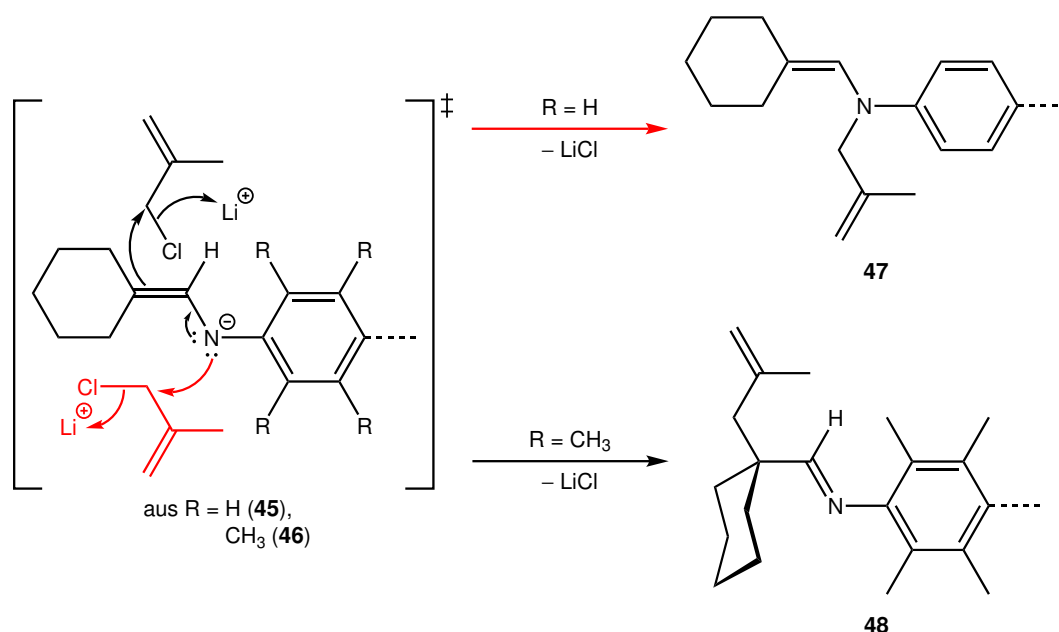
Abbildung 2.80: Molekülstrukturen der Verbindungen **47** (links) und **48** (rechts) im Festkörper. Die Qualität der Daten lässt eine Diskussion der Bindungsparameter nicht zu und dient daher nur als Konnektivitätsbeweis.

Da die Festkörperstrukturen lediglich als Beleg der Konnektivität genutzt werden können, jedoch keine Diskussion der Bindungen zulassen, wurden zur Unterstützung der gezeigten *Lewis*-Strukturen ausgehend von den Strukturdaten im Festkörper quantenchemische Berechnungen durchgeführt (Tabelle 2.18).

Tabelle 2.18: Vergleich der quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen der beiden alkylierten Diimine **47** (links) und **48** (rechts).

Verbindung 47				Verbindung 48			
Bindung	Länge [Å]	NBO	MBO	Bindung	Länge [Å]	NBO	MBO
N1–C1	1.4013	1.18	1.06	N1–C1	1.271	2.01	1.92
C1–C2	1.349	1.79	1.83	C1–C2	1.522	1.01	0.91
N1–C3	1.455	1.01	1.01	C2–C3	1.573	0.95	1.03
C3–C4	1.519	1.00	1.00	C3–C4	1.519	1.04	1.03
C4–C5	1.339	1.94	2.00	C4–C5	1.342	1.91	1.99

Alle bestimmten Bindungsordnungen und Bindungslängen korrelieren gut mit der *Lewis*-Struktur der beiden Verbindungen. Während **47** zwei Doppelbindungen zwischen je zwei Kohlenstoffatomen aufweist, handelt es sich in **48** um eine Olefin- und eine Iminfunktionalität, deren Entstehung im Folgenden anhand des Reaktionsverlaufs genauer beleuchtet werden soll.



Schema 2.55: Postulierter Reaktionsverlauf zur Darstellung der alkylierten Diimine **47** und **48** durch Umsetzung der *in situ* deprotonierten Diimine **45** und **46** mit 3-Chlor-2-methylpropen.

2 Diskussion der Ergebnisse

In beiden Fällen läuft die Deprotonierung der Diimine **45** und **46** unter Abstraktion des Methinprotons am Cyclohexylrest ab und die Koordination des Lithiumatoms erfolgt über das Stickstoffatom des Enamids, woraufhin sich zwei Wege zur weiteren Reaktion mit dem Halogenalkan ergeben (Schema 2.55).

Einerseits kann die Alkylierung, dem roten Reaktionspfeil folgend, am lithiierten Stickstoffatom ablaufen. Andererseits ist der nucleophile Angriff des metallierten Enamins vom β -Kohlenstoffatom aus entlang des schwarzen Reaktionspfads denkbar. Die konkurrierenden Reaktionen werden mutmaßlich entscheidend vom sterischen Anspruch des Arylrests beeinflusst, weshalb das wasserstoffsubstituierte Derivat dem roten Pfad folgt und durch Substitution jener Atome durch Methylgruppen der schwarze Weg favorisiert ist.

Einen theoretischen Beweis für die Plausibilität beider postulierter Reaktionspfade liefern quantenmechanische Untersuchungen, welche exemplarisch am Phenylderivat durchgeführt wurden (Abbildung 2.81).

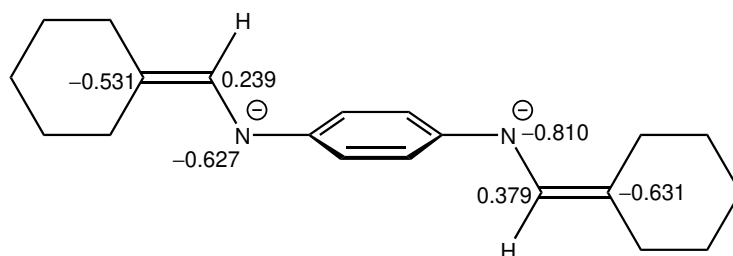
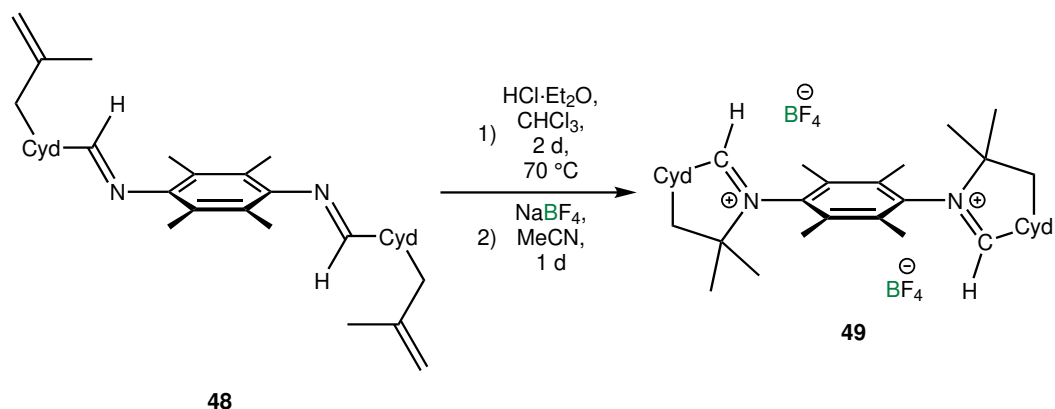


Abbildung 2.81: Lewis-Struktur des deprotonierten Diimins mit Phenyl-Substituenten, sowie CHelpG-Ladungen der jeweiligen Atome.

Die ermittelten Partialladungen der relevanten Atome zeigen je ein eindeutig negativ polarisiertes Stickstoff- und Kohlenstoffatom in beiden Hälften des Moleküls. Folglich ist anzunehmen, dass beide Atome in der Lage sind, als Nucleophil zu agieren und die Substitution am Halogenalkan vorzunehmen.

Für eine weitergehende Umsetzung eignet sich aufgrund der notwendigen Olefin- und Imin-funktionalität für den anschließenden Ringschluss lediglich **48**. Ausgehend davon gelingt dieser mit etherischer HCl und die Umsalzung mit NaBF₄ analog zu cAAC^{Me} gemäß Schema 2.56.



Schema 2.56: Darstellung von BicAAC·(H[BF₄])₂ **49** in einer zweistufigen Reaktion aus Ringschluss und Umsalzung.

Entfernen des Lösungsmittels, Filtration mit Dichlormethan und Kristallisation aus Methanol, Ethanol und *Isopropanol* liefert das H[BF₄]-Salz des BicAACs **49** in einer Ausbeute von 47% über zwei Stufen als farblosen kristallinen Feststoff. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt eine scharfe Resonanz bei $\delta = -1.3$ ppm und im ¹⁹F-NMR-Spektrum können zwei Signale bei $\delta = -148.2$ und -148.3 ppm detektiert werden. Diese Resonanzen stammen vom Tetrafluoroboratanion, wobei im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Signal eine Kopplung zum $I = 3/2$ NMR-Kern ¹¹B und das andere eine Kopplung zum $I = 3$ NMR-Kern ¹⁰B aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum können den Wasserstoffatomen am zukünftigen Carbenkohlenstoffatom zwei charakteristische Resonanzen bei $\delta = 9.48$ ppm zugeteilt werden, deren beide Signale möglicherweise durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Wasserstoffatome, je nach Orientierung der Pyrrolidinringe zustande kommen. Konkret könnte es sich dabei um eine achsensymmetrische und eine punktsymmetrische Ausrichtung beider Heterocyclen handeln, weshalb beide CH-Protonen auf identischen oder verschiedenen Seiten des Moleküls stehen.

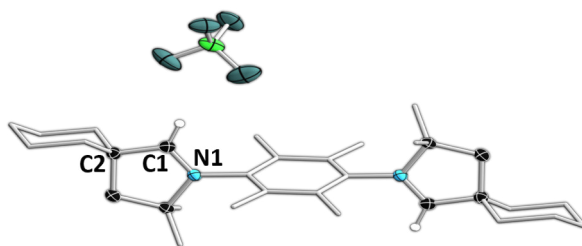
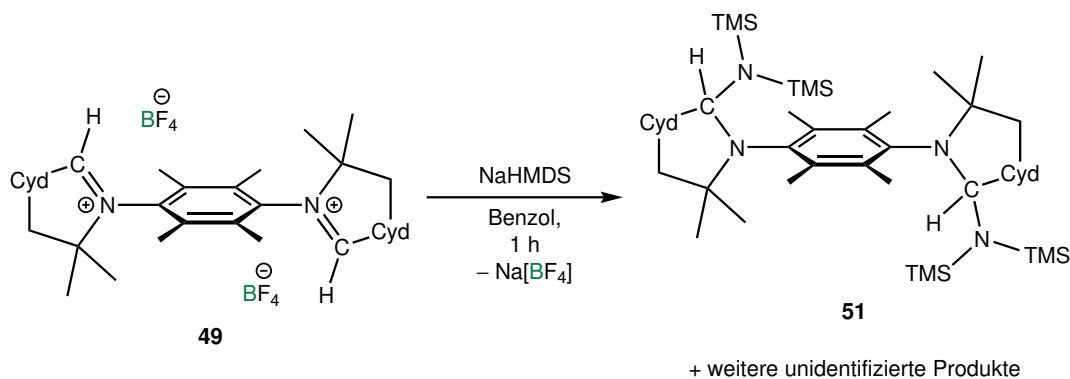


Abbildung 2.82: Molekülstruktur von **49** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Anion abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] Winkel [°]: N1–C1 1.276(2), C1–C2 1.484(3); $\sum \angle(C1) \approx 360$.

Anhand der Bindungsparameter ist eine N1–C1-Doppelbindung sowie eine C1–C2-Einfachbindung erkennbar.^[217] Aus der Summe der Bindungswinkel um C1 und der Anzahl gebundener Substituenten kann eine sp²-Hybridisierung gefolgert werden.

2 Diskussion der Ergebnisse

Nach der Synthese einer geeigneten Vorstufe des zweizähligen Carbens, galt es dieses durch Deprotonierung freizusetzen und die entstehende *Lewis*-Base auf ihre Reaktivität hin zu untersuchen. Zunächst wurde versucht, das Carben durch Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalz **50** mit NaHMDS darzustellen und in seiner freien Form zu charakterisieren, was lediglich zu einer Vielzahl von Signalen im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung führte (Schema 2.57).



Schema 2.57: Darstellung von **51** durch Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalzes **49** mit NaHMDS.

Eine der entstandenen Verbindungen konnte nach erfolgter Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels als farblose Kristalle erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 2.83).

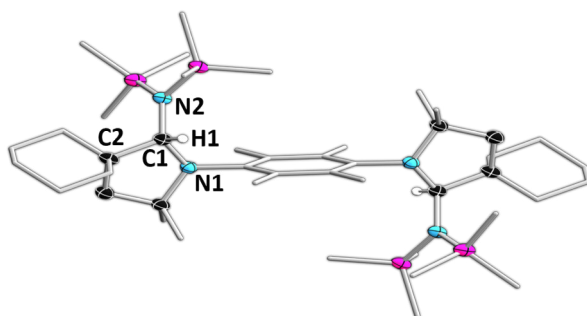
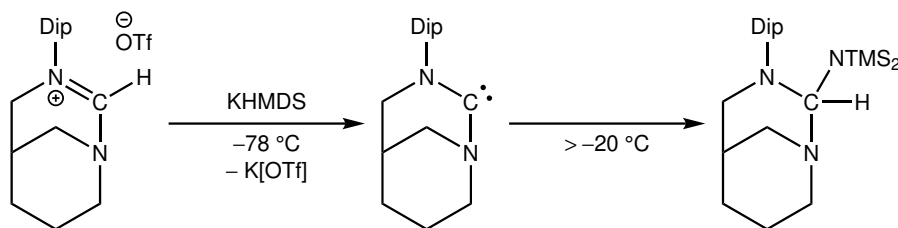


Abbildung 2.83: Molekülstruktur von **51** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] Winkel [$^\circ$]: N1–C1 1.472(3), C1–C2 1.570(3), C1–N2 1.497(2).

Anhand der Struktur im Festkörper werden neben einer sp^3 -Hybridisierung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms erwartungsgemäß ausschließlich Einfachbindungen um C1 beobachtet (C1–C2: 1.570(3) \AA ; C1–N1: 1.473(3) \AA ; C1–N2: 1.497(3) \AA).^[217] Strukturell handelt es sich dabei um die N–H-Bindungsaktivierung eines reprotonierten HMDS Moleküls am Carbenkohlenstoffatom des zweizähligen cAACs, was bereits bei der Deprotonierung eines bicyclischen Diaminocarbens beobachtet werden konnte (Schema 2.58).^[385]

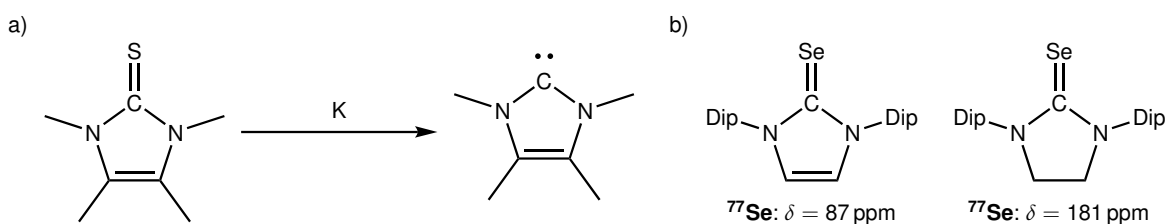


Schema 2.58: Literaturbekannte N–H-Bindungsaktivierung eines bicyclischen Diaminocarbens nach erfolgter Deprotonierung mit KHMDS.^[385]

Während es der Gruppe um *Bertrand* gelang, durch tiefe Temperaturen die Reaktion der korrespondierenden Säure mit dem Carben zu unterbinden, konnte diese unerwünschte Folgereaktion für **49** nicht verhindert werden. Ebenso konnten *Bertrand* und Mitarbeiter ausgehend von benzenellierten Grundkörpern mit Imidazolgerüst anhand der Umsetzung mit Gold(I)chlorid die Reversibilität dieser Reaktion belegen, welche bereits mehrfach in der Literatur vermutet wurde.^[386–388] Aufgrund der geringen Ausbeute von **51** war eine Untersuchung zur Reversibilität im Rahmen der Arbeit jedoch nicht möglich.

Nachdem eine Charakterisierung des freien Carbens aufgrund der hohen Reaktivität nicht gelang, jedoch ein Hinweis auf die *in situ* Generierung eines Elektronensextetts am Carbenkohlenstoffatom erhalten werden konnte, galt es das Carben durch entsprechende Folgereaktionen nachzuweisen. Diese wurden durch Zugabe eines geeigneten Reagenzes zur Deprotonierung mit NaHMDS bei -78 °C durchgeführt.

Hierbei stellen die Umsetzungen mit den höheren Homologen der Chalkogene unter Bildung der entsprechenden Thione und Selenone verlässliche Nachweise für die Existenz freier Carbene (bspw. NHCs und cAACs) dar.^[389–394]

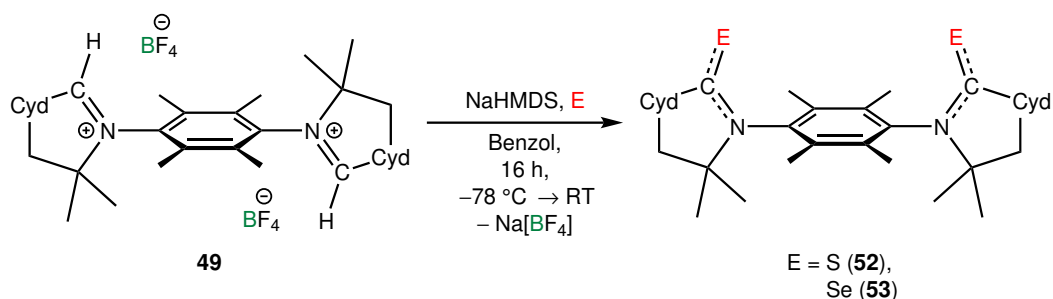


Schema 2.59: Literaturbekannte Entschwefelung eines Thions mit Kalium und ausgewählte ^{77}Se -NMR-Verschiebungen von Selenonen.^[79,395]

Die Thione können ihrerseits unter reduktiven Bedingungen als Vorstufen der Carbene dienen (Schema 2.59, I) und die chemischen Verschiebungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Selenone liefern eine Aussagekraft über die elektronischen Eigenschaften des zugrundeliegenden Carbens (Schema 2.59, II).^[78,79,395]

Folglich wurde der Umsetzung des Tetrafluoroboratsalzes mit NaHMDS sowohl Schwefel, als auch rotes Selen zugesetzt, wobei so das intermediär gebildete Carben als entsprechende Chalkogenverbindung erhalten werden konnte (Schema 2.60).

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.60: Darstellung des Thions **52** und des Selenons **53** durch Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalzes **49** mit NaHMDS und Zugabe von elementarem Schwefel bzw. Selen.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung mit Schwefel im HV wurde der Rückstand mit *Isopropanol* extrahiert und Abdampfen der Extraktionslösung bei RT lieferte geringe Mengen eines farblosen kristallinen Feststoffs, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war. Eine reduktive Entschwefelung des Thions im Sinne von Schema 2.59, a war aufgrund der geringen Substanzmengen von **52** im Rahmen der Arbeit nicht möglich.

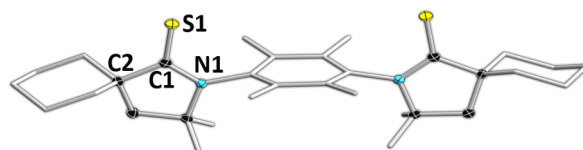


Abbildung 2.84: Molekülstruktur von **52** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] Winkel [°]: N1–C1 1.3382(16), C1–S1 1.6643(13); $\sum \angle(\text{C1}) \approx 360$.

Die Festkörperstruktur von **52** zeigt erwartungsgemäß ein zweifaches Thion mit partiellem Mehrfachbindungscharakter zwischen N1 und C1 (1.3382(16) Å) sowie C1 und S1 (1.6643(13) Å), was in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Iodaddukt eines Thions von *Roesky* und *Stalke* steht (C–N: 1.324(2); C–S: 1.696(2) Å) (Abbildung 2.84).^[217,393] Ferner lassen die drei gebundenen Substituenten sowie eine Summe der Bindungswinkel um C1 von etwa 360° auf eine sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms schließen.

Analoge Reaktionsführung mit rotem Selen anstelle des Schwefels und anschließende Aufarbeitung durch Entfernen des Lösungsmittels und Filtration mit Dichlormethan über Kieselgel erlaubt die Isolierung des Selenons **53**. Dieses kann durch Kristallisation aus Benzol bei RT als gelber kristalliner Feststoff in 68-prozentiger Ausbeute isoliert und mittels Einkristallstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

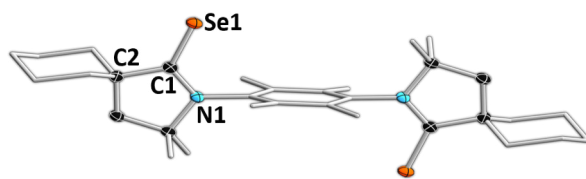
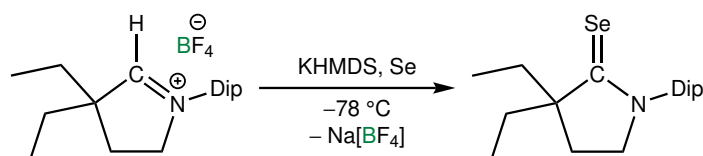


Abbildung 2.85: Molekülstruktur von **53** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] Winkel [°]: N1–C1 1.328(3), C1–Se1 1.813(3); $\Sigma \sphericalangle(\text{C1}) \approx 360$.

Entsprechend der Konnektivität im Festkörper ist **53** das Selenanaloga von **52** mit partiellen Doppelbindungen um C1 (N1–C1: 1.328(3) Å; C1–Se1: 1.813(3) Å), welche in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Selenon von *Bertrand* und Mitarbeitern stehen (N–C: 1.335(5) Å; C–Se: 1.808(4) Å) (Abbildung 2.85).^[217,394]

Im ^{77}Se -NMR-Spektrum von **53** ist eine Resonanz bei etwa $\delta = 474$ ppm zu beobachten, wobei die ausgeprägte Verschiebung zu tiefem Feld den deutlich ausgeprägten π -Rückbindungscharakter des Carbens zum Selen hin andeutet, was beim Vergleich mit den in Schema 2.59 gezeigten Signalen der NHCs IDip ($\delta = 87$ ppm) und SIDip ($\delta = 181$ ppm) deutlich wird.^[80] Direkte Vergleiche der ermittelten ^{77}Se -NMR-Verschiebung von **53** mit literaturbekannten Selenonen anderer cAACs zeigen ähnliche chemische Verschiebungen.^[393,394] Ein Vertreter dieser Substanzklasse wurde von *Bertrand* und Mitarbeitern synthetisiert (Schema 2.61), dessen Resonanz liegt mit $\delta = 481.5$ ppm im ^{77}Se -NMR-Spektrum nahe an der Selenverbindung **53** und auch das Selenon von cAAC^{Me}, welches 2013 von *Roesky* und *Stalke* dargestellt wurde, ruft mit $\delta = 492.4$ ppm eine vergleichbare Resonanz hervor.^[393,394]



Schema 2.61: Literaturbekannte Darstellung eines Selenons durch Deprotonierung des entsprechenden Tetrafluoroboratsalzes mit KHMDS und Zugabe von Selen.^[394]

Neben den experimentellen Befunden erlauben auch die quantenchemischen Betrachtungen von **52** und **53** weitere Einblicke in die Struktur der Verbindungen, insbesondere der Mehrfachbindungscharakter der Chalkogen–Kohlenstoff-Bindung wird hierbei deutlich (Tabelle 2.19).

2 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2.19: Vergleich der Bindungsparameter der Festkörperstrukturen beider Chalkogenverbindungen **52** und **53** mit den quantenchemisch berechneten Bindungslängen und -ordnungen.

Bindung	Länge (SC-XRD) [Å]		Länge (QM) [Å]		NBO		MBO	
	52	53	52	53	52	53	52	53
N1–C1	1.3382(16)	1.328(3)	1.357	1.349	1.33	1.39	1.26	1.31
C1–S1 / C1–Se1	1.6643(13)	1.813(3)	1.658	1.815	1.66	1.57	1.64	1.54

Neben guter Übereinstimmung der optimierten Geometrien mit den Daten der Festkörperstrukturen, zeigen auch die bestimmten Bindungsordnungen kaum Unterschiede. Sowohl die NBO-Analyse, als auch die MBO-Analyse weisen für die Bindung zum exocyclischen Chalkogenatom einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter auf, damit einhergehend gleicht die C–N-Bindung im Pyrrolidinring einer verkürzten Einfachbindung. Die ausgeprägte Ähnlichkeit beider Verbindungen erstreckt sich ebenfalls auf die Grenzorbitale, weshalb im Folgenden lediglich **52** im Vergleich zu cAAC^{Me} diskutiert wird (Abbildung 2.86).

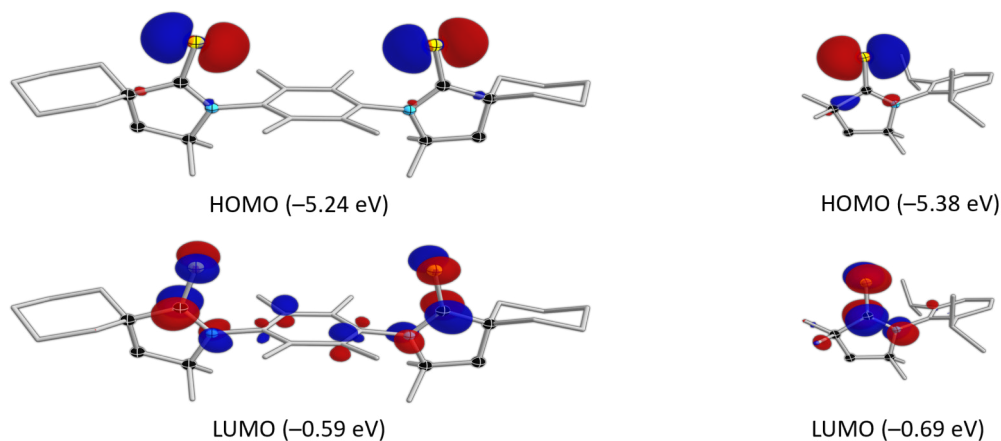


Abbildung 2.86: Grenzorbitale des Thions **52** im Vergleich zum entsprechenden Derivat von cAAC^{Me} mit zugehörigen Energien.

Während das HOMO für beide Verbindungen nahezu vollständig am Chalkogenatom lokalisiert ist und als freies Elektronenpaar betrachtet werden kann, weist das LUMO π -antibindenden Charakter um das Carbenkohlenstoffatom auf. Diese Analogie zu cAAC^{Me} erstreckt sich ebenso auf die Grenzorbitale der freien Carbene (Abbildung 2.87).

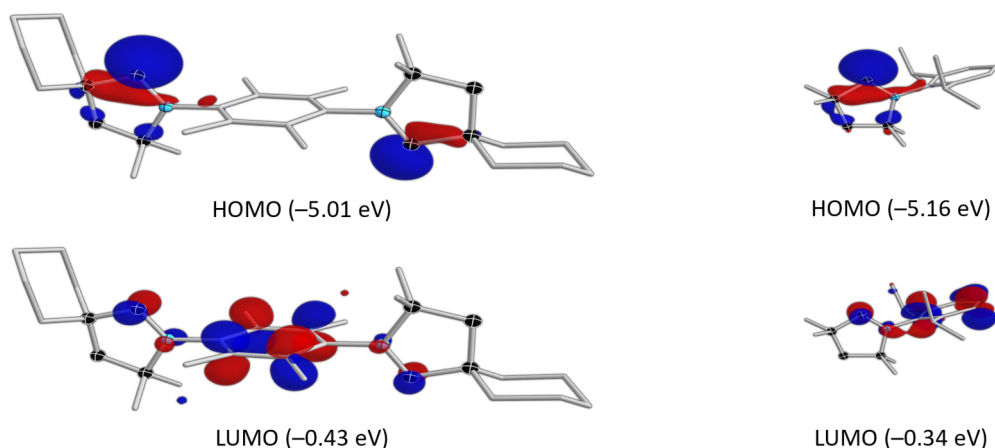


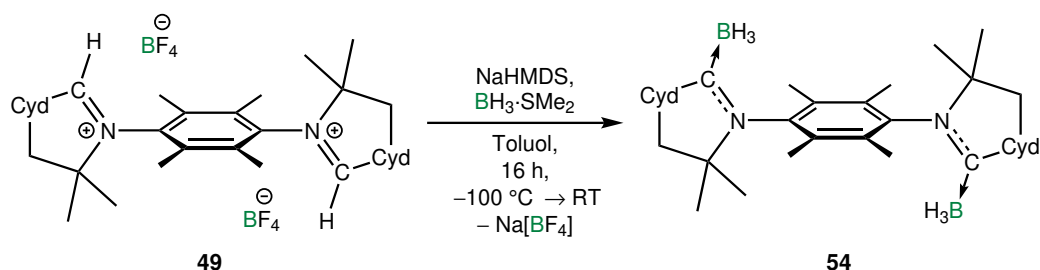
Abbildung 2.87: Grenzorbitale des postulierten zweizähligen Carbens im Vergleich zu cAAC^{Me} mit zugehörigen Energien.

Nicht nur die Grenzorbitale beider Verbindungen gleichen sich, auch der Energieunterschied zwischen dem HOMO und LUMO ist mit etwa 4.6 eV (zweizähliges Carben) und 4.8 eV nur geringfügig verschieden. Im HOMO kann ein großer Beitrag des Carbenkohlenstoffatoms ausgemacht werden, welcher mutmaßlich für die σ -Hinbindung des Carbens in ein leeres Orbital eines Substrates verantwortlich ist. Dem synergistischen Bindungsmodell folgend, erfolgt die π -Rückbindung in das LUMO, welches neben Anteilen des Arylsubstituenten auch π -antisymmetrische Komponenten zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem benachbarten Stickstoffatom besitzt, weshalb eine Population dieses Orbitals zur Aufweitung der C–N-Bindung führt, was beispielsweise bei der Reduktion eines Boranaddukts zur niedervalenten Mehrfachbindungsspezies beobachtet werden kann.^[182]

Um eine solche niedervalente, borhaltige Verbindung darstellen zu können, ist zunächst die Bildung eines *Lewis*-Säure-Basenaddukts erforderlich, wozu häufig das Addukt eines Borans mit einer schwächeren *Lewis*-Base als Ausgangspunkt genutzt wird. Der zweizählige Carbenligand lässt sich hierbei aufgrund der eingangs gezeigten Nebenreaktionen nur *in situ* einführen, um so die schwächere *Lewis*-Base zu verdrängen.

Die Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalzes in Anwesenheit von $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ erlaubt es, bei tiefen Temperaturen in Toluol, das zweifache Carbenaddukt durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und Waschen des Rückstands mit Pentan sowie anschließender Extraktion mit Toluol und Abdampfen der Toluollösung bei RT als farblose Kristalle zu erhalten, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sich ein Quartett bei $\delta = -29.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 86.0 Hz.

2 Diskussion der Ergebnisse



Schema 2.62: Darstellung von **54** durch Deprotonierung des Tetrafluoroboratsalzes **49** mit NaHMDS in Gegenwart von $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$.

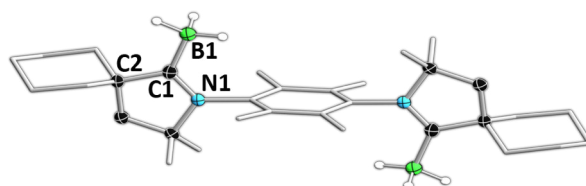


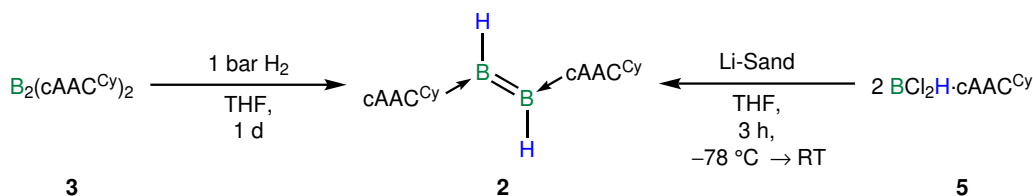
Abbildung 2.88: Molekülstruktur von **54** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] Winkel [$^\circ$]: $\text{N1}-\text{C1}$ 1.304(2), $\text{C1}-\text{B1}$ 1.590(2); $\sum \angle(\text{C1}) \approx 360$.

Die Festkörperstruktur zeigt das doppelte *Lewis*-Säure-Basenaddukt des zweizähligen Carbenliganden mit je einem BH_3 -Fragment, wobei die $\text{N1}-\text{C1}$ - und die $\text{C1}-\text{B1}$ -Bindung (1.304(2) \AA bzw. 1.590(2) \AA) gut mit $\text{BH}_3 \cdot \text{cAAC}^{\text{Me}}$ (1.3076(12) \AA bzw. 1.5822(14) \AA) übereinstimmen (Abbildung 2.88).^[216]

Im Rahmen dieses Kapitels konnte die Darstellung eines neuen zweizähligen Carbenliganden realisiert sowie dessen *Lewis*-basischen Eigenschaften unter Beweis gestellt werden. Neben der $\text{N}-\text{H}$ -Bindungsaktivierung gelang dies durch die Synthese des entsprechenden Thions und Selenons, und durch die Isolierung des Boranaddukts konnte ein erster möglicher Zugang zu einer Vielzahl neuer Verbindungen mit zwei niedervalenten Borzentren geschaffen werden. Die Verwendung des dargestellten Carbenliganden zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen oder zur Ausbildung oligomerer Strukturen gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht.

3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Reaktivität niedervalenter borhaltiger Verbindungen der Oxidationsstufe +I, sowie der Darstellung eines neuen zweizähligen Carbens. Von zentraler Bedeutung waren dabei Verbindungen aus der Substanzklasse der cAACs, die sowohl als stabilisierende *Lewis*-Basen der Diborene und Borylene zum Einsatz kamen, als auch das Grundgerüst des neuen Carbens bilden. Zunächst stand die Synthese eines neuen Diborens im Fokus, wobei Cyclohexylsubstituenten am Pyrrolidingerüst des cAACs verwendet wurden. In Anlehnung an literaturbekannte Synthesen konnte das Dihydrodiboren **2** unter Hydrierung des Diboracumulens **3** oder durch reduktive Kupplung zweier Monoboranaddukte (**5**) in einer Ausbeute von 66% bzw. 71% erhalten werden (Schema 3.1).^[163,184] In Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Dihydrodiboren **1**, weist Verbindung **2** eine breite Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 41$ ppm und eine B–B-Bindungslänge im Festkörper von 1.623(2) Å auf.



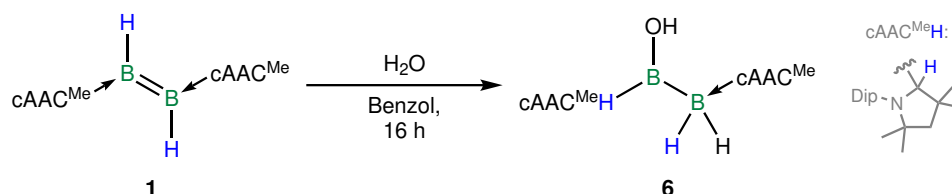
Schema 3.1: Darstellung des 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-yliden (cAAC^{Cy})-stabilisierten Dihydrodiborens **2** ausgehend von **3** durch Hydrierung bzw. von **5** durch Reduktion.

Aufgrund der ähnlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Diborene mit cAAC^{Cy} bzw. cAAC^{Me} als stabilisierende *Lewis*-Basen, jedoch deutlich besseren Ausbeuten des cAAC^{Me}-Vertreters, wurde der Fokus im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf die Reaktivität des cAAC^{Me}-stabilisierten Diborens **1** gelegt.

Zunächst wurde eine für Diborene charakteristische Reaktion, die 1,2-Addition polarer Element–Wasserstoff-Bindungen an die Mehrfachbindung untersucht. Als geeignetes Reagenz erwies sich hierfür Wasser, welches an das π -System des Diborens **1** addiert und aufgrund der damit einhergehenden elektronischen Absättigung eines der beiden Boratome die Wanderung eines borgebundenen Wasserstoffatoms induziert (Schema 3.2). Diese Hydridmigration ist von großer Relevanz in der Chemie cAAC-stabilsierter Borverbindungen und konnte im Lauf der Arbeit vielfach beobachtet werden. Das dabei erhaltene Diboran **6** zeigt mit 1.726(2) Å eine deutliche Aufweitung der B–B-Bindung gegenüber den 1.623(2) Å des Edukts **1** und weist

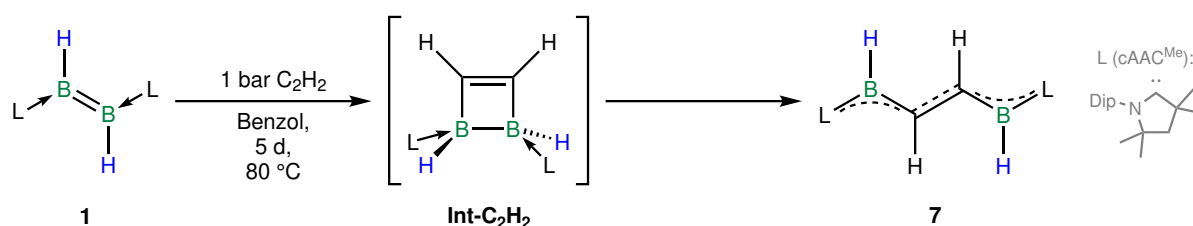
3 Zusammenfassung

deutlich auf die erwartete Verringerung der Bindungsordnung zwischen beiden Boratomen von zwei zu eins hin.



Schema 3.2: Addition von H₂O an das π -System des Dihydrodiborens **1** unter Bildung von **6**.

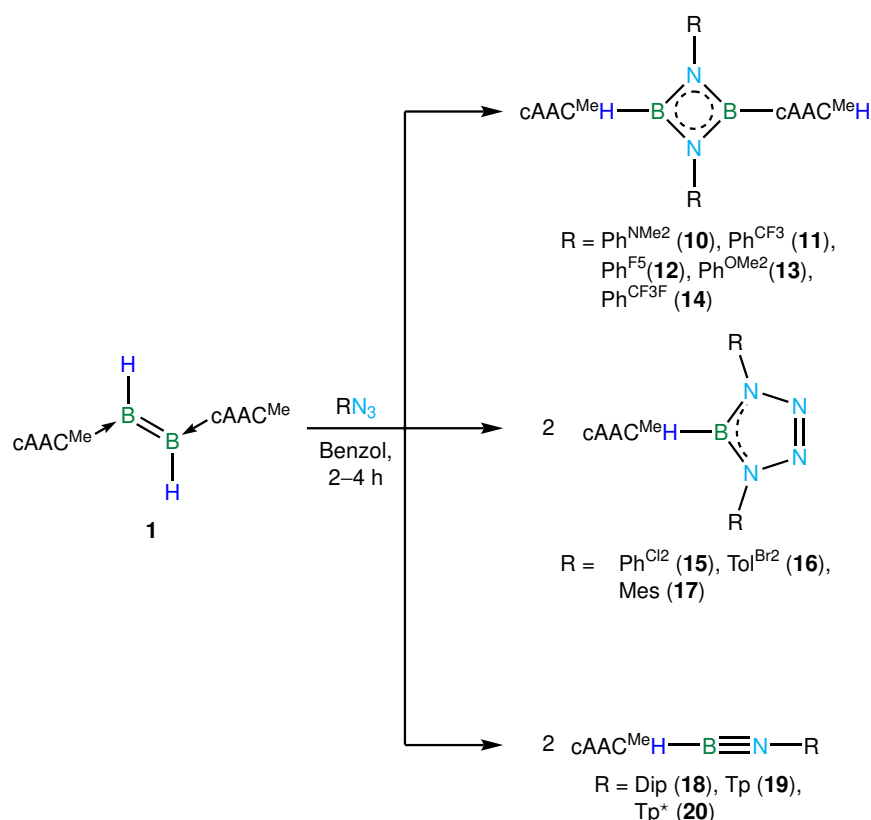
Neben der Reaktion mit polaren Element–Wasserstoff-Bindungen ist das Diboren in der Lage, mit Alkinen unter Insertion zu reagieren. Erste Ergebnisse zu dieser Reaktivität konnten bereits in Vorarbeiten erzielt werden, eine vollständige Klärung des Reaktionsverlaufs, sowie die Charakterisierung der relevanten Verbindungen gelang jedoch erst im Rahmen dieser Arbeit. Mittels quantenmechanischer Studien konnte dabei die Bildung des Insertionsprodukts **7** erfolgreich aufgeklärt werden, wobei dem Intermediat **Int-C₂H₂** eine entscheidende Rolle zukommt (Schema 3.3). In einer mehrstufigen Reaktion erfolgt die schrittweise Spaltung der homoatomaren B–B-Mehrfachbindung des Diborens unter Insertion der C₂-Einheit des Alkylins. Insgesamt kann der Reaktionsverlauf als formale [2+2]-Cycloaddition mit anschließender [2+2]-Cycloreversion beschrieben werden, wobei mehrere biradikalische Zwischenstufen auftreten.



Schema 3.3: Insertion von Acetylen in die B–B-Bindung des Dihydrodiborens **1** unter Bildung von **7**.

Aufgrund der Analogie des entstandenen zentralen B₂C₂-Fragments in Verbindung **7** zu einem Hexatriendikation wurde diese darüber hinaus durch Reduktion mit unterschiedlichen Alkali-metallen in die jeweiligen dianionischen Vertreter überführt, welche ihrerseits isoelektronisch zu einem *all-trans* Hexatrien sind. Durch die Insertion von Acetylen kam es zu einer Verlängerung des π -Systems des ehemaligen Diborens, jedoch trat nahezu keine farbliche Veränderung im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ein. Während der Reduktion konnte demgegenüber jedoch eine Farbwechsel von blau nach rot beobachtet werden. Die dabei erhaltenen Dianionen erweisen sich als überaus empfindlich und zeigen im Festkörper und in Lösung sowohl eine *E*-, als auch eine *Z*-Konfiguration der zentralen C–C-Bindung.

Während bei der Insertion von Acetylen, sowie der anschließenden Reduktion, das B₂-Fragment des Diborens in einem Molekül verbleibt, konnte durch vielfältige Reaktionen mit unterschiedlichen Aziden die vollständige Spaltung und Separierung beider Boratome erzielt werden (Schema 3.4). Dabei kommt es, basierend auf der anfänglichen N₂-Gasentwicklung bei Zusammengabe der Edukte, vermutlich zunächst zur Bildung eines Nitrens, welches in einer nachgelagerten [2+1]-Cycloaddition mit dem Diboren reagiert. Diese These konnte durch die Reaktion von **1** mit Trimethylsilylazid und der anschließenden Isolierung des entsprechenden C–H-Bindungsaktivierungsprodukts bestätigt werden. Umsetzungen mit einer Vielzahl arylsubstituierter Azide erlaubten ferner die Isolierung und Charakterisierung von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen, Tetrazaborolen und Iminoboranen in guten Ausbeuten (Schema 3.4).



Schema 3.4: Reaktionen des Dihydrodiborens (**1**) mit diversen Aziden unter Bildung von 1,3,2,4-Diazadiboretidinen, Tetrazaborolen und Iminoboranen.

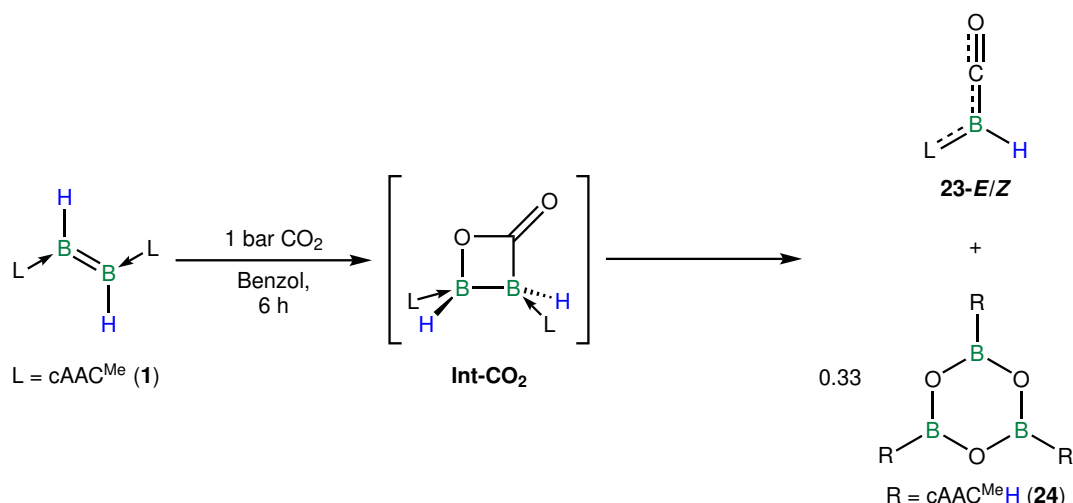
Die Diversität der erhaltenen BN-Struktur motive korrelierte dabei mit dem sterischen Anspruch der Substituenten in der *ortho*-Position des jeweiligen Arylazids. So wurden für Arylazide, die ausschließlich Wasserstoffatome oder Fluoratome in 2,6-Position aufweisen, oder in denen maximal eines dieser Atome durch eine Methyl- oder Methoxygruppe substituiert ist, stets die entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidine **10–14** beobachtet. Mit einer Zunahme des sterischen Anspruchs hin zum Mesitylderivat oder durch die Einführung der höheren Homologen des Fluors in die *ortho*-Position, konnten die Tetrazaborole **15–17** erhalten werden. Eine weitere Steigerung des räumlichen Bedarfs der Substituenten, etwa durch das Einführen von Arylresten oder *Isopropyl*gruppen, resultierte in der Bildung der Iminoborane **18–20**. Unabhängig vom eingesetzten Azid weisen jedoch alle isolierten Verbindungen die charakteristische Mi-

3 Zusammenfassung

gration des borgebundenen Hydrids zum Carbensubstituenten auf und sind weitestgehend farblos.

Eine Besonderheit ergab sich für das 1,3,2,4-Diazadiboretidin mit Pentafluorphenyl als Stickstoffgebundenen Substituenten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zeigten sich zwei nahezu komplett getrennte Resonanzen für beide Molekülhälften, was auf eine eingeschränkte Rotation oder geringere Symmetrie hindeutet. Dies bestätigte sich auch in der Festkörperstruktur, hierbei war im Vergleich zu den anderen 1,3,2,4-Diazadiboretidin eine geringere Symmetrie zu beobachten, woraus sich zwei unterschiedliche chemische Umgebungen für beide Molekülhälften ergeben. Ferner konnte mittels $^1\text{H-}^{19}\text{F-HOESY-NMR}$ -Spektroskopie eine Wechselwirkung der Fluoratome am Arylsubstituenten mit den Wasserstoffatomen des Carbenliganden über den Raum hinweg ausgemacht werden.

Als weiteres Reagenz, welches die vollständige Spaltung der homoatomaren Mehrfachbindung des Diborens induziert, erweist sich CO_2 . Auf diese Weise konnte, vergleichbar zur Umsetzung mit Acetylen, in einer Kaskade aus [2+2]-Cycloaddition und [2+2]-Cycloreversion das Borylen und ein alkylsubstituiertes Boroxin zugänglich gemacht werden (Schema 3.5). Durch quantenchemische Berechnungen wurde der Reaktionsmechanismus vollständig aufgeklärt und es konnten Hinweise auf die intermediäre Bildung des Diboralactons **Int-CO₂** erhalten werden, das im weiteren Verlauf einer Ringöffnung unterliegt. Die dabei entstehenden borhaltigen Spezies lassen sich einerseits als wasserstoffsubstituiertes Borylen **23** und andererseits als Oxoboran charakterisieren. Aufgrund der geringen Stabilität des Oxoborans, einer Verbindung mit einer B–O-Dreifachbindung, kommt es zur Oligomerisierung dieser Einheit unter Bildung des isolierten Boroxins **24**. Bereits bei der Entstehung des intermediär gebildeten Oxoborans kommt es hierbei vermutlich erneut zu einer Migration des Wasserstoffatoms auf den Carbensubstituenten.

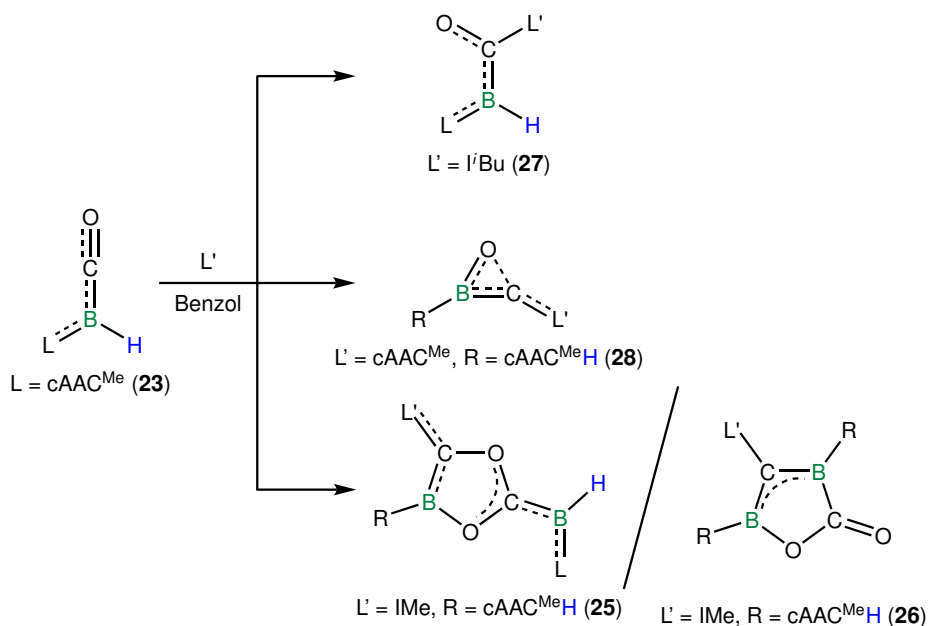


Schema 3.5: Umsetzung des Dihydrodiborens **1** mit CO_2 unter Bildung der beiden Isomere von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23-E** und **23-Z**), sowie des Boroxins **24**.

Anhand des kovalenten borgebundenen Substituenten des Borylens **23**, handelt es sich um ein Stammborylen der allgemeinen Summenformel LL'BH, welches von einem Carben und einer Carbonylgruppe als *Lewis*-Base stabilisiert wird. Die Delokalisation der π -Elektronendichte vom cAAC bis zum CO-Fragment resultiert in einer Rotationsbarriere entlang der B–C_{Carben}-Bindung, weshalb zwei Stereoisomere mit geringfügig unterschiedlicher chemischer Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -23.9$ bzw. -24.5 ppm beobachtbar sind. In ihrer Gesamtheit betrachtet, sorgt die Umsetzung des Dihydrodiborens mit CO₂ somit nicht nur für die Spaltung der B–B-Doppelbindung, sondern auch die C–O-Doppelbindung des Reagenzes wird vollständig gespalten. Das dabei erhaltene Borylen bietet vor allem aufgrund seines Carbonylsubstituenten eine Vielzahl von Möglichkeiten weiterer Reaktivitätsstudien, die in einem folgenden Teil der vorliegenden Arbeit genauer beleuchtet werden.

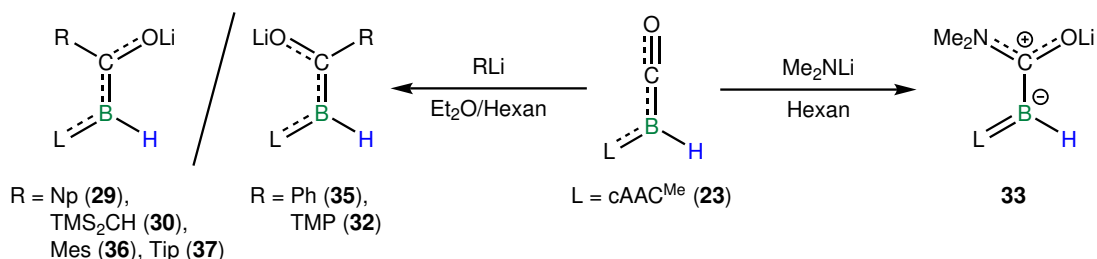
Jener Carbonylsubstituent, gepaart mit dem metallomimetischen Verhalten von Borylenen, legt eine Analogie zu den Übergangsmetallcarbonylen nahe, die insbesondere durch Umsetzungen mit geeigneten Nucleophilen tiefergehend untersucht wurde. Im Rahmen dieser Reaktivitätsstudien konnten sowohl Carbene, als auch Alkalimetallorganyle erfolgreich mit dem Borylen **23** umgesetzt werden, wobei erwartungsgemäß die Anlagerung am elektropositiven Carbonylkohlenstoffatom beobachtbar ist. Werden keine adäquaten *Lewis*-Säuren, wie etwa Alkalimetallkationen, bei der Umsetzung freigesetzt, stabilisieren sich die entstehenden Verbindungen durch intra- oder intermolekulare Reaktionen selbst (Schema 3.6). So konnten für die Umsetzungen mit Carbenen als Nucleophile neuartige, cyclische Struktur motive beobachtet und plausible Reaktionsverläufe zu deren Entstehung postuliert werden. Dabei zeigt sich sowohl eine Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der verwendeten Carbene, als auch von deren elektronischen Eigenschaften. Während das ungesättigte NHC *i*Bu lediglich zur Addition an das Carbonylkohlenstoffatom führt, resultiert die Umsetzung mit dem bedeutend kleineren IMe in der Bildung heterocyclischer fünfgliedriger Ringsysteme. Eine mögliche Erklärung für die Entstehung dieser Strukturen konnte durch die Reaktion des CO-Borylens **23** mit cAAC^{Me} erhalten werden. Der dabei gebildete, gespannte Dreiring **28** wird durch eine intramolekulare Stabilisierung nach erfolgter Addition des Carbens an die Carbonylfunktionalität gebildet. Dieser reagiert mit einem weiteren Molekül des Borylens **23** unter Ringöffnung und kann so die Ausbildung des Borylens **25** und des Diboralactons **26** erklären.

3 Zusammenfassung



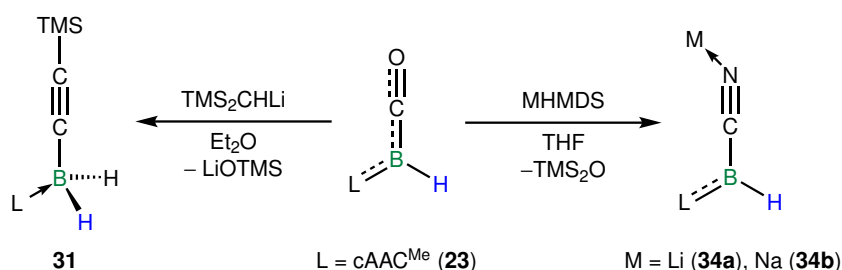
Schema 3.6: Umsetzung des Borylens **23** mit diversen Carbenen unter Addition (**27**) und intra- (**28**) bzw. intermolekularer (**25**, **26**) Stabilisierung der entstehenden Produkte.

Stehen nach dem nucleophilen Angriff am CO-Substituenten des Borylens **23** geeignete *Le-wis*-Säuren zur Stabilisierung der gebildeten Verbindung zur Verfügung, erfolgt keine intramolekulare Folgereaktion. Diese Erkenntnis konnte anhand der Umsetzung des Borylens mit einer Bandbreite von Alkalimetallorganylanen vielseitig belegt werden (Schema 3.7). Es traten dabei im ersten Schritt der Reaktionsfolge die entsprechenden Alkoxide auf, welche eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronendichte entlang der gesamten zentralen Einheit aufweisen. Die Stabilisierung erfolgte stets unter Einbezug des Carbonylsubstituenten und des cAACs am Boratom, sowie je nach elektronischer Beschaffenheit des eintretenden, nucleophilen Organylrests unter dessen Beteiligung. Für die Umsetzung mit Me_2NLi etwa konnte die Bildung eines Alkylidenborats beobachtet werden, welches über eine $\text{B}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Doppelbindung verfügt und keine π -symmetrische Wechselwirkungen mit dem CO-Substituenten am Borzentrum aufweist. Als Ursache kann der +M-Effekt des Stickstoffatoms der NMe_2 -Gruppe angeführt werden, da dieser zur Ausbildung eines Säureamids beiträgt und so die π -Elektronendichte innerhalb des OCN-Fragments delokalisiert.



Schema 3.7: Umsetzung des Borylens **23** mit Alkalimetallorganylanen unter Addition.

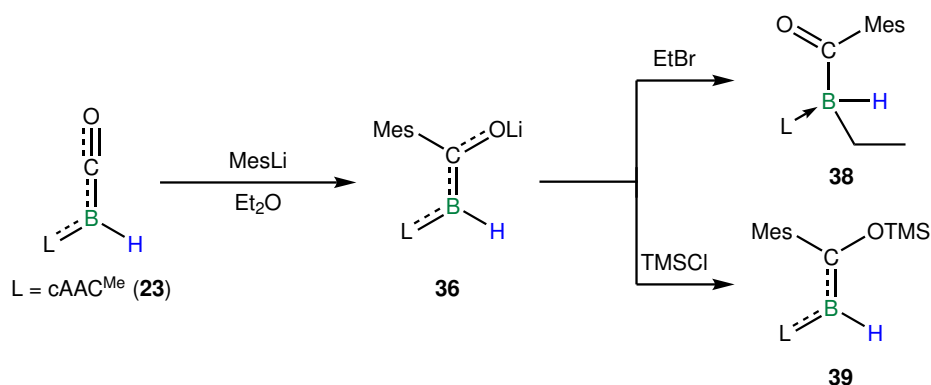
Einige der erhaltenen Verbindungen unterlagen nach der Addition am partiell positiv polarisierten Kohlenstoffatom des CO-Substituenten Folgereaktionen, wobei das *Lewis*-Basenaddukt eines Alkynylborans und ein Borylanion erhalten werden konnten (Schema 3.8). In beiden Fällen erfolgt die Ausbildung einer neuen C–E-Dreifachbindung zum ehemaligen Carbonylkohlenstoffatom unter vollständiger Spaltung der ursprünglichen C–O-Mehrfachbindung. Diese Reaktionen erlauben so die Veränderung des borgebundenden Substituenten unter Oxidation zum Alkynylboranaddukt (**31**) oder aber dem formalen Austausch des CO-Rests durch einen isoelektronischen anionischen Nitrilsubstituenten (**34**). Die Bildung des Borylanions kann hierbei klar als metallomimetisches Verhalten des Borylens **23** charakterisiert werden. So erfolgt wahrscheinlich nach der Addition zunächst ein mehrstufiger Reaktionsverlauf, welcher letztendlich die Abspaltung des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe in Form des Disilylethers TMS₂O ermöglicht.



Schema 3.8: Reaktion des Borylens **23** mit ausgewählten Nucleophilen unter vollständiger C–O-Bindungsspaltung.

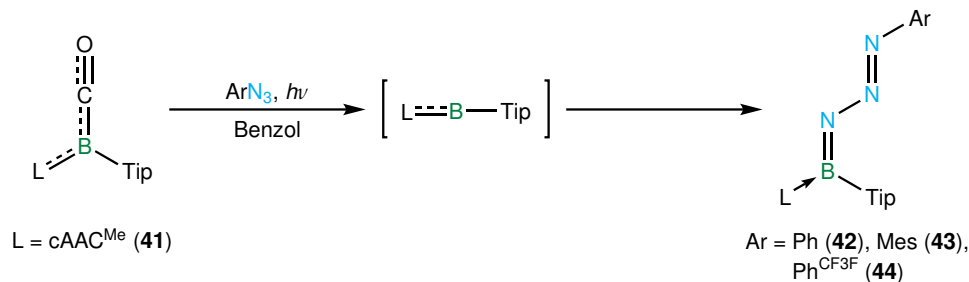
Die nucleophile Addition am CO-Substituenten des Borylens unter Bildung der salzartigen Alkoxide erinnert, besonders bei der Verwendung arylsubstituierter Alkalimetallorganyle, an die Synthese von *Fischer*-Carbenen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Zur Komplettierung der Reaktionssequenz ist allerdings die Umsetzung des entstandenen Produkts mit geeigneten Elektrophilen notwendig. Vor diesem Hintergrund wurde der mesitylsubstituierte Vertreter mit ausgewählten Silyl- und Alkylhalogeniden zur Reaktion gebracht (Schema 3.9). Hierbei konnte eine selektive Anlagerung des Elektrophils am Boratom (**38**), sowie am Carbonylsauerstoffatom (**39**) erzielt werden. Somit lässt sich am Borylen **23** mit geringfügigen Abwandlungen die historisch bedeutsame Synthese der *Fischer*-Carbene erfolgreich rekonstruieren und folglich das metallomimetische Verhalten der Borylene demonstrieren.

3 Zusammenfassung



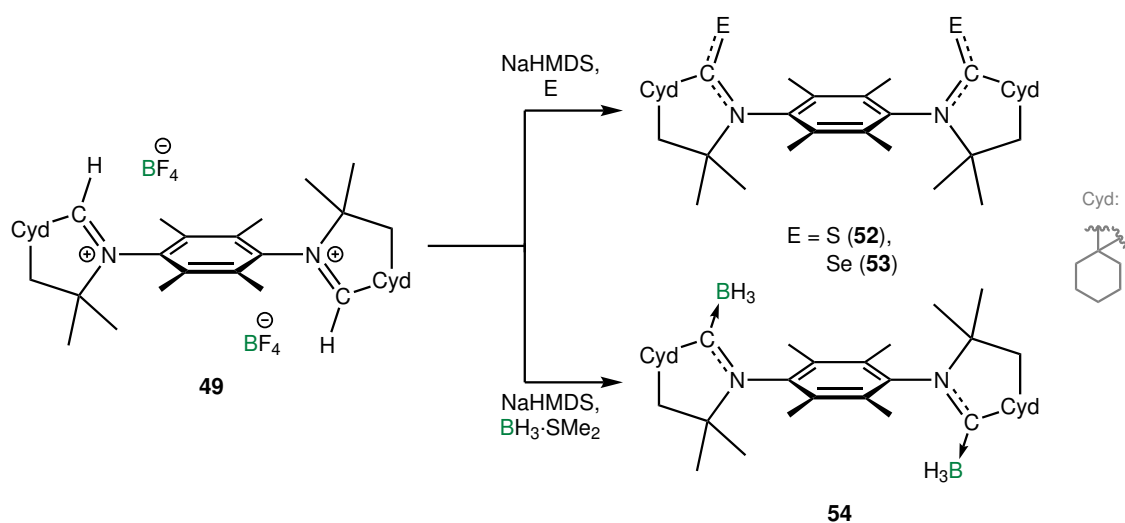
Schema 3.9: Umsetzungen des Borylens **23** im Sinne der *Fischer*-Carbensynthese.

Nachdem die Veränderung der borgebundenen *Lewis*-Base hin zu einem Nitril bzw. einem Carben deutliche Parallelen zu analogen Reaktionen der Übergangsmetallcarbonyle aufdecken konnte, war der Austausch des CO-Substituenten eine weitere charakteristische Reaktion der Carbonylkomplexe, die im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet wurde. Diese Substitution wurde auf Grundlage eines unselektiven Reaktionsverlaufs mit dem Borylen **23** anhand eines arylsubstituierten Borylens untersucht. Als kovalenter borgebundener Bindungspartner wurde hierzu 2,4,6-Triisopropylphenyl (Tip) gewählt. Unter Photolyse gelingt es hierbei CO vom Borylen **41** abzuspalten und in Anwesenheit arylsubstituierter Azide das transiente Borylenfragment in Form eines Boryltriazens abzufangen (Schema 3.10).



Schema 3.10: Umsetzung des Borylens **41** mit ausgewählten Arylaziden unter Bestrahlung.

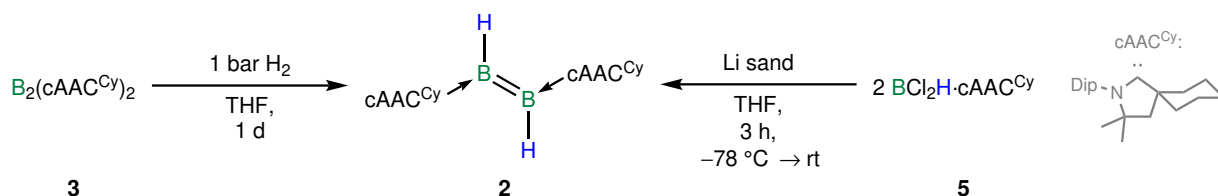
Völlig unabhängig von der Synthese und Reaktivität borhaltiger Verbindungen der Oxidationsstufe +I, widmet sich ein weiterer Aspekt der Arbeit der Synthese eines neuen Carbens. Der Kerngedanke dabei gilt der Darstellung eines zweizähligen cAACs, welcher die Stabilisierung zweier niedervalenter Borzentren in unmittelbarer Nachbarschaft ermöglichen könnte. In Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften wurde in einer mehrstufigen Reaktionssequenz ein geeignetes Carbensalz synthetisiert. Eine Isolierung des freien Carbens gelang im Rahmen der Arbeit zwar nicht, jedoch konnte die erfolgreiche Deprotonierung durch diverse Folgereaktionen indirekt nachgewiesen werden (Schema 3.11). Neben der N–H-Bindungsaktivierung eines Amins gelang die Darstellung der Chalkogenverbindungen **52** und **53**, sowie des zweifachen Boranaddukts **54**.



Schema 3.11: Deprotonierung des Carbensalzes **49** und *in situ* Umsetzung mit geeigneten Reagenzien.

4 Summary

This work deals with the synthesis and reactivity of low-valent boron-containing compounds in the oxidation state +I, as well as the preparation of a new bidentate carbene. Compounds from the substance class named cAACs were of central importance, since they were used both as stabilising *Lewis*-bases of the diborenes and borylenes and also represent the generic framework of the newly synthesised carbene. Firstly this work focused on the synthesis of a new diborene, bearing cyclohexyl substituents at the pyrrolidine scaffold of the cAAC. By following literature-known syntheses the dihydrodiborene **2** could be prepared either by hydrogenation of the diboracumulene **3** or by reductive coupling of two monoborane adducts (**5**) in yields of 66% and 71%, respectively (Scheme 4.1).^[163,184] In accordance with the known dihydrodiborene **1**, compound **2** exhibits a broad resonance in the ¹¹B NMR spectrum at $\delta = 41$ ppm and a B–B bond length in the solid state of 1.623(2) Å.



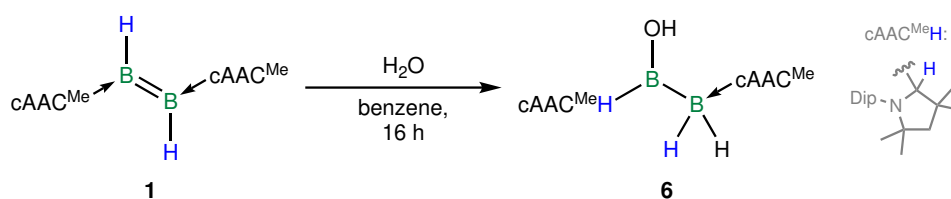
Scheme 4.1: Synthesis of the cAAC^{Cy}-stabilised dihydrodiborene **2** by hydrogenation of compound **3** or reductive coupling of **5**, respectively.

Due to the similar structural and electronic properties of the diborenes with cAAC^{Cy} and cAAC^{Me} as stabilising *Lewis*-bases, but significantly better yields of the cAAC^{Me}-stabilised representative **1**, this work focused exclusively on the reactivity of this diborene. Attention was initially drawn to a typical reactivity of diborenes, the 1,2-addition of polar element–hydrogen bonds to the multiple bond.

A suitable reagent for this was water, which was added to the π system of diborene **1** and due to the resulting electronic saturation of one boron atom induced the migration of its boron-bound hydrogen atom (Scheme 4.2).

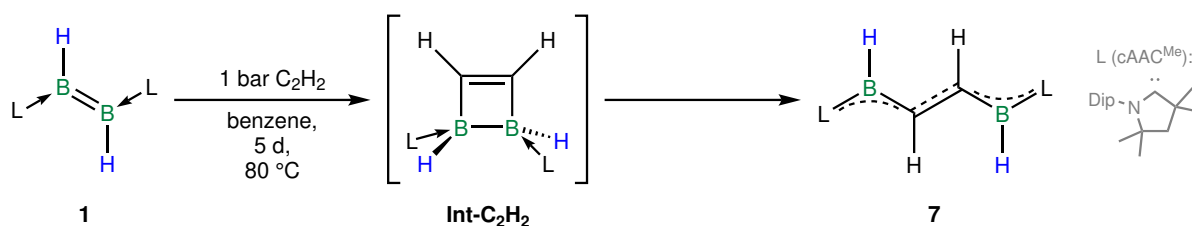
This hydride migration is highly relevant in the chemistry of cAAC-stabilised boron compounds and was observed numerous times during the course of this work. The resulting diborane **6** shows a significant elongation of the B–B bond from 1.623(2) Å in the starting material **1** to 1.726(2) Å and emphasises a clear reduction in the bond order between the two boron atoms from two to one.

4 Summary



Scheme 4.2: 1,2-Addition of H₂O to the π system of dihydrodiborene **1** and subsequent formation of compound **6**.

In addition to the reaction with polar element–hydrogen bonds, the diborene is also capable of inserting alkynes. Preliminary work had already produced initial results in this regard. However, the understanding of the reaction as well as the characterisation of the relevant compounds was completed during this work. Using quantum mechanical studies the formation of the insertion product **7** was successfully elucidated. The intermediate **Int-C₂H₂** plays a key role in the stepwise cleavage of the homoatomic B–B multiple bond of the diborene by insertion of the C₂ unit of the alkyne (Scheme 4.3). Overall, the course of the reaction can be described as a formal [2+2] cycloaddition with subsequent [2+2] cycloreversion and presumably includes several biradical intermediates.

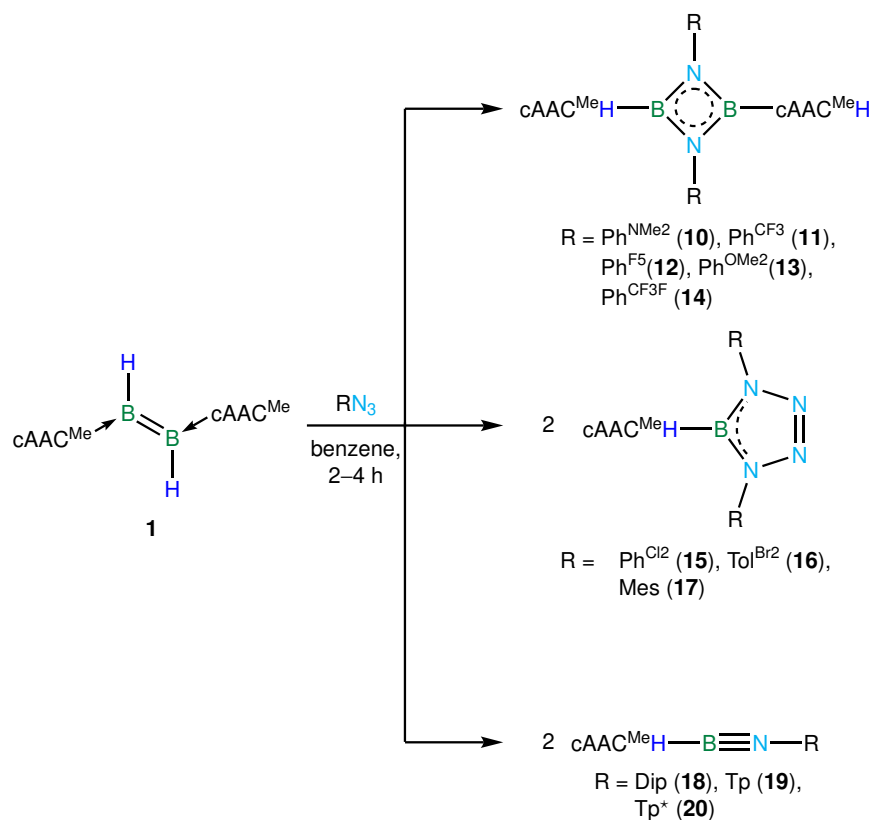


Scheme 4.3: Insertion of acetylene into the B–B-bond of dihydrodiborene **1**, forming **7**.

Due to the analogy of the resulting central B₂C₂ fragment in compound **7** with a hexatriene dication, **7** was reduced using various alkaline metals, generating their respective dianionic analogues, which in turn are isoelectronic to an *all-trans* hexatriene. Although the insertion results in an extension of the π system, there was barely any change in colour compared to the blue diborene **1**. The introduction of two additional electrons from the reducing agents however caused a colour change from blue to red during the reaction. The resulting dianions proved to be extremely sensitive and show both an *E*- and a *Z*-configuration of the central C–C bond in the solid state and in solution.

During the insertion of acetylene and the subsequent reduction, the former B₂ fragment of the diborene remains within the same molecule nevertheless, complete separation of both boron atoms into two separate molecules was achieved by reactions with various azides (Scheme 4.4). Based on the initial gas evolution of N₂ upon combination of the starting materials, nitrene formation seems to be favoured causing a subsequent [2+1] cycloaddition with the diborene. This assumption was confirmed by the reaction of **1** with trimethylsilylazide leading to the isolation of a C–H bond activation product, which might stem from one of the *in situ* generated species. Reactions with a variety of aryl-substituted azides allowed the isolation and characterisation of 1,3,2,4-diazadiboretidines, tetrazaboroles and iminoboranes in good yields (Scheme 4.4). In

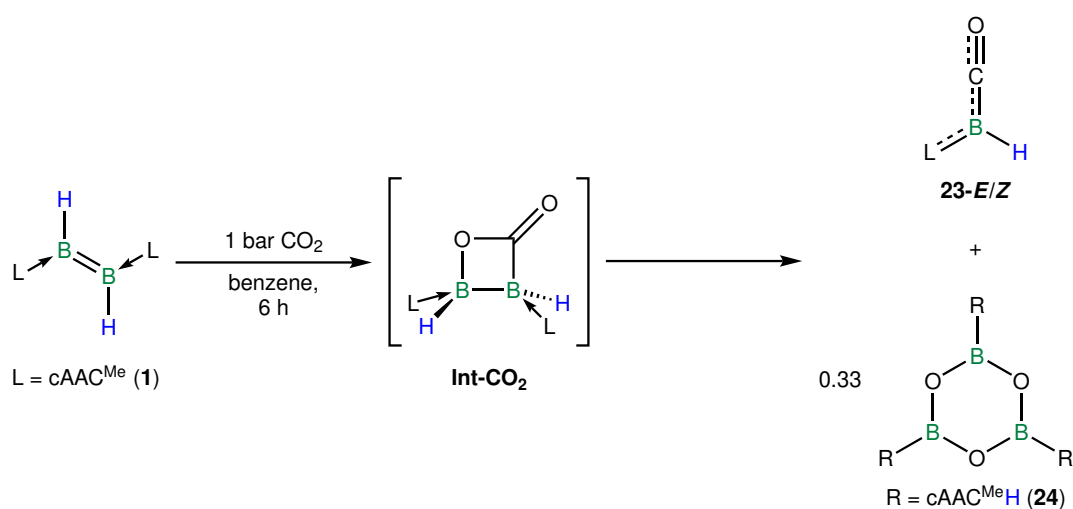
this regard the diversity of the BN structural motifs correlated with the steric demands of the substituents in the *ortho*-position of the aryl azide used. Thus, for aryl azides containing only hydrogen or fluorine atoms in the 2,6-position, or at most one of these atoms being replaced by a methyl or methoxy group, the corresponding 1,3,2,4-diazadiboretidines **10–14** were obtained. With an increase of the steric demands towards the mesityl derivative or by introducing the higher homologues of fluorine into the *ortho*-position, the tetrazaboroles **15–17** were obtained. A further increase in the steric requirements of the substituents in immediate vicinity of the *ipso*-carbon atom resulted in the formation of the iminoboranes **18–20**, for example by aryl residues or isopropyl groups in the 2,6-position. Independently of the azide employed however, all isolated compounds showed the characteristic migration of the boron-bound hydride towards the carbene substituent and are colourless solids. A surprising observation was made for the 1,3,2,4-diazadiboretidine with pentafluorophenyl as nitrogen-bound substituent. In the ^1H NMR spectrum of the compound two separate sets of resonances for both molecular halves are observed, which indicates a rotational barrier or chemically different surroundings for both halves of the molecule. According to the solid state structure of **12** a lower symmetry could be observed compared to the other 1,3,2,4-diazadiboretidines, hence different chemical surroundings are present for the two halves. Furthermore an interaction of the fluorine atoms on the aryl substituent with the corresponding hydrogen atoms through space was revealed *via* ^1H - ^{19}F HOESY NMR spectroscopy.



Scheme 4.4: Conversion of the dihydrodiborene (**1**) with various azides, forming 1,3,2,4-diazadiboretidines, tetrazaboroles and iminoboranes.

4 Summary

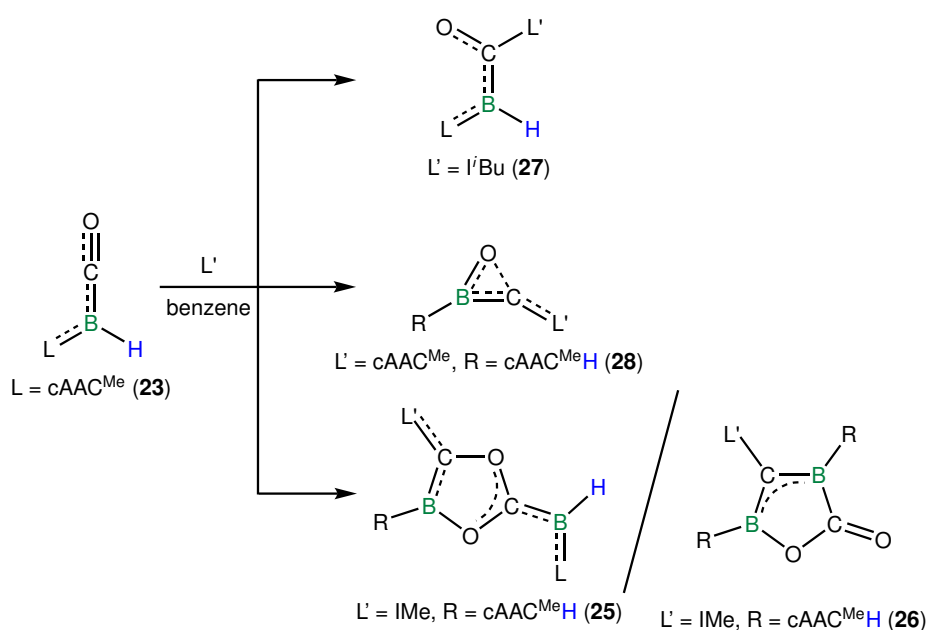
Another reagent, which induces the complete cleavage of the homoatomic multiple bond of the diborene is CO_2 . Comparable to the reaction with acetylene, in a cascade of [2+2] cycloaddition and [2+2] cycloreversion reactions the borylene **23** and an alkyl-substituted boroxine are formed (Scheme 4.5). By quantum chemical calculations the reaction mechanism could be fully elucidated and suggests the intermediary formation of the diboralactone **Int-CO₂**, which is subject to ring opening in the further course of the reaction. The resulting boron-containing molecules can be characterised on the one hand as a hydrogen-substituted borylene (**23**) and on the other hand as an oxoborane which is prone to follow-up reactions. Due to the instability of oxoboranes, a compound with a B–O-triple bond, oligomerisation of the B–O-triple bond occurs. This leads to the formation of the boroxine **24** which is accompanied by the migration of a hydrogen atom from the boron atom onto the carbene substituent.



Scheme 4.5: Reaction of the dihydrodiborene **1** with CO_2 , forming the two isomers (cAAC^{Me})BHCO (**23-E** and **23-Z**) of the borylene as well as boroxine **24**.

Borylene **23**, with its covalently boron-bound hydrogen substituent, can be characterised as a parent borylene with the general molecular formula $\text{LL}'\text{BH}$, with a carbene and a carbonyl group as stabilising *Lewis* bases. The delocalisation of the π electron density from the cAAC to the CO fragment results in a rotational barrier along the B–C_{Carbene} bond. Hence two stereoisomers with slightly different chemical shifts in the ¹¹B NMR spectrum at $\delta = -23.9$ and -24.5 ppm, respectively, are present. Considered as a whole, the reaction of the dihydrodiborene with CO_2 thus ensures not only the cleavage of the B–B double bond, but also the C–O double bond of the reagent is entirely split. The resulting borylene offers a variety of possibilities for further reactivity studies, especially due to its carbonyl substituent, which will be discussed in more detail in the upcoming parts of the present work.

This carbonyl substituent, coupled with the metallomimetic behaviour of borylenes, suggests an analogy with transition metal carbonyls, which can be more deeply explored, especially through reactions with suitable nucleophiles. Both carbenes and alkali metal organyls reacted with borylene **23** and, as expected, the addition to the electropositive carbonyl carbon atom took place. If no *Lewis* acids, such as alkali metal cations, are liberated during the reaction, the resulting compounds are self-stabilised through intra- or intermolecular reactions (Scheme 4.6). Thus, for the conversions with carbenes as nucleophiles, novel cyclic structural motifs were obtained and plausible reaction pathways for their origin postulated. This reveals the dependence of the product formation on the steric demands of the carbenes used as well as on their electronic properties. While the unsaturated NHC *i*Bu only leads to addition at the carbonyl carbon atom, the reaction with the significantly smaller IMe results in the formation of heterocyclic five-membered ring systems. A possible explanation for the formation of these structures was obtained by the reaction of the CO-borylene **23** with *cAAC*^{Me}. The highly strained three-membered ring formed upon the reaction with *cAAC*^{Me} might undergo an intramolecular stabilisation after addition to the carbonyl function depending on the *Lewis* base applied. It further reacts with another molecule of borylene **23**, causing a ring-opening reaction and thus offering a plausible explanation for the formation of borylene **25** and diborolactone **26**.

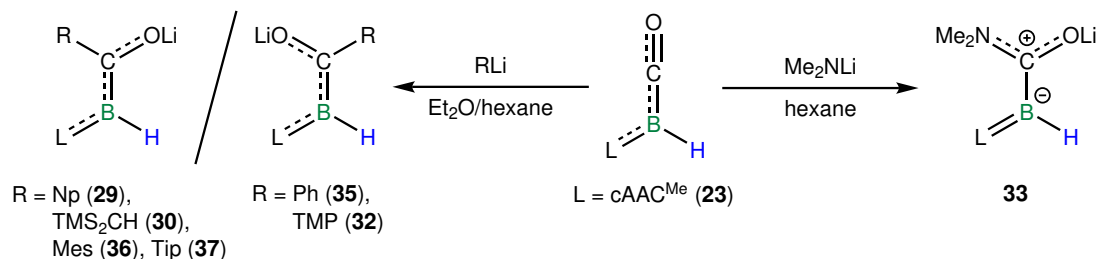


Scheme 4.6: Conversion of the borylene **23** with various carbenes *via* addition (**27**) and intra- (**28**) or intermolecular (**25**, **26**) stabilisation of the resulting compounds.

If suitable *Lewis* acids are available for stabilisation after the nucleophilic attack on the CO substituent of borylene **23**, no subsequent intramolecular reaction occurs. These insights were achieved by the conversion of borylene **23** with a wide range of organoalkali metal reagents (Scheme 4.7). In the first step of the reaction the addition of the corresponding alkoxides occurs and the resulting compounds show pronounced delocalisation of the π electron density along the entire central unit. The stabilisation is always provided by the carbonyl substituent and the *cAAC* moiety at the boron atom, as well as, by the nucleophilic organic residue

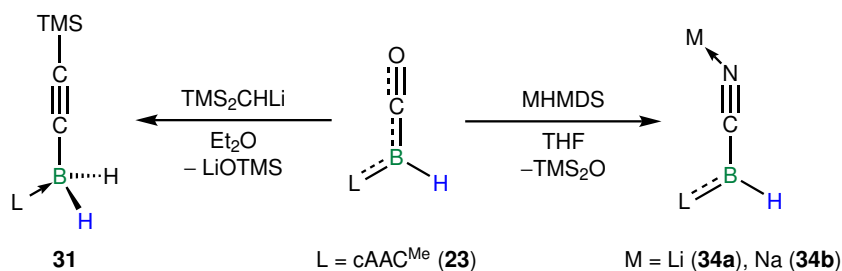
4 Summary

depending on its electronic nature. For example the reaction with Me_2NLi resulted in the formation of an alkylidene borate, displaying a $\text{B}-\text{C}_{\text{Carbene}}$ double bond and no observable π -symmetric interactions regarding the CO substituent at the boron centre. A major reason might be the mesomeric effect of the nitrogen atom of the NMe_2 group since this enables the formation of a boryl-substituted formamide and thus delocalises the π electron density within the OCN-fragment.



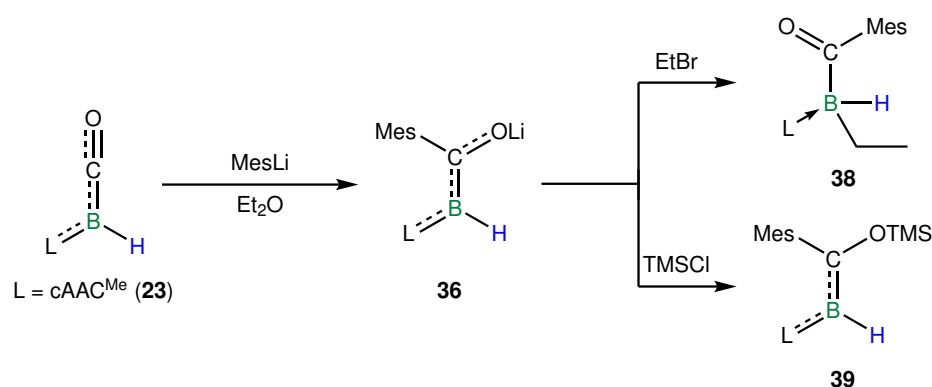
Scheme 4.7: Addition reactions of borylene **23** with organoalkali metal reagents.

Some of the resulting compounds undergo subsequent transformations, leading to the *Lewis* base adduct of an alkynylborane and a boryl anion (Scheme 4.8). In both cases the formation of a new $\text{C}-\text{E}$ triple bond to the former carbonyl carbon atom by preceding cleavage of the $\text{C}-\text{O}$ bond takes place. These reactions allow variation of the boron-bound substituent under oxidation to the alkynylborane adduct **31**, or the formal exchange of the CO residue by an isoelectronic anionic nitrile substituent bearing a nitrogen atom instead of an oxygen atom. The formation of the boryl anion **34** reflects the metallomimetic behaviour of borylene **23**. After the addition to the carbonyl fragment, presumably a multi-step reaction pathway occurs, which leads to the irreversible liberation of the oxygen atom from the carbonyl group in the form of the disilylether TMS_2O .



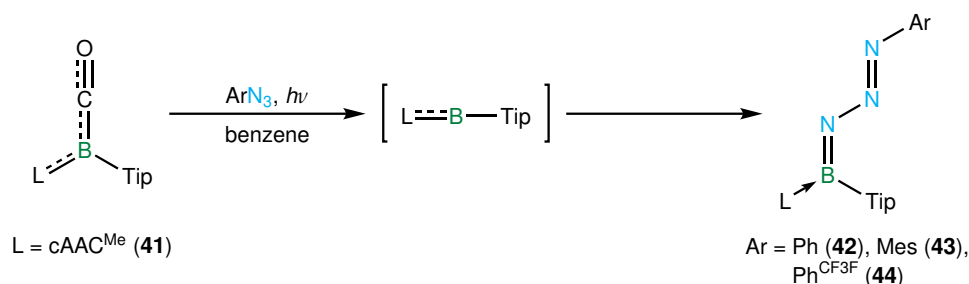
Scheme 4.8: Conversion of borylene **23** with nucleophiles resulting in complete $\text{C}-\text{O}$ bond cleavage.

The nucleophilic addition at the CO substituent of the borylene with the formation of the salt-like alkoxides, especially when using aryl-substituted organoalkali metal reagents, is reminiscent of the synthesis of *Fischer* carbenes within the coordination sphere of transition metals. To fully mimic the reaction sequence, however, it is necessary to react the resulting product with suitable electrophiles. With this in mind the mesityl-substituted derivative was reacted with selected silyl and alkyl halides (Scheme 4.9). Selective attack of the electrophile at the boron atom (**38**) or the carbonyl oxygen atom (**39**) was achieved. Thus, with slight modifications, the historically significant synthesis of *Fischer* carbenes was successfully carried out at a borylene, demonstrating its metallomimetic properties once more.



Scheme 4.9: Reaction of the borylene **23** according to the *Fischer* carbene synthesis.

As the transformation of the boron-bound *Lewis* base into a nitrile or a carbene revealed clear parallels to analogous conversions of transition metal carbonyls, another metallomimetic reaction was investigated within the course of this work. Replacement of the CO substituent is a typical reaction for transition metal carbonyl complexes, hence allowing to uncover a further similarity between borylenes and transition metal compounds. Due to the lack of selectivity with borylene **23** the substitution was investigated using an aryl-substituted borylene within the scope of the present work. As the covalently boron-bound substituent the sterically demanding Tip group was chosen. Under photolytic conditions CO was split off borylene **41**, and in the presence of aryl-substituted azides the transient borylene fragment was trapped as a boryltriazene (Scheme 4.10).

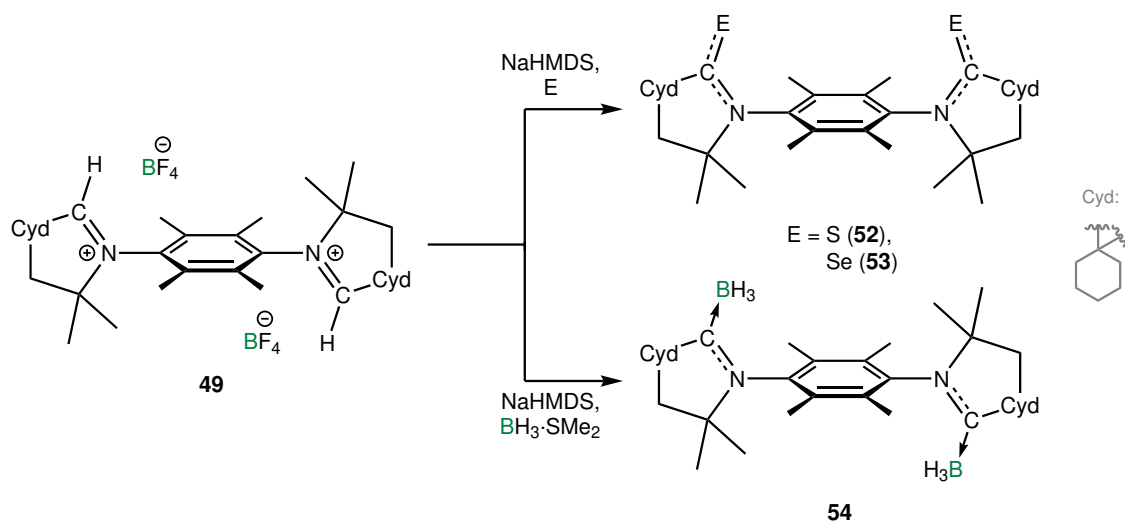


Scheme 4.10: Conversion of borylene **41** with selected azides under photolytic conditions.

4 Summary

An entirely different topic of this work was devoted to the stabilising ligand of boron species in the oxidation state +I and the attempted synthesis of a new carbene.

The central idea was the preparation of a bidentate cAAC, which allows the stabilisation of two low-valent boron centres neighbouring each other. Based on a literature-known procedure, a suitable carbene salt (**49**) was synthesised in a multistage reaction sequence. Although it was not possible to isolate the free bis(carbene) in the course of the work, the successful deprotonation was demonstrated indirectly by various subsequent reactions (Scheme 4.11). In addition to the observed N–H bond activation of an amine, the chalcogene compounds **52** and **53** as well as the twofold borane adduct **54** could be prepared.



Scheme 4.11: Deprotonation of the carbene salt **49** and *in situ* reaction with suitable reagents.

5 Experimentaltteil

5.1 Allgemeine Anmerkungen

Synthetische Arbeitsmethoden: Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen unter einer Argon Schutzatmosphäre mittels gängiger Schlenktechniken durchgeführt. Hierzu wurde eine Hochvakuumpumpe (1×10^{-3} mbar) vom Typ *RZ6* der Firma *vacuubrand*, sowie Argon 5.0 der Firma *Linde* verwendet, welches zusätzlich über P_4O_{10} vorgetrocknet wurde. Die Lagerung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgte in einer Glovebox des Herstellers *Inert* oder in Schlenkkolben unter Argonatmosphäre.

Lösungsmittel: Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, entgast und unter einer Argonatmosphäre über Molsieb (3 Å, 4 Å) gelagert. Hierzu wurde das Lösungsmittel entweder über geeigneten Trocknungsmitteln unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend destilliert, oder es erfolgte eine dynamische Trocknung mittels eines *Solvent Purification System (SPS)-800* der Firma *MBraun*. Deuterierte Lösungsmittel wurden nach drei *freeze pump thaw* Zyklen durch mehrwöchige Lagerung über Molsieb (3 Å, 4 Å) unter einer Argonatmosphäre getrocknet.

Ausgangsverbindungen und Reagenzien: Folgende Substanzen wurden in Anlehnung an oder gemäß Literaturvorschriften dargestellt: $cAAC^{Me}$,^[116,117] $cAAC^{Cy}$,^[116,117] $B_2(cAAC^{Me})_2$ (55),^[182] $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (1),^[163,184] $(cAAC^{Me})BTipCO$ (41),^[126] IME ,^[396] $Ph^{F5}N_3$,^[397] $Ph^{Cl2}N_3$,^[397] $Ph^{OMe2}N_3$,^[398] $B_2Br_4(SMe_2)_2$.^[209]

Folgende Substanzen wurden aus Beständen des Arbeitskreises entnommen, oder wie erhalten vom Hersteller verwendet: Li-Sand, Natrium, Selen, Schwefel, C_2H_2 , H_2 , CO_2 , NaHMDS, Lithium-*bis*(trimethylsilyl)amid (LiHMDS), KC_8 , $BCl_2H \cdot SMe_2$, $BBr_3 \cdot SMe_2$, $B_2(NMe_2)_4$, Phenylendiamin, 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin, t^iBu , $PhLi$, $MesLi \cdot OEt_2$, $TipLi \cdot OEt_2$, $TMPLi$, Me_2NLi , $(Me_3Si)_2CHLi$, $NpLi$, Bromethan, PhN_3 , $MesN_3$, TpN_3 , $MesTpN_3$, $Ph^{CF3}N_3$, $Ph^{CF_3F}N_3$, $Tol^{Br2}N_3$, $TMSN_3$, $Ph^{NMe2}N_3$, $DipN_3$, $TMSCl$.

5.2 Analytik

Kernspinresonanzspektroskopie: Die chemischen Verschiebungen δ der *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR)-Signale wurden soweit möglich auf das Restprotonensignal des verwendeten deuterierten Lösungsmittels kalibriert. Neben den unten gezeigten Locksubstanzen wurden LiCl (^7Li -NMR),^[399] $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B -NMR),^[399,400] CFCl_3 (^{19}F -NMR),^[399] Tetramethylsilan (^{29}Si -NMR)^[399] sowie Me_2Se (^{77}Se -NMR)^[399] als externe Standards verwendet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firma Bruker (*Avance 400*, *Avance Neo 400*, *Avance 500*) und soweit nicht anders angegeben bei Raumtemperatur (296 K).

Lösungsmittel und Locksubstanz:^[401]

C_6D_6	^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$): 7.16 ppm; ^{13}C -NMR (C_6D_6): 128.06 ppm.
CDCl_3	^1H -NMR (CHCl_3): 7.26 ppm; ^{13}C -NMR (CDCl_3): 77.16 ppm.
CD_2Cl_2	^1H -NMR (CDHCl_2): 5.32 ppm; ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 53.84 ppm.
DMSO-d_6	^1H -NMR ($\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H}$): 2.50 ppm; ^{13}C -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 206.26 ppm, 29.84 ppm.
THF-d_8	^1H -NMR ($\text{C}_4\text{D}_9\text{HO}$): 3.58 ppm, 1.72 ppm; ^{13}C -NMR ($\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$): 67.21 ppm, 25.31 ppm.

NMR-Geräte und Messfrequenzen:

Avance 400:	^1H -NMR: 400.1 MHz; ^7Li -NMR: 155.6 MHz; ^{11}B -NMR: 128.4 MHz; ^{13}C -NMR: 125.4 MHz; ^{19}F -NMR: 376.7 MHz.
Avance 500:	^1H -NMR: 500.1 MHz; ^7Li -NMR: 194.4 MHz; ^{11}B -NMR: 160.5 MHz; ^{13}C -NMR: 125.8 MHz; ^{29}Si -NMR: 99.4 MHz; ^{77}Se -NMR: 95.4 MHz.

Röntgendiffraktometrie: Die röntgendiffraktometrischen Experimente an Einkristallen wurden unter anderem an einem *D8-Quest* Diffraktometer der Firma Bruker unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) aus einer *I μ S* Microfocus Quelle mit Mo-Target nebst eines *Photon2-CMOS* Detektors und Mehrschichtspiegelmonochromator aufgenommen. Ebenfalls kam $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) mit einer Drehanode des Typs FR-591 als Quelle und einem *APEX2-CCD* Detektor samt Mehrschichtspiegelmonochromator an einem κ -*Apex²* Diffraktometer der Firma Bruker zum Einsatz. Außerdem wurden zwei Geräte der Firma Rigaku genutzt. Einerseits kam hierbei ein *XtalLAB-Synergy-S* Diffraktometer wahlweise mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) oder $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.06$ pm) aus einer *PhotonJet* Microfocus Quelle samt *HyPix6000HE-Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator zum Einsatz. Andererseits wurde ein *XtalLAB-Synergy-R* Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.06$ pm) aus einer Drehanode des Typs *PhotonJet-R* als Quelle

nebst *HyPixArc150-Hybrid-Pixel-Array* Detektor und Mehrschichtspiegelmonochromator genutzt.

Die Lösung der Festkörperstruktur erfolgte mittels "dual-space" Methoden (*ShelXT*) und im Rahmen der "full-matrix-least squares on F^2 " Methode (*ShelXL*), sowie anschließendes Entwickeln mit Fourier-Techniken.^[402,403] Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Dieser wurde an idealisierten Positionen im Molekül platziert, soweit nicht anders erwähnt. Für die Publikationen verwendete Datensätze wurden im *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* abgelegt.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden in einer Glovebox der Firma *Innovative Technology* präpariert. Die Bestimmung erfolgte mittels Verbrennungsanalyse an einem *vario MICRO Cube* der Firma *Elementar* bzw. einem *Euro EA Elemental Analyzer* der Firma *EuroVector*. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Hochauflösende Massenspektrometrie: Die Vorbereitung der Proben erfolgte in einer Glovebox der Firma *Inert*. Hierzu wurde die jeweilige Substanz in THF bzw. Toluol gelöst oder als Feststoff in ein *Exactive Plus* der Firma *Thermo Scientific* mit einem *Orbitrap* Detektor eingebracht. Zur Ionisierung wurde entweder eine HESI-Quelle (ESI-LIFDI) bei einer Aux-Gas Temperatur von 50 °C oder eine APCI-Quelle (ASAP) mit Corona Nadel bei einer Aux-Gas Temperatur von 400 °C verwendet.

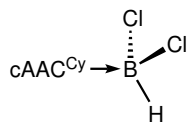
UV/Vis-Spektroskopie: Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox der Firma *Innovative Technology*. Zur Messung wurde ein *UV5* Spektrometer der Firma *Mettler Toledo* mit Quarzglas-küvetten (Kantenlänge = 10 mm) verwendet.

IR-Spektroskopie: Die Vorbereitung der Proben wurde in einer Glovebox der Firma *Innovative Technology* vorgenommen. Zur Messung wurde ein *Alpha-II* FT-IR-Spektrometer der Firma *Bruker* genutzt. Alle Proben wurden als Feststoffe in Reinsubstanz vermessen.

Cyclovoltammetrie: Die Präparation der Proben erfolgte in einer Glovebox der Firma *Innovative Technology*. Cyclovoltammogramme wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten aufgenommen. Der Aufbau der Apparatur erfolgte hierbei in einer klassischen Dreielektroden-Messstrecke mit einer Platin-Arbeits Elektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Silber/Silberoxid Pseudoreferenz elektrode.^[404] Die Messungen wurden in THF mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz und Ferrocen (Fc) als interne Referenz durchgeführt. Die Referenzierung erfolgte auf das Ferrocen-Redoxpaar (Fc/Fc⁺).^[405]

5.3 Darstellung und Reaktivitätsstudien von Dihydrodiborenen

Darstellung von $\text{BCl}_2\text{H}\cdot(\text{cAAC}^{\text{Cy}})$ (5)



Es wurden 10.5 g (25.4 mmol, 1.1 Äq.) $\text{cAAC}^{\text{Cy}}\text{HBF}_4$ und 4.88 g (26.6 mmol, 1.15 Äq.) NaHMDS in 150 mL Benzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit 800 mL Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand in 100 mL Hexan gelöst und mit 3.34 g (23.1 mmol, 1 Äq.) $\text{BCl}_2\text{H}\cdot\text{SMe}_2$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen im HV getrocknet.

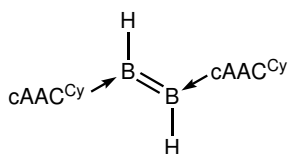
Ausbeute: 8.29 g (20.11 mmol, 79%) eines farblosen, amorphen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.26 – 7.22 (m, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 3.29 (br s, 1H, BH), 2.93 (dt, 2H, $^2J_{(\text{H,H})} = 13.0$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 3.0$ Hz, CH_2^{Cy}), 2.65 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH^{iPr}), 2.24 (s, 2H, NCCH_2), 1.90 – 1.69 (m, 5H, CH_2^{Cy}), 1.45 – 1.35 (m, 3H, CH_2^{Cy}), 1.34 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.21 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.3$ (d), -2.9 (s), -4.3 (br, FWHM ≈ 300 Hz) ppm. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum sind zwei weitere Resonanzen bei 7.3 und 2.9 ppm zu beobachten, dem Signal bei 2.9 ppm kann $\text{BCl}_3\cdot\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ zugeordnet werden. Die Summe der Verunreinigungen beträgt 10% und stammt vermutlich aus der Disproportionierung der beteiligten Borane. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 217.4$ (C^{Carben} , identifiziert mittels HMBC), 145.0 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 131.8 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 129.9 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 79.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 59.6 (CC^{Cy}), 45.2 (NCCH_2), 36.5 (CH_2^{Cy}), 29.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (CH^{iPr}), 26.9 (CH_3^{iPr}), 25.0 (CH_2^{Cy}), 23.7 (CH_3^{iPr}), 22.6 (CH_2^{Cy}) ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2470$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 633$ nm.

Darstellung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Cy}})_2\text{H}_2$ (2)



Methode a) 3.64 g (8.91 mmol, 1 Äq.) $\text{BCl}_2\text{H}\cdot\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ (5) wurden zu einer Suspension von 136 mg (19.6 mmol, 2.2 Äq.) Li-Sand in 150 mL THF bei -78°C gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78°C gerührt und anschließend für 3 h bei RT. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand mit 800 mL Hexan extrahiert und erneut im HV alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Waschen mit zweimal 5 mL Hexan und einmal 3 mL Benzol lieferte nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten im

HV Verbindung **2**. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 2.13 g (3.16 mmol, 71%) eines blauen, amorphen Feststoffs.

Methode b) 608 mg (904 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Cy}})_2$ (**3**) wurden in 30 mL Benzol ohne Rühren für 1 d unter einer H_2 -Atmosphäre gelagert. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert und zweimal mit 2 mL Benzol gewaschen.

Ausbeute: 403 mg (597 μmol , 66%) eines blauen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.25$ (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.17 (d, 4H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 5.07 (br s, 2H, BH), 3.31 (dt, 4H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.4$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 3.2$ Hz, CH_2^{Cy}), 2.97 (sept, 4H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH^{iPr}), 1.85 (s, 4H, NCCH_2), 1.73 – 1.71 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.69 – 1.68 (m, 2H, CH_2^{Cy}), 1.65 (d, 4H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.9$ Hz, CH_2^{Cy}), 1.41 (d, 12H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.38 – 1.36 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.35 – 1.34 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.24 (d, 12H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.07 (s, 12H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.0$ (br, FWHM ≈ 600 Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 211.0$ (C^{Carben}), 147.3 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 136.5 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 128.1 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.3 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 70.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 55.1 (CC^{Cy}), 49.4 (NCCH_2), 41.2 (CH_2^{Cy}), 29.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (CH^{iPr}), 26.4 (CH_3^{iPr}), 25.8 (CH_2^{Cy}), 24.2 (CH_2^{Cy}), 23.9 (CH_3^{iPr}) ppm.

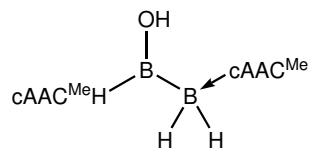
Elementaranalyse: berechnet (ber.) für $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_2$ [$674.72 \text{ g mol}^{-1}$]: C 81.89, H 10.76, N 4.15; gefunden (gef.): C 81.94, H 10.86, N 3.98.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_2$ [$\text{M}]^+$: $m/z = 674.5876$; gef.: 674.5857.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2362, 2415$ (beides BH-Streckschwingungen) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ nm}$.

Darstellung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2\text{H}_2\text{O}$ (**6**)



Zu einer Lösung von 100 mg (168 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 10 mL Benzol wurden unter Rühren 3.03 μL (3.03 mg, 168 μmol , 1 Äq.) H_2O gegeben. Nach 16 h Durchmischen bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Benzol bei RT umkristallisiert. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 49.0 mg (80.0 μmol , 48%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.76$ (br s, 1H, BH_2), 7.14 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 7.12 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz,

5 Experimentalteil

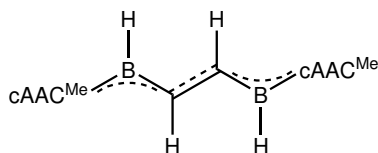
$p\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$, 7.12 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7\text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.4\text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 7.07 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.9\text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 7.07 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9\text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.3\text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 7.00 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5\text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8\text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 4.24 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 3.91 (s, 1H, BCH), 3.38 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 3.15 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 2.76 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 2.19 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.73 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.62 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.55 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.52 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.52 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.51 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.47 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.47 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.8\text{ Hz}$, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.43 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.43 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.26 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.22 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.19 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 1.12 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.06 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 0.98 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 0.93 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 0.87 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 0.86 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 66.0$ (br, BOH, FWHM $\approx 900\text{ Hz}$), -27.6 (t, $^1J_{(\text{B,H})} = 82.0\text{ Hz}$, BH_2) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 241.8$ ($\text{C}^{\text{AAC}^{\text{Me}}}$ Carben, identifiziert mittels HMBC), 149.6 ($o\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 149.3 ($o\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 146.4 ($o\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 146.3 ($o\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 144.6 ($i\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 134.9 ($i\text{-C}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 128.8 ($p\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 126.2 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 125.9 ($p\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 124.5 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 124.4 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 124.3 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 78.5 (BCH), 74.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 63.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 61.3 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 52.0 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 51.2 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 40.3 ($\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 33.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 32.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 31.2 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 30.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 29.7 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 29.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 29.1 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 29.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 28.9 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 28.7 ($\text{CHC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 28.5 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 28.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 27.2 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 26.8 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 25.8 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 25.4 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 25.0 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 24.6 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 23.7 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 23.4 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ [612.60 g mol^{-1}]: C 78.43, H 10.86, N 4.57; gef.: C 78.23, H 10.66, N 4.28.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 3387$ (OH-Streckschwingung), 2328, 2250 (beides BH-Streckschwingungen) cm^{-1} .

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}]^+$: $m/z = 612.5356$; gef.: 612.5340.

Darstellung von $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2$ (7)



Es wurden 1.06 g (1.79 mmol, 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (1) in 15 mL Benzol auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Atmosphäre gegen Acetylen ausgetauscht und erneut aufgetaut. Nach dreimaligem Wiederholen wurde die Reaktionslösung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 d ohne Rühren gelagert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im

5.3 Darstellung und Reaktivitätsstudien von Dihydrodiborenen

HV entfernt und der tiefblaue Rückstand aus Benzol bei RT umkristallisiert. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 749 mg (1.21 mmol, 68%) eines blauen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.07 (br s, 2H, BCH), 7.17 – 7.14 (m, 2H, *p*-CH^{Dip}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.08 (d, 4H, ³J_(H,H) = 7.8 Hz, *m*-CH^{Dip}), 4.32 (br, 2H, BH), 2.91 (sept, 4H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH^{iPr}), 1.65 (s, 12H, CC(CH₃)₂), 1.65 (s, 4H, CH₂), 1.30 (d, 12H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 1.18 (d, 12H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 0.96 (s, 12H, NC(CH₃)₂) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 27.9 (br, FWHM ≈ 450 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 199.8 (C^{Carben}, identifiziert mittels HMBC), 166.0 (BCH), 147.2 (*o*-C^{Dip}), 135.3 (*i*-C^{Dip}), 128.6 (*p*-CH^{Dip}), 124.5 (*m*-CH^{Dip}), 70.7 (NC(CH₃)₂), 54.7 (CH₂), 48.6 (CC(CH₃)₂), 33.4 (CC(CH₃)₂), 29.3 (CH^{iPr}), 28.9 (NC(CH₃)₂), 26.3 (CH₃^{iPr}), 23.6 (CH₃^{iPr}) ppm.

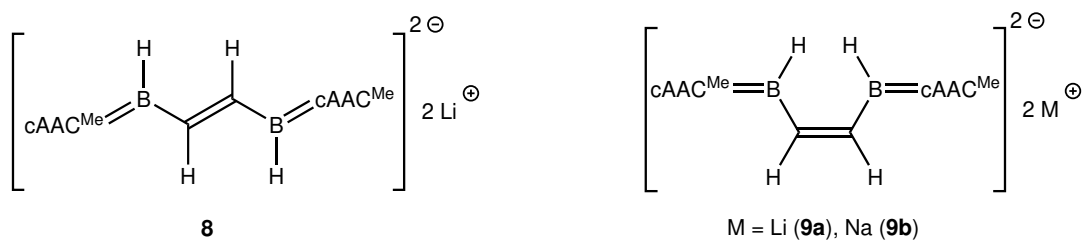
Elementaranalyse: ber. für C₄₄H₆₄B₂N₄ [620.62 g mol⁻¹]: C 81.28, H 10.72, N 4.51; gef.: C 80.60, H 10.57, N 4.34.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für C₄₂H₆₆B₂N₂ [M]⁺: m/z = 620.5407; gef.: 620.5391.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2362, 2415 (beides BH-Streckschwingungen) cm⁻¹.

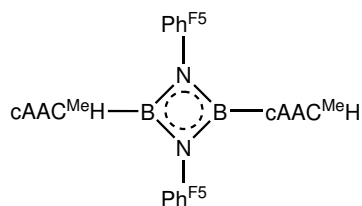
UV-Vis (THF): λ_{max} = 633 nm.

Darstellung von M₂[B₂(cAAC^{Me})₂H₂C₂H₂] (M = Li, Na) (**8** und **9a,b**)



Zu einer Lösung von 50 mg (80.6 μmol, 1 Äq.) B₂(cAAC^{Me})₂H₂C₂H₂ (**7**) in 2 mL THF, Et₂O oder Me^tBuO wurde ein Überschuss Lithium oder Natrium gegeben und für 5 h bei RT durchmischt. Die Reaktionsmischung veränderte über diesen Zeitraum ihre Farbe von blau nach rot. Ohne weitere Aufarbeitung und in Präsenz des Alkalimetallstücks, lieferte das Abdampfen des Lösungsmittels bei RT empfindliche rote Kristalle der Verbindungen **8** und **9a,b**, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹¹B-NMR (128.5 MHz, THF): δ = 10.7 (br s, FWHM ≈ 570 Hz, *E*-Isomer **8**), 3.8 (br s, FWHM ≈ 330 Hz, *Z*-Isomer **9a**) ppm.

Darstellung von ((cAAC^{Me}H)BNPh^{F5})₂ (**12**)

Es wurden 50 mg (84.1 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 250 μL Benzol mit einer Lösung von 35 mg (168 μmol , 2 Äq.) $\text{Ph}^{\text{F5}}\text{N}_3$ in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gelagert und anschließend das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Nach zweimaligem Waschen mit je 1 mL Hexan konnte Verbindung **12** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Einkristallstruktur-

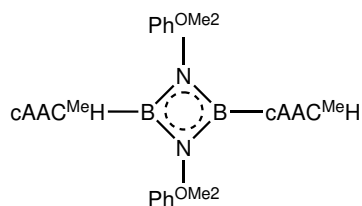
analyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 71 mg (74.2 μmol , 88%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.04$ (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.7$ Hz, *m*-CH^{Dip}), 6.84 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, *p*-CH^{Dip}), 6.39 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.7$ Hz, *m*-CH^{Dip}), 4.31 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH^{iPr}), 3.26 (s, 2H, BCH), 2.80 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH^{iPr}), 2.04 (d, 2H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.9$ Hz, CH₂), 1.60 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH₃^{iPr}), 1.52 (d, 2H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.9$ Hz, CH₂), 1.32 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.31 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 1.19 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH₃^{iPr}), 1.03 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 0.98 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH₃^{iPr}), 0.92 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH₃^{iPr}), 0.86 (s, 6H, NC(CH₃)₂) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.4$ (br, FWHM ≈ 600 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.3$ (*o*-C^{Dip}), 147.6 (*i*-C^{Dip}), 145.5 (*o*-C^{Ph^{F5}}), 144.1 (*o*-C^{Dip}), 141.8 (*o*-C^{Ph^{F5}}), 139.4 (*p*-C^{Ph^{F5}}), 138.4 (*m*-C^{Ph^{F5}}), 137.8 (*o*-C^{Ph^{F5}}), 137.5 (*o*-C^{Ph^{F5}}), 126.1 (*m*-CH^{Dip}), 124.8 (*m*-CH^{Dip}), 124.4 (*p*-CH^{Dip}), 67.7 (br, BCH), 65.8 (NC(CH₃)₂), 58.9 (CH₂), 41.1 (CC(CH₃)₂), 33.1 (CC(CH₃)₂), 32.3 (NC(CH₃)₂), 30.6 (CC(CH₃)₂), 28.3 (CH^{iPr}), 27.7 (NC(CH₃)₂), 27.3 (CH^{iPr}), 26.9 (CH₃^{iPr}), 26.1 (CH₃^{iPr}), 25.3 (CH₃^{iPr}), 23.5 (CH₃^{iPr}) ppm. **¹⁹F-NMR** (470.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -141.0$ (d, 2H, $^3J_{(\text{F,F})} = 21.8$ Hz, *o*-CF), -141.4 (d, 2H, $^3J_{(\text{F,F})} = 24.1$ Hz, *o*-CF), -157.4 (dd, 1H, $^3J_{(\text{F,F})} = 22.1$ Hz, $^3J_{(\text{F,F})} = 22.1$ Hz, *p*-CF), -164.4 (dd, 2H, $^3J_{(\text{F,F})} = 20.9$ Hz, $^3J_{(\text{F,F})} = 20.9$ Hz, *m*-CF), -165.1 (dd, 2H, $^3J_{(\text{F,F})} = 22.4$ Hz, $^3J_{(\text{F,F})} = 22.4$ Hz, *m*-CF), -165.9 (dd, 1H, $^3J_{(\text{F,F})} = 21.9$ Hz, $^3J_{(\text{F,F})} = 21.9$ Hz, *p*-CF) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_4$ [956.52 g mol⁻¹]: C 65.28, H 6.74, N 5.86; gef.: C 65.24, H 6.82, N 5.53.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{N}_4$ [M]⁺: m/z = 956.5152; gef.: 956.5133.

Darstellung von ((cAAC^{Me}H)BNPh^{OMe2})₂ (13)

30 mg (50.5 μmol , 1 \AA q.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 250 μL Benzol wurden mit einer Lösung von 18 mg (101 μmol , 2 \AA q.) $\text{Ph}^{\text{OMe}_2}\text{N}_3$ in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gelagert und anschließend das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Nach zweimaligem Waschen mit je 1 mL Hexan konnte Verbindung **13** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Einkristallstruktur-

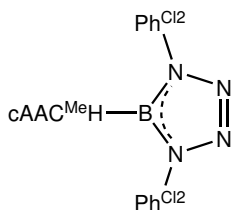
analyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 18 mg (20.0 μmol , 40%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, 323 K, CDCl_3): δ = 7.23 (br d, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 7.16 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.10 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.00 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.31 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.6 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 6.11 (d, 2H, $^4J_{(\text{H,H})} = 2.6 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 4.49 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8 \text{ Hz}$, CH^{iPr}), 3.74 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 3.22 (s, 2H, BCH), 2.97 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8 \text{ Hz}$, CH^{iPr}), 2.65 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 1.88 (d, 2H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.3 \text{ Hz}$, CH_2), 1.49 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.48 (d, 2H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.1 \text{ Hz}$, CH_2), 1.26 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.14 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.07 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.72 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 0.63 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, 303 K, CD_2Cl_2): δ = 46.0 (br, FWHM \approx 600 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, 323 K, CDCl_3): δ = 157.2 ($p\text{-C}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 155.2 ($o\text{-C}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 151.8 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 149.5 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 145.9 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 129.0 ($o\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 126.2 ($i\text{-C}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 125.6 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 103.1 ($m\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 98.5 ($m\text{-CH}^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 66.3 (br, BCH), 65.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 58.7 (CH_2), 55.7 ($\text{CH}_3^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 53.3 ($\text{CH}_3^{\text{Ph}^{\text{OMe}_2}}$), 42.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 (CH^{iPr}), 27.2 (CH^{iPr}), 26.5 (CH_3^{iPr}), 25.1 (CH_3^{iPr}), 24.9 (CH_3^{iPr}), 24.6 (CH_3^{iPr}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ [$896.92 \text{ g mol}^{-1}$]: C 74.99, H 9.22, N 6.25; gef.: C 74.76, H 9.08, N 6.00.

ASAP-HRMS: ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ [$\text{M} + \text{H}^+$]: $m/z = 897.6595$; gef.: 897.6574.

Darstellung von (cAAC^{Me}H)BN₄(Ph^{Cl₂})₂ (15)

30 mg (50.5 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 250 μL Benzol wurden mit einer Lösung von 38 mg (202 μmol , 4 Äq.) $\text{Ph}^{\text{Cl}_2}\text{N}_3$ in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei RT gelagert, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Nach zweimaligem Waschen mit je 500 μL Hexan konnte Verbindung **15** als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Einkristall-

strukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

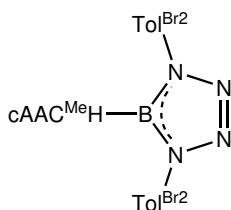
Ausbeute: 37 mg (57.3 μmol , 57%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.17 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.11 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.7$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.9$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.04 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.4$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 6.88 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.4$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 6.83 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.9$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.80 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.4$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 6.73 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.3$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 6.47 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 6.35 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 8.0$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 4.41 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 3.87 (s, 1H, BCH), 3.00 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 2.12 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.7$ Hz, CH_2), 1.62 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.7$ Hz, CH_2), 1.54 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.24 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.23 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 0.81 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.43 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.3 (br, FWHM \approx 250 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 151.9 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 148.1 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 144.2 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 138.7 ($i\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 138.4 ($o\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 136.8 ($o\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 135.4 ($i\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 134.9 ($o\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 134.3 ($o\text{-C}^{\text{PhCl}_2}$), 130.1 ($p\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 129.9 ($p\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 129.1 ($m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 129.1 ($m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 128.8 ($m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 127.8 ($m\text{-CH}^{\text{PhCl}_2}$), 126.9 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.4 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.2 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 65.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 63.4 (br, BCH), 59.9 (CH_2), 42.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 33.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 (CH^{iPr}), 27.3 (CH^{iPr}), 26.2 (CH_3^{iPr}), 26.0 (CH_3^{iPr}), 25.6 (CH_3^{iPr}), 23.6 (CH_3^{iPr}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{BCl}_4\text{N}_5$ [$645.30 \text{ g mol}^{-1}$]: C 59.56, H 5.94, N 10.85; gef.: C 59.59, H 5.85, N 10.54.

ASAP-HRMS: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{BCl}_4\text{N}_5$ [$\text{M} + \text{H}^+$]: $m/z = 646.2018$; gef.: 646.2002.

Darstellung von (cAAC^{Me}H)BN₄(Tol^{Br2})₂ (**16**)

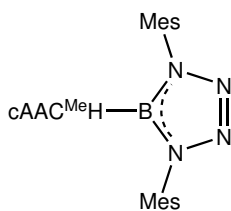
Eine Lösung von 100 mg (168 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 5 mL Benzol wurden mit 196 mg (672 μmol , 4 Äq.) $\text{Tol}^{\text{Br}_2}\text{N}_3$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gelagert und anschließend das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Nach dreimaligem Waschen mit je 1 mL Hexan konnte Verbindung **16** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 122 mg (143 μmol , 42%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.20 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 7.19 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.11 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.06 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 6.96 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 6.86 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 6.84 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 4.53 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH^{iPr}), 3.99 (s, 1H, BCH), 3.06 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH^{iPr}), 2.15 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.9$ Hz, CH_2), 1.65 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 1.64 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.9$ Hz, CH_2), 1.63 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.26 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.08 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 0.83 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.50 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 26.8 (br, FWHM \approx 250 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 151.2 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 147.8 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 145.6 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 141.6 ($p\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 138.9 ($i\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 135.5 ($i\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 133.7 ($m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 133.6 ($m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 133.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 132.5 ($m\text{-CH}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 128.4 ($o\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 126.7 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 126.0 ($o\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 125.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.5 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.0 ($o\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 123.4 ($o\text{-C}^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 65.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 63.4 (br, BCH), 60.5 (CH_2), 42.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 33.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 33.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 (CH^{iPr}), 27.3 (CH^{iPr}), 27.3 (CH_3^{iPr}), 26.4 (CH_3^{iPr}), 25.9 (CH_3^{iPr}), 23.0 (CH_3^{iPr}), 20.0 ($\text{CH}_3^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$), 29.9 ($\text{CH}_3^{\text{Tol}^{\text{Br}_2}}$) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{BBr}_4\text{N}_5$ [851.17 g mol⁻¹]: C 47.98, H 4.97, N 8.23; gef.: C 48.25, H 4.96, N 8.04.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{BBr}_4\text{N}_5$ [M]⁺: m/z = 851.0220; gef.: 851.0199.

Darstellung von (cAAC^{Mes}H)BN₄(Mes)₂ (17)

Eine Lösung von 30 mg (50.5 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 250 μL Benzol wurden mit einer Lösung von 33 mg (202 μmol , 4 Äq.) MesN_3 in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gelagert, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Nach zweimaligem Waschen mit je 500 μL Hexan konnte Verbindung **17** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Geeignete Kristalle

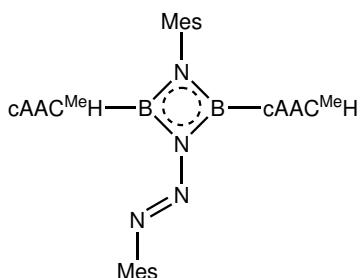
zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 43 mg (72.6 μmol , 72%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.10 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.04 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.9 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.93 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.86 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.9 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.77 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.66 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 6.58 (s, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 4.22 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9 \text{ Hz}$, CH^{iPr}), 3.90 (s, 1H, BCH), 2.96 (sept, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7 \text{ Hz}$, CH^{iPr}), 2.66 (s, 3H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.15 (s, 3H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.10 (s, 3H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.07 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.6 \text{ Hz}$, CH_2), 2.06 (s, 3H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.02 (s, 3H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.55 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.7 \text{ Hz}$, CH_2), 1.43 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 3H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.10 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.09 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.06 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 0.76 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.38 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 26.8 (br, FWHM $\approx 270 \text{ Hz}$) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 150.8 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 148.6 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 145.6 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 138.9 ($p\text{-C}^{\text{Mes}}$), 138.4 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 138.1 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 137.9 ($i\text{-C}^{\text{Mes}}$), 135.7 ($p\text{-C}^{\text{Mes}}$), 135.6 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 135.4 ($p\text{-C}^{\text{Mes}}$), 129.6 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 129.3 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 128.6 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 126.5 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 126.1 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.8 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 65.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 63.4 (br, BCH), 59.9 (CH_2), 42.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 33.2 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 (CH^{iPr}), 27.2 (CH^{iPr}), 26.1 (CH_3^{iPr}), 25.7 (CH_3^{iPr}), 25.5 (CH_3^{iPr}), 22.7 (CH_3^{iPr}), 21.0 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 20.9 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 19.5 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 19.4 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 18.8 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 17.6 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{BN}_5$ [$591.70 \text{ g mol}^{-1}$]: C 77.14, H 9.20, N 11.84; gef.: C 76.70, H 9.37, N 11.15.

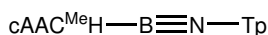
LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{BN}_5 [\text{M}]^+$: $m/z = 591.4467$; gef.: 591.4456.

Isolierung von ((cAAC^{MeH})B)₂N(Mes)N₃(Mes) (**21**) durch Vorlegen von MesN₃:

30 mg (50.5 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) wurden zu einer Lösung von 41 mg (252 μmol , 5 Äq.) MesN_3 in 1 mL Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei RT gelagert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferten geeignete, farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse.

Ausbeute: Die Isolierung einer analysenreinen Verbindung gelang nicht, weshalb lediglich die ¹¹B-NMR-Verschiebung angegeben wird.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Benzol): $\delta = 46.7$ (br, FWHM ≈ 900 Hz, **21**), 26.2 (br, FWHM ≈ 400 Hz, **17**) ppm.

Darstellung von (cAAC^{MeH})BNTp (**19**)

30 mg (50.5 μmol , 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 250 μL Benzol wurden mit einer Lösung von 27 mg (101 μmol , 2 Äq.) TpN_3 in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gelagert und anschließend das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert und nach zweimaligem Waschen mit je 1 mL Hexan konnte Verbindung **19** als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 33 mg (61.0 μmol , 60%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.38 - 7.36$ (m, 4H, *o*-CH^{Ph}), 7.17 - 7.15 (m, 1H, *m*-CH^{Ph}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.14 - 7.12 (m, 3H, *m*-CH^{Ph}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.12 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, *p*-CH^{Dip}), 7.09 (d, 2H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, *m*-CH^{C₆H₃}), 7.04 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.8 Hz, *m*-CH^{Dip}), 7.00 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.8 Hz, *m*-CH^{Dip}), 6.86 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, *p*-CH^{C₆H₃}), 3.85 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH^{iPr}), 3.79 (s, 1H, BCH), 3.15 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH^{iPr}), 1.60 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.6 Hz, CH₂), 1.57 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.6 Hz, CH₂), 1.21 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 1.20 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr}), 1.06 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 1.04 (s, 3H, CC(CH₃)₂), 0.92 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 0.92 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 0.90 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 0.80 (s, 3H, CC(CH₃)₂) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 11.0$ (br, FWHM ≈ 450 Hz) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 152.2$ (*o*-C^{Dip}), 151.5 (*o*-C^{Dip}), 141.8 (*o*-C^{C₆H₃}), 139.7 (*i*-C^{Ph}), 138.3 (*i*-C^{Dip}), 133.9 (*o*-C^{C₆H₃}), 130.1 (*m*-CH^{C₆H₃}), 129.8 (*o*-CH^{Ph}), 128.5 (*m*-CH^{Ph}), 126.9 (*p*-CH^{Dip}), 124.7 (*m*-CH^{Dip}), 124.6 (*m*-CH^{Dip}), 123.2 (*p*-CH^{C₆H₃}), 63.9 (NC(CH₃)₂), 61.5 (br, BCH), 57.3 (CH₂), 40.9 (CC(CH₃)₂), 30.3

5 Experimentalteil

(CC(CH₃)₂), 29.6 (CH^{iPr}), 28.9 (NC(CH₃)₂), 28.5 (NC(CH₃)₂), 28.0 (CH^{iPr}), 27.8 (CC(CH₃)₂), 26.3 (CH₃^{iPr}), 26.2 (CH₃^{iPr}), 23.8 (CH₃^{iPr}), 23.5 (CH₃^{iPr}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₄₅BN₂ [540.60 g mol⁻¹]: C 84.43, H 8.39, N 5.18; gef.: C 83.12, H 8.34, N 4.75.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für C₃₈H₄₅BN₂ [M]⁺: m/z = 540.3670; gef.: 540.3662.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 1997 (BN-Streckschwingung), 2864 (BCH-Streckschwingung) cm⁻¹.

Darstellung von (cAAC^{MeH})BNTp* (20)

$\text{cAAC}^{\text{MeH}}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{Tp}^*$ 30 mg (50.5 μmol , 1 \AA q.) B₂(cAAC^{Me})₂H₂ (**1**) in 250 μL Benzol wurden mit einer Lösung von 36 mg (101 μmol , 2 \AA q.) Tp^{*}N₃ in 250 μL Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gelagert und anschließend das Lösungsmittel bei RT abgedampft. Nach zweimaligem Waschen mit je 1 mL Hexan konnte Verbindung **20** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferten geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse.

Ausbeute: 56 mg (89.6 μmol , 89%, basierend auf der im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

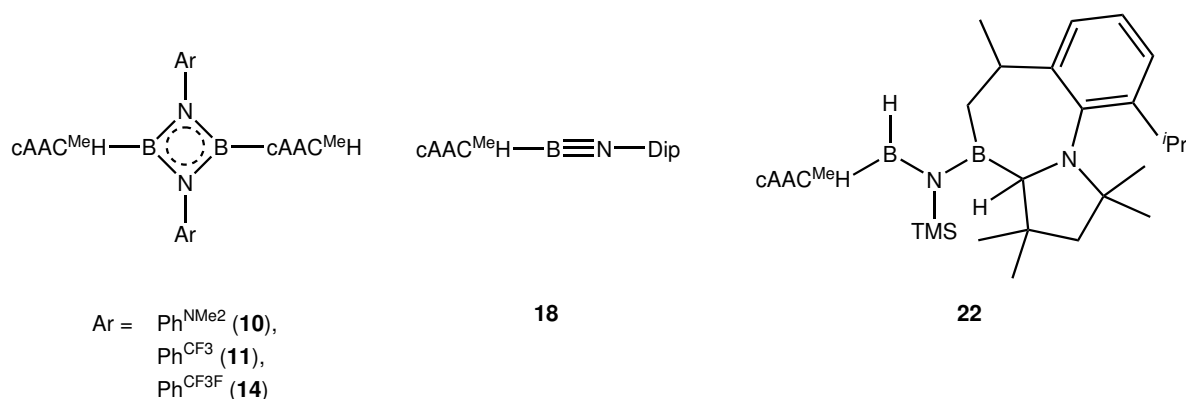
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.14 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, *p*-CH^{Dip}), 7.03 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.7 Hz, *m*-CH^{Dip}), 6.92 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.8 Hz, *m*-CH^{Dip}), 6.92 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.4 Hz, ³J_(H,H) = 7.4 Hz, *p*-CH^{C₆H₃}), 6.85 (dd, 2H, ³J_(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.2 Hz, *m*-CH^{C₆H₃}), 6.83 (s, 2H, *m*-CH^{Mes}), 6.78 (s, 2H, *m*-CH^{C₆H₃}), 3.89 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH^{iPr}), 3.75 (s, 1H, BCH), 3.13 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH^{iPr}), 2.30 (s, 6H, *p*-CH₃^{Mes}), 2.09 (s, 6H, *o*-CH₃^{Mes}), 2.00 (s, 6H, *o*-CH₃^{Mes}), 1.59 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.6 Hz, CH₂), 1.55 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.6 Hz, CH₂), 1.23 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 1.17 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 1.10 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 1.06 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 0.93 (s, 3H, NC(CH₃)₂), 0.83 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr}), 0.81 (s, 3H, CC(CH₃)₂), 0.74 (s, 3H, CC(CH₃)₂) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 10.3 (br, FWHM \approx 450 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 151.4 (*o*-C^{Dip}), 151.2 (*o*-C^{Dip}), 138.7 (*o*-C^{C₆H₃}), 138.2 (*i*-C^{Mes}), 138.0 (*i*-C^{Dip}), 136.1 (*o*-C^{Mes}), 135.9 (*o*-C^{Mes}), 135.8 (*p*-C^{Mes}), 135.4 (*i*-C^{C₆H₃}), 129.4 (*m*-CH^{C₆H₃}), 128.8 (*m*-CH^{Mes}), 128.6 (*m*-CH^{Mes}), 127.4 (*p*-CH^{Dip}), 124.7 (*m*-CH^{Dip}), 124.3 (*m*-CH^{Dip}), 123.8 (*p*-CH^{C₆H₃}), 63.6 (NC(CH₃)₂), 61.3 (br, BCH), 57.3 (CH₂), 40.4 (CC(CH₃)₂), 30.1 (NC(CH₃)₂), 29.4 (CH^{iPr}), 28.2 (NC(CH₃)₂), 27.7 (CH^{iPr}), 27.6 (CC(CH₃)₂), 27.4 (CC(CH₃)₂), 27.2 (CH₃^{iPr}), 25.9 (CH₃^{iPr}), 23.9 (CH₃^{iPr}), 23.5 (CH₃^{iPr}), 21.3 (*p*-CH₃^{Mes}), 20.7 (*o*-CH₃^{Mes}), 20.6 (*o*-CH₃^{Mes}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für C₄₄H₅₇BN₂ [624.76 g mol⁻¹]: C 84.59, H 9.20, N 4.48; gef.: C 84.35, H 9.23, N 4.34.

ASAP-HRMS: ber. für $C_{44}H_{58}BN_2$ $[M + H]^+$: $m/z = 625.4688$; gef.: 625.4676.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 1995$ (BN-Streckschwingung), 2862 (BCH-Streckschwingung) cm^{-1} .

Umsetzung mit weiteren Aziden



Allgemeine Vorschrift: 30 mg (50.5 μ mol, 1 Äq.) $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) in 1 mL Benzol wurden mit der jeweiligen Menge des Azids versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei RT gelagert. Anschließendes Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte geeignete, farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse.

Ausbeute: Die Isolierung analysenreiner Verbindungen gelang nicht, weshalb lediglich die ^{11}B -NMR-Verschiebungen in Tabelle Tabelle 5.1 angegeben werden.

Tabelle 5.1: Weitere Umsetzungen von **1** mit Aziden.

Azid	Einwaage (Stoffmenge)	^{11}B -NMR [ppm] $\delta =$	Charakterisierte Verbindung
Ph ^{NMe₂} N ₃	17 mg (106 μ mol, 2 Äq.)	46.1, -25.7	10
Ph ^{CF₃} N ₃	20 mg (106 μ mol, 2 Äq.)	45.3, -3.8	11
Ph ^{CF₃F} N ₃	22 mg (101 μ mol, 2 Äq.)	43.5	14
DipN ₃	21 mg (101 μ mol, 2 Äq.)	11.7	18

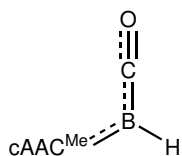
Reaktion mit TMSN₃: 100 mg (168 μ mol, 1 Äq.) $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) in 5 mL Toluol wurden mit 39 mg (336 μ mol, 2 Äq.) TMSN₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei RT gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Extrahieren des Rückstands mit Pentan und Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte geeignete, farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse von **22**.

Ausbeute: Die Isolierung einer analysenreinen Verbindung gelang nicht, weshalb lediglich die ^{11}B -NMR-Verschiebung angegeben wird.

5 Experimentalteil

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Toluol): $\delta = 69.6$ (br, FWHM ≈ 1100 Hz, BCH_2), 48.7 (br, FWHM ≈ 1000 Hz, BH) ppm.

Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**)



Es wurden 972 mg (1.63 mmol, 1 Äq.) $\text{B}_2(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{H}_2$ (**1**) in 25 mL Benzol auf -78°C gekühlt und die Argon Atmosphäre gegen CO_2 getauscht. Nach langsamem Auftauen und 6 h Durchmischen bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der orange Rückstand bei 90°C bis 130°C im HV sublimiert. Beim sublimierten Feststoff handelt es sich um $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**). Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **23** bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 399 mg (1.27 mmol, 78%) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs.

Molekül **23** liegt in zwei Stereoisomeren (Verhältnis *E* : *Z* etwa 1 : 1) vor, weshalb die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten in zwei Blöcke unterteilt und die Resonanzen des äquivalenten Stereoisomers entsprechend gekennzeichnet sind (*):

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.26$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, *p-CH*^{Dip}), 7.14 (d, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, *m-CH*^{Dip}), 2.97 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, *CH*^{iPr}), 2.86 (br q, 1H, $^1J_{(\text{B,H})} = 123.4$ Hz, *BH*), 1.71 (s, 2H, CH_2), 1.44 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.43 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.05 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -23.9$ (d, $^1J_{(\text{B,H})} = 123.4$ Hz, *BH*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 215.7$ (C^{Carben} , identifiziert mittels HMBC), 149.2 (*o-C*^{Dip}), 135.2 (*i-C*^{Dip}), 130.2 (*p-CH*^{Dip}), 126.0 (*m-CH*^{Dip}), 69.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 53.1 (CH_2), 47.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (*CH*^{iPr}), 26.5 (CH_3^{iPr}), 24.8 (CH_3^{iPr}) ppm. Die Resonanz für das CO-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, *p-CH*^{Dip})*, 7.10 (d, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, *m-CH*^{Dip})*, 2.97 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, *CH*^{iPr})*, 2.21 (br q, 1H, $^1J_{(\text{B,H})} = 126.3$ Hz, *BH*)*, 1.66 (s, 2H, CH_2)*, 1.42 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)*, 1.37 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr})*, 1.21 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr})*, 0.98 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$)* ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.5$ (d, $^1J_{(\text{B,H})} = 126.3$ Hz, *BH*)* ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 214.2$ (C^{Carben} , identifiziert mittels HMBC)*, 147.9 (*o-C*^{Dip})*, 135.1 (*i-C*^{Dip})*, 128.9 (*p-CH*^{Dip})*, 124.9 (*m-CH*^{Dip})*, 69.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)*, 53.9 (CH_2)*, 47.2 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$)*, 32.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)*, 29.1 (*CH*^{iPr})*, 29.0 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$)*, 26.9 (CH_3^{iPr})*, 23.7 (CH_3^{iPr})* ppm. Die Resonanz für das CO-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

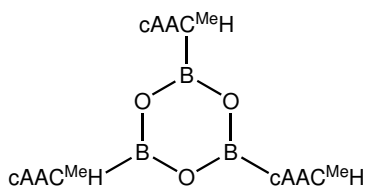
Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{BNO}$ [$325.30 \text{ g mol}^{-1}$]: C 77.54, H 9.92, N 4.31; gef.: C 77.70, H 10.18, N 4.35.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $C_{21}H_{31}BNO$ $[M]^+$: $m/z = 325.2571$; gef.: 325.2562.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 1960$ (CO-Streckschwingung), 2498 (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{max} = 363$ nm.

Darstellung von $[BO(cAAC^{MeH})]_3$ (**24**)



972 mg (1.63 mmol, 1 Äq.) $B_2(cAAC^{Me})_2H_2$ (**1**) in 25 mL Benzol wurden auf -78 °C gekühlt und die Argon Atmosphäre gegen CO_2 getauscht. Nach langsamem Auftauen und 6 h Durchmischen bei RT wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand bei 90 °C bis 130 °C im HV sublimiert, um $(cAAC^{Me})BHCO$ (**23**) zu entfernen. Umkristallisieren des

Rückstandes aus Benzol bei RT lieferte $[BO(cAAC^{MeH})]_3$ (**24**). Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 518 mg (1.62 mmol, 99%, basierend auf der halben im Edukt enthaltenen Menge Bor) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.15 - 7.11$ (m, 2H, CH^{Dip}), 7.11 – 7.08 (m, 3H, CH^{Dip}), 7.06 – 7.03 (m, 2H, CH^{Dip}), 7.00 (dd, 1H, $^3J_{(H,H)} = 7.7$ Hz, $^4J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, CH^{Dip}), 6.99 (dd, 1H, $^3J_{(H,H)} = 7.6$ Hz, $^4J_{(H,H)} = 1.8$ Hz, CH^{Dip}), 4.23 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, CH^{iPr}), 4.12 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 3.79 (s, 1H, BCH), 3.56 (s, 1H, BCH), 3.43 (s, 1H, BCH), 3.36 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 3.32 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 3.24 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 2.08 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.79 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.75 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.68 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.61 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.56 (d, 1H, $^2J_{(H,H)} = 12.3$ Hz, CH_2), 1.55 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 1.52 (s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 1.46 (s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 1.41 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.37 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.35 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.33 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.26 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.25 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.25 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.24 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.24 (br s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 1.23 (br s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 1.21 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.18 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.26 (d, 3H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.14 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 1.10 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 1.04 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 1.02 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 0.99 (br d, 3H, CH_3^{iPr}), 0.96 (s, 3H, $NC(CH_3)_2$), 0.91 (s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 0.41 (s, 3H, $CHC(CH_3)_2$), 0.40 (br d, 3H, CH_3^{iPr}) ppm. ^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.3$ (br, FWHM ≈ 1400 Hz) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.8$ (C_q^{Dip}), 151.8 (C_q^{Dip}), 151.8 (C_q^{Dip}), 150.0 (C_q^{Dip}), 149.8 (C_q^{Dip}), 149.5 (C_q^{Dip}), 142.8 (C_q^{Dip}), 140.7 (C_q^{Dip}), 140.3 (C_q^{Dip}), 126.7 (CH^{Dip}), 126.7 (CH^{Dip}), 126.5 (CH^{Dip}), 126.4 (CH^{Dip}), 125.0 (CH^{Dip}), 124.9 (CH^{Dip}), 124.8 (CH^{Dip}), 124.7 (CH^{Dip}), 124.4 (CH^{Dip}), 66.7 (BCH), 64.8 ($NC(CH_3)_2$), 64.2 (BCH), 64.1 ($NC(CH_3)_2$), 64.1 ($NC(CH_3)_2$), 63.4 (BCH), 58.9 (CH_2), 58.9 (CH_2), 58.5 (CH_2), 41.8 ($CHC(CH_3)_2$), 41.6 ($CHC(CH_3)_2$),

5 Experimentalteil

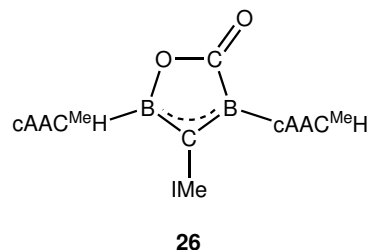
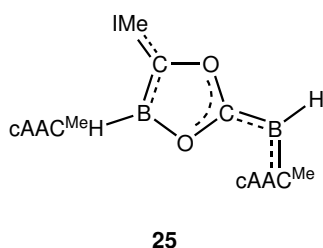
41.5 (CHC(CH₃)₂), 32.9 (CHC(CH₃)₂), 31.6 (NC(CH₃)₂), 30.8 (CHC(CH₃)₂), 30.4 (CH₃^{iPr}), 30.3 (CHC(CH₃)₂), 30.3 (CHC(CH₃)₂), 30.3 (CHC(CH₃)₂), 29.6 (CHC(CH₃)₂), 29.1 (NC(CH₃)₂), 29.0 (CH^{iPr}), 28.8 (CH^{iPr}), 28.3 (CH^{iPr}), 28.2 (CH^{iPr}), 28.0 (CH^{iPr}), 27.7 (CH₃^{iPr}), 27.6 (CH₃^{iPr}), 27.4 (CH₃^{iPr}), 27.3 (NC(CH₃)₂), 27.1 (CH₃^{iPr}), 27.0 (CH^{iPr}), 26.3 (CH₃^{iPr}), 25.8 (NC(CH₃)₂), 25.1 (CH₃^{iPr}), 25.1 (CH₃^{iPr}), 24.9 (NC(CH₃)₂), 24.6 (CH₃^{iPr}), 24.5 (CH₃^{iPr}), 24.5 (NC(CH₃)₂), 24.2 (CH₃^{iPr}), 24.2 (CH₃^{iPr}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für C₆₀H₉₆B₃N₃O₃ [939.88 g mol⁻¹]: C 76.68, H 10.30, N 4.47; gef.: C 76.71, H 10.20, N 4.38.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für C₆₀H₉₆B₃N₃O₃ [M]⁺: m/z = 939.7725; gef.: 939.7710.

5.4 Reaktivitätsstudien an Borylenen

Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})\text{BO}_2\text{C}_2\text{IMeBH}(\text{cAAC}^{\text{Me}})$ (**25**) und $(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})\text{B}_2\text{OC}_2\text{O}(\text{IMe})(\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H})$ (**26**)

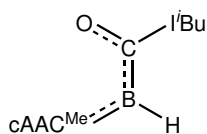


30 mg (92.2 μmol , 1 \AA q.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) wurden in 5 mL Benzol gelöst und 7 mg (69.2 μmol , 0.75 \AA q.) IMe zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei RT gelagert. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte Verbindung **25** als roten und Verbindung **26** als farblosen, kristallinen Feststoff. Beide erhaltenen Feststoffe waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet.

Ausbeute: Bei der Reaktion wird ein Isomerengemisch aus **25** und **26** erhalten. Die selektive Abtrennung gelang im Rahmen der Arbeit nicht, daher wird auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: $m/z = 746.5836$; gef.: 746.5819.

Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{i}^{\text{Bu}})\text{O}$ (**27**)



Es wurden 20 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) in 1 mL Benzol gelöst und 11 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) i^{Bu} zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei RT gelagert. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte Verbindung **27** als roten, kristallinen Feststoff, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: 26 mg (51.3 μmol , 83%) eines roten, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.9$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 5.9$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.17 (dd, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.9$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.4$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 5.75 (s, 2H, NCH^{iBu}), 3.77 (d, 4H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, CH_2^{iBu}), 3.40 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $\text{CH}^{\text{iPr, Dip}}$), 2.94 (br, 1H, BH), 2.31 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.99 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, $\text{CH}^{\text{iPr, iBu}}$), 1.46 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{iPr, Dip}}$), 1.35 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{iPr, Dip}}$), 1.24 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.65 (d, 12H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.0$ (br, FWHM ≈ 270 Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 189.6$ ($\text{C}^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$, identifiziert mittels HMBC), 157.5 (C^{iBu}), 149.0 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 138.1 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 127.5 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.2 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 117.3 (NCH^{iBu}), 68.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 57.1 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 55.6 (CH_2^{iBu}), 46.9

5 Experimentalteil

(CC(CH₃)₂), 30.0 (NC(CH₃)₂), 29.1 (CC(CH₃)₂), 28.9 (CH^{iPr, Dip}), 28.5 (CH^{iPr, ^tBu}), 27.3 (CH₃^{iPr, Dip}), 24.1 (CH₃^{iPr, Dip}), 19.8 (CH₃^{iPr, ^tBu}) ppm. Die Resonanz für das CO-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

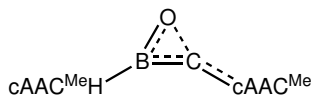
Elementaranalyse: ber. für C₃₂H₅₃BN₃O [506.61 g mol⁻¹]: C 75.87, H 10.55, N 8.29; gef.: C 75.47, H 10.53, N 8.31.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₃₂H₅₃BN₃O [M]⁺: m/z = 506.4276; gef.: 506.4268.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2391 (BH-Streckschwingung) cm⁻¹.

UV-Vis (THF): λ_{\max} = 360 nm.

Darstellung von (cAAC^{MeH})BOC(cAAC^{Me}) (28)



100 mg (307 μ mol, 1 Äq.) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) und 176 mg (601 μ mol, 2 Äq.) cAAC^{Me} wurden in 5 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rück-

stand mit 4 mL Hexan extrahiert. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte Verbindung **28** als rosa, kristallinen Feststoff, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: 135 mg (221 μ mol, 72%) eines rosa, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.18 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, *p*-CH^{Dip, cAAC^{MeH}}), 7.12 (d, 2H, ³J_(H,H) = 4.7 Hz, *m*-CH^{Dip, cAAC^{MeH}}), 7.05 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.6 Hz, *m*-CH^{Dip, cAAC^{Me}}), 7.00 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.6 Hz, *m*-CH^{Dip, cAAC^{Me}}), 6.99 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 4.7 Hz, ³J_(H,H) = 4.7 Hz, *p*-CH^{Dip, cAAC^{MeH}}), 3.94 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH^{iPr, cAAC^{MeH}}), 3.46 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH^{iPr, cAAC^{MeH}}), 3.32 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH^{iPr, cAAC^{Me}}), 3.12 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH^{iPr, cAAC^{Me}}), 1.80 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.5 Hz, CH₂^{cAAC^{Me}}), 1.78 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.5 Hz, CH₂^{cAAC^{MeH}}), 1.77 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.5 Hz, CH₂^{cAAC^{Me}}), 1.72 (d, 1H, ²J_(H,H) = 12.5 Hz, CH₂^{cAAC^{MeH}}), 1.36 (s, 3H, CC(CH₃)₂^{cAAC^{Me}}), 1.34 (s, 3H, CC(CH₃)₂^{cAAC^{MeH}}), 1.33 (s, 3H, CC(CH₃)₂^{cAAC^{MeH}}), 1.32 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{MeH}}), 1.30 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{Me}}), 1.29 (s, 3H, CC(CH₃)₂^{cAAC^{Me}}), 1.27 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{MeH}}), 1.24 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{Me}}), 1.20 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{Me}}), 1.17 (s, 3H, NC(CH₃)₂^{cAAC^{MeH}}), 1.16 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.6 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{MeH}}), 1.10 (s, 3H, NC(CH₃)₂^{cAAC^{MeH}}), 1.09 (s, 3H, NC(CH₃)₂^{cAAC^{Me}}), 1.07 (s, 3H, NC(CH₃)₂^{cAAC^{Me}}), 0.94 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{MeH}}), 0.56 (d, 3H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr, cAAC^{Me}}) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 40.3 (br, FWHM \approx 450 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 152.8 (*o*-C^{Dip, cAAC^{MeH}}), 150.5 (*o*-C^{Dip, cAAC^{Me}}), 150.4 (*o*-C^{Dip, cAAC^{MeH}}), 150.0 (*o*-C^{Dip, cAAC^{Me}}), 139.1 (CO), 138.8 (*i*-C^{Dip, cAAC^{MeH}}), 134.9 (*i*-C^{Dip, cAAC^{Me}}), 127.8 (*p*-CH^{Dip, cAAC^{Me}}), 126.8 (*p*-CH^{Dip, cAAC^{MeH}}),

125.0 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 124.3 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 123.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 123.4 ($m\text{-CH}^{\text{Dip, cAAC}^{\text{Me}}}$), 64.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 64.3 (BCH), 63.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 58.6 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 54.6 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 41.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 41.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 32.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 31.7 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 30.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 29.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 29.6 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 29.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 29.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 29.0 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 29.0 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 28.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 28.1 ($\text{CH}^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 27.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2^{\text{cAAC}^{\text{MeH}}}$), 26.2 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 25.8 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 25.4 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 25.1 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 25.0 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 24.2 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 23.8 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$), 23.8 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{MeH}}}$), 24.1 ($\text{CH}_3^{\text{iPr, cAAC}^{\text{Me}}}$) ppm. Die Resonanz für das Carbenkohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

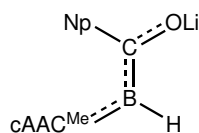
Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{BN}_2\text{O}$ [$610.78 \text{ g mol}^{-1}$]: C 80.63, H 10.40, N 4.59; gef.: C 80.19, H 10.29, N 4.20.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{65}\text{BN}_2\text{O}_2$ [$\text{M} + \text{H}_2\text{O}$] $^+$: $m/z = 628.5134$; gef.: 628.5122.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 1771$ (BC-Streckschwingung), 2864 (BCH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 313 \text{ nm}$.

Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCNpO}]$ (**29**)



Es wurden 40 mg (123 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) und 11 mg (135 μmol , 1.1 Äq.) Neopentyllithium-Diethyletherat in 3 mL Diethylether gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gelagert. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei -30°C und anschließendem Waschen mit zweimal 1 mL -30°C kaltem Diethylether konnte Verbindung **29** als orangefarbenen, kristallinen Feststoff erhalten werden, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: 53 mg (111 μmol , 90%) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF-d_8): $\delta = 7.04$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.99 (d, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.38 (q, 4H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2^{\text{Et}_2\text{O}}$), 3.24 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7 \text{ Hz}$, CH^{iPr}), 2.68 (br, 1H, BH), 1.98 (s, 2H, CH_2^{Np}), 1.87 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.67 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.18 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8 \text{ Hz}$, CH_3^{iPr}), 1.11 (t, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3^{\text{Et}_2\text{O}}$), 1.09 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.86 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **$^7\text{Li-NMR}$** (194.4 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.2$ (s) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 12.2$ (br, FWHM $\approx 250 \text{ Hz}$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz, THF-d_8): $\delta = 229.4$ (CO), 179.3 (C^{Carben} , identifiziert mittels HMBC), 150.5 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 140.1 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 126.3 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.8 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 66.3 ($\text{CH}_2^{\text{Et}_2\text{O}}$), 65.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 64.9 (CH_2^{Np}), 59.2 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 45.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 30.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (CH^{iPr}), 27.5 (CH_3^{iPr}), 24.3 (CH_3^{iPr}), 15.7 ($\text{CH}_3^{\text{Et}_2\text{O}}$) ppm.

5 Experimentalteil

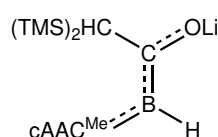
Elementaranalyse: ber. für $C_{30}H_{53}BLiNO_2$ [477.51 g mol⁻¹]: C 75.46, H 11.19, N 2.93; gef.: C 75.13, H 11.32, N 2.92.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $C_{26}H_{44}BNO$ [M – Li + H]⁺: m/z = 397.3510; gef.: 397.3508.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2348 (BH-Streckschwingung) cm⁻¹.

UV-Vis (THF): λ_{\max} = 441 nm.

Darstellung von Li[(cAAC^{Me})BHCCCH(SiMe₃)₂O] (30)



30 mg (92.2 μ mol, 1 Äq.) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) wurden in 2 mL Hexan und 250 μ L Diethylether gelöst und 15 mg (92.2 μ mol, 1 Äq.) TMS₂CHLi zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gerührt. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte orange Kristalle von **56**, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 43 mg (87.5 μ mol, 95%) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs.

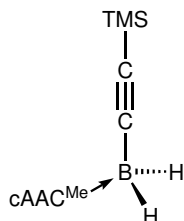
¹H-NMR (400.6 MHz, THF-d₈): δ = 7.01 – 6.96 (m, 3H, CH^{Dip}), 3.27 (sept, 2H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH^{iPr}), 2.57 (br, 1H, BH), 1.86 (s, 2H, CH₂), 1.66 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.28 (s, 1H, CH(SiMe₃)₂), 1.25 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 1.15 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 1.11 (s, 6H, C(CH₃)₂), -0.06 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ppm. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, THF-d₈): δ = 12.2 (br, FWHM \approx 350 Hz) ppm.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2107 (BH-Streckschwingung) cm⁻¹.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $C_{28}H_{51}BNOSi_2$ [M]⁺: m/z = 484.3597; gef.: 484.3592.

UV-Vis (THF): λ_{\max} = 447 nm.

Darstellung von (cAAC^{Me})BH₂CC(SiMe₃) (31)



30 mg (92.2 μ mol, 1 Äq.) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) wurden in 2 mL Hexan und 1 mL Diethylether gelöst und 15 mg (92.2 μ mol, 1 Äq.) TMS₂CHLi zugegeben. Nach 1 d bei RT wurde das Lösungsmittel der Reaktionsmischung bei RT abgedampft und der Rückstand mit 4 mL Benzol extrahiert. Erneutes Abdampfen des Lösungsmittels bei RT und Waschen mit zweimal 1 mL Hexan lieferte farblose Kristalle von **31**.

Ausbeute: 21 mg (53.1 μ mol, 58%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

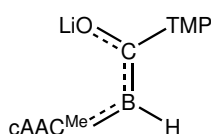
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.13 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, p-CH^{Dip}), 7.00 (d, 2H, ³J_(H,H) = 7.7 Hz, m-CH^{Dip}), 2.62 (sept, 4H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH^{iPr}), 2.17 (br q, 2H, ¹J_(B,H) = 86.7 Hz, BH), 1.69 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 1.45 (s, 2H, CH₂), 1.40 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 1.12 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH₃^{iPr}), 0.83 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 0.29 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -29.4$ (t, $^1J_{(\text{B,H})} = 86.7$ Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 236.4$ (C^{Carben}), 145.4 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 133.4 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 129.6 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 124.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 101.1 ($\text{SiC}^{\text{Alkin}}$), 76.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 52.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 51.2 (CH_2), 29.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (CH^{iPr}), 28.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 (CH_3^{iPr}), 23.5 (CH_3^{iPr}), 1.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

LIFDI-HRMS (Toluol): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{Si}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 396.3252$; gef.: 396.3249.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2252$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{TMP})\text{O}]$ (32)



Zu einer Lösung von 20 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) in 1 mL Benzol wurden 9 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidyl-lithium zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei RT gelagert und der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Diethyletherlösung bei -30 °C erhalten werden.

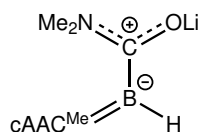
Ausbeute: 17 mg (36.0 μmol , 59%) eines gelben, amorphen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, 193 K, THF-d_8): $\delta = 7.05 - 7.01$ (m, 1H, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.00 – 6.95 (m, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 3.49 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH^{iPr}), 2.74 (br, 1H, BH), 1.81 (s, 2H, $\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 1.62 – 1.48 (m, 2H, CH_2^{TMP}), 1.58 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (br s, 4H, CH_2^{TMP}), 1.27 (s, 12H, CH_3^{TMP}), 1.19 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.17 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.06 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^7\text{Li-NMR}$ (155.6 MHz, 193 K, THF-d_8): $\delta = 0.1$ (s) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, 193 K, THF-d_8): $\delta = 11.3$ (br, FWHM ≈ 800 Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, 193 K, THF-d_8): $\delta = 209.3$ (CO), 150.7 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 140.7 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 125.7 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.7 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 63.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 59.3 ($\text{CH}_2^{\text{cAAC}^{\text{Me}}}$), 53.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2^{\text{TMP}}$), 44.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 41.7 (CH_2^{TMP}), 31.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 30.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (CH_3^{TMP}), 28.6 (CH^{iPr}), 27.5 (CH_3^{iPr}), 24.7 (CH_3^{iPr}), 18.2 (CH_2^{TMP}) ppm. Die Resonanz für das Carbenkohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{BN}_2\text{O}$ $[\text{M} - \text{Li}]^+$: $m/z = 465.4011$; gef.: 465.4005.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2475$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 363$ nm.

Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHC}(\text{NMe}_2)\text{O}]$ (**33**)

Es wurden 30 mg (92.2 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) in 1 mL Hexan und 100 μL Benzol gelöst und 5 mg (92.2 μmol , 1 Äq.) Lithiumdimethylamid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 d bei RT gelagert und der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Diethyletherlösung bei RT erhalten werden.

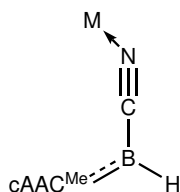
Ausbeute: 24 mg (63.8 μmol , 69%) eines gelben, amorphen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.90$ (s, 3H, CH^{Dip}), 3.31 (br, 1H, BH), 3.23 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH^{iPr}), 2.82 – 2.26 (br, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.93 (s, 2H, CH_2), 1.38 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.37 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm. $^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.3$ (s) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 8.0$ (br, FWHM ≈ 250 Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF-d_8): $\delta = 201.6$ (CO), 148.2 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 146.2 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 124.7 ($m,p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 64.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 59.0 (CH_2), 44.0 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 36.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (CH^{iPr}), 26.1 (CH_3^{iPr}), 24.7 (CH_3^{iPr}) ppm. Die Resonanz für das Carbenkohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BN}_2\text{O} [\text{M} - \text{Li} + 2 \text{H}]^+$: $m/z = 371.3288$; gef.: 371.6225.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2367$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

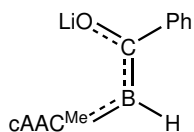
UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 322$ nm.

Darstellung von $\text{M}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCN}]$ (M = Li (**34a**), Na (**34b**))

Zu einer Lösung von 20 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) in 1 mL THF wurden 10 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) LiHMDS bzw. 14 mg (73.8 μmol , 1.2 Äq.) NaHMDS zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei RT gelagert. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte gelbe Kristalle der Verbindungen $\text{M}(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCN}$ (M = Li, Na; **34a,b**), welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: Wenige Milligramm eines gelben kristallinen Feststoffs.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.5 MHz, THF): $\delta = -10.8$ (d, $^1J_{(\text{B,H})} = 112$ Hz) ppm (Für **34a,b**).

Darstellung von Li[(cAAC^{Me})BHCPHO] (35)

20 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) und 10 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) Phenyllithium-Diethyletherat wurden in 1 mL Diethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei RT gelagert, der ausgefallene rote kristalline Feststoff abfiltriert und dreimal mit 1 mL Diethylether gewaschen. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse

konnten durch Abdampfen einer gesättigten Diethyletherlösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

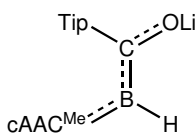
Ausbeute: 23 mg (46.6 μmol , 76%) eines roten, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, THF-d₈): δ = 7.61 (d, 2H, ³J_(H,H) = 7.5 Hz, *o*-CH^{Ph}), 7.12 (dd, 1H, ³J_(H,H) = 7.5 Hz, ³J_(H,H) = 7.5 Hz, *p*-CH^{Dip}), 7.05 (d, 2H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, *m*-CH^{Dip}), 6.89 (br dd, 2H, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, ³J_(H,H) = 7.6 Hz, *o*-CH^{Ph}), 6.78 (dddd, 1H, ³J_(H,H) = 7.2 Hz, ³J_(H,H) = 7.2 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.2 Hz, ⁴J_(H,H) = 1.2 Hz, *p*-CH^{Ph}), 3.38 (q, 4H, ³J_(H,H) = 7.0 Hz, CH₂^{Et₂O}), 3.29 (br, 1H, BH), 3.18 (sept, 2H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH^{iPr}), 1.99 (s, 2H, CH₂), 1.82 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 1.21 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr}), 1.18 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr}), 1.16 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.11 (t, 6H, ³J_(H,H) = 7.0 Hz, CH₃^{Et₂O}) ppm. ⁷Li-NMR (194.4 MHz, THF-d₈): δ = 0.3 (s) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, THF-d₈): δ = 11.8 (br, FWHM \approx 300 Hz) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, THF-d₈): δ = 156.1 (*i*-C^{Ph}), 149.6 (*i*-C^{Dip}), 139.0 (*o*-C^{Dip}), 127.1 (*o*-CH^{Ph}), 127.0 (*p*-CH^{Dip}), 126.7 (*m*-CH^{Ph}), 124.7 (*p*-CH^{Ph}), 124.0 (*m*-CH^{Dip}), 67.0 (NC(CH₃)₂), 66.2 (CH₂^{Et₂O}), 58.2 (CH₂), 46.3 (CC(CH₃)₂), 30.3 (CC(CH₃)₂), 30.2 (NC(CH₃)₂), 29.3 (CH^{iPr}), 27.0 (CH₃^{iPr}), 24.0 (CH₃^{iPr}), 15.6 (CH₃^{Et₂O}) ppm. Die Resonanz der borgebundenen Kohlenstoffatome konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₂₇H₃₇BNO [M - Li + H]⁺: m/z = 403.3041; gef.: 403.3038.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2458 (BH-Streckschwingung) cm⁻¹.

UV-Vis (THF): λ_{max} = 486 nm.

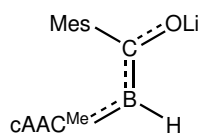
Darstellung von Li[(cAAC^{Me})BHCTipO] (37)

Es wurden 20 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) und 18 mg (61.5 μmol , 1 \AA q.) 2, 4, 6-Trisopropylphenyllithium-Diethyletherat in 1 mL Diethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei RT gelagert, filtriert und langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Verbindung **37** als orangefarbenen, kristallinen Feststoff, welcher

zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: Die Isolierung einer analysenreinen Verbindung gelang nicht, weshalb lediglich die ¹¹B-NMR-Verschiebung angegeben wird.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Et₂O): δ = 14.8 (br, FWHM \approx 420 Hz) ppm.

Darstellung von $\text{Li}[(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCMesO}]$ (**36**)

20 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) und 16 mg (80.0 μmol , 1.3 Äq.) Mesityllithium-Diethyletherat wurden in 1 mL Diethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gelagert, filtriert und langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Verbindung **36** als orangefarbenen, kristallinen Feststoff, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

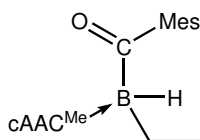
Ausbeute: 31 mg (58.9 μmol , 96%) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.98$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.94 (d, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.44 (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.38 (q, 4H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2^{\text{Et}_2\text{O}}$), 3.22 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH^{iPr}), 2.63 (br, 1H, BH), 2.16 (s, 6H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.05 (s, 3H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.95 (s, 2H, CH_2), 1.83 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.8$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.15 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.12 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (t, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_3^{\text{Et}_2\text{O}}$) ppm. $^7\text{Li-NMR}$ (194.4 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.2$ (s) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, THF-d_8): $\delta = 10.8$ (br, FWHM ≈ 260 Hz) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF-d_8): $\delta = 182.3$ (C^{Carben} , identifiziert mittels HMBC), 155.4 ($i\text{-C}^{\text{Mes}}$), 150.0 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 139.4 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 132.9 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 131.6 ($p\text{-C}^{\text{Mes}}$), 127.5 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 126.6 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 123.8 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 66.3 ($\text{CH}_2^{\text{Et}_2\text{O}}$), 66.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 58.8 (CH_2), 45.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 31.0 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 30.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (CH^{iPr}), 27.7 (CH_3^{iPr}), 24.2 (CH_3^{iPr}), 21.0 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 20.2 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 15.7 ($\text{CH}_3^{\text{Et}_2\text{O}}$) ppm. Die Resonanz von BCO konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{BNO} [\text{M} - \text{Et}_2\text{O} - \text{Li}]^+$: $m/z = 445.3510$; gef.: 445.3508.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2379$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 426$ nm.

Darstellung von $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHEtCMesO}$ (**38**)

Eine Suspension von 20 mg (61.5 μmol , 1 Äq.) $(\text{cAAC}^{\text{Me}})\text{BHCO}$ (**23**) und 16 mg (80.0 μmol , 1.3 Äq.) Mesityllithium-Diethyletherat in 1 mL Diethylether wurde für 20 min bei RT gelagert, 20 mg (182 μmol , 3 Äq.) Ethylbromid zugegeben und für 2 d bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Durchmischen geheizt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rückstand

mit 5 mL Hexan extrahiert. Abdampfen bei RT und Waschen mit zweimal 1 mL Hexan lieferte Verbindung **38** als farblosen, kristallinen Feststoff. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 26 mg (50.3 μmol , 82%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

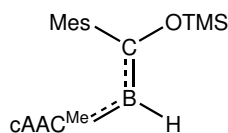
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.37$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.9$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.9$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.29 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.28 (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.8$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.54 (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.23 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH^{iPr}), 2.66 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, CH^{iPr}), 2.19 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.7$ Hz, CCH_2), 2.12 (s, 3H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.08 (br, 1H, BH), 2.05 (d, 1H, $^2J_{(\text{H,H})} = 12.7$ Hz, CCH_2), 2.00 (s, 6H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.66 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 3H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.29 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.23 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.04 (d, 3H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.5$ Hz, CH_3^{iPr}), 0.72 – 0.62 (m, 1H, BCH_2), 0.50 – 0.39 (m, 1H, BCH_2), 0.44 (s, 3H, BCH_2CH_3) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, THF- d_8): $\delta = -12.7$ (d, $^1J_{(\text{B,H})} = 84.6$ Hz) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, THF- d_8): $\delta = 238.0$ (C^{Carben}), 149.7 ($i\text{-C}^{\text{Mes}}$), 147.0 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 145.8 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 135.2 ($p\text{-C}^{\text{Mes}}$), 134.7 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 133.0 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 129.6 ($p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 128.8 ($m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 125.9 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 125.2 ($m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 79.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 54.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 52.6 (CH_2), 30.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (CH^{iPr}), 29.5 (CH^{iPr}), 28.9 (CH_3^{iPr}), 28.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (CH_3^{iPr}), 25.3 (CH_3^{iPr}), 24.4 (CH_3^{iPr}), 21.1 ($o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 20.8 ($p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 14.3 (BCH_2CH_3), 12.0 (BCH_2CH_3) ppm. Die Resonanz von BCO konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{BNO}$ $[\text{M}]^+$: $m/z = 473.3823$; gef.: 473.3823.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu} = 2295$ (BH-Streckschwingung) cm^{-1} .

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm.

Darstellung von (cAAC^{Me})BHCMesOTMS (39)



Es wurden 20 mg (61.5 μmol , 1 $\text{\AA}q.$) (cAAC^{Me})BHCO (**23**) und 16 mg (80.0 μmol , 1.3 $\text{\AA}q.$) Mesityllithium-Diethyletherat in 1 mL Diethylether suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gelagert, 60 mg (552 μmol , 9 $\text{\AA}q.$) TMSCl zugegeben und erneut für 1 h bei RT gelagert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der Rückstand mit 4 mL Hexan extrahiert. Abdampfen bei RT lieferte Verbindung **39** als orangefarbenen, kristallinen Feststoff, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: 26 mg (50.2 μmol , 82%) eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22$ (dd, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.6$ Hz, $p\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 7.16 (br d, 1H, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.14 (br d, 1H, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.5$ Hz, $m\text{-CH}^{\text{Dip}}$), 6.90 (s, 2H, $m\text{-CH}^{\text{Mes}}$), 3.50 (br, 1H, BH), 2.88 (sept, 2H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH^{iPr}), 2.60 (s, 6H, $o\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 2.20 (s, 3H, $p\text{-CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.52 (s, 2H, CH_2), 1.50 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.21 (d, 6H, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}), 1.19 (s, 6H, $\text{CC}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.3$ (br, FWHM ≈ 260 Hz) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 207.7$ (C^{Carben}), 181.5 (BCO, identifiziert mittels HMBC), 146.6 ($i\text{-C}^{\text{Dip}}$), 145.1 ($i\text{-C}^{\text{Mes}}$), 136.7 ($o\text{-C}^{\text{Mes}}$), 135.9 ($o\text{-C}^{\text{Dip}}$), 135.7

5 Experimentalteil

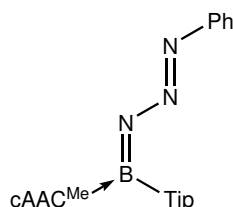
(*p*-C^{Mes}), 128.7 (*p*-CH^{Dip}), 128.5 (*m*-CH^{Mes}), 124.7 (*m*-CH^{Dip}), 70.9 (NC(CH₃)₂), 55.4 (CH₂), 48.5 (CC(CH₃)₂), 29.8 (CC(CH₃)₂), 29.3 (CH^{iPr}), 28.9 (NC(CH₃)₂), 26.3 (CH₃^{iPr}), 23.9 (CH₃^{iPr}), 21.3 (*p*-CH₃^{Mes}), 21.1 (*o*-CH₃^{Mes}), 1.9 (Si(CH₃)₃) ppm. ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 10.0 (s) ppm.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₃₃H₅₂BNOSi [M]⁺: m/z = 517.3906; gef.: 517.3904.

FT-IR (Festkörper): $\tilde{\nu}$ = 2497 (BH-Streckschwingung) cm⁻¹.

UV-Vis (THF): λ_{max} = 425 nm.

Darstellung von (cAAC^{Me})B(Tip)(N₃Ph) (42)



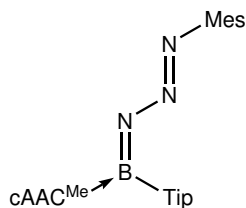
Eine Lösung von 20 mg (37.9 μmol, 1 Äq.) (cAAC^{Me})BTipCO (**41**) und 25 mg (200 μmol, 5.25 Äq.) PhN₃ in 1 mL Benzol wurde für 5 h mit einer LED (λ_{av} = 365 nm) bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten in vorangegangenen Arbeiten durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei RT erhalten werden.^[368]

Ausbeute: 17 mg (27.5 μmol, 73%) eines rotbraunen, amorphen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.40 – 7.38 (m, 2H, *o*-CH^{Ph}), 7.20 – 7.14 (m, 2H, *m*-CH^{Tip}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.07 – 7.00 (m, 8H, *m*-CH^{Dip}; *o*, *m*-CH^{Ph}), 6.79 – 6.76 (m, 1H, *p*-CH^{Dip}), 3.34 (sept, 2H, ³J_(H,H) = 6.7 Hz, CH^{iPr, Tip}), 2.86 (sept, 1H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH^{iPr, Tip}), 2.71 (sept, 2H, ³J_(H,H) = 6.6 Hz, CH^{iPr, Dip}), 1.81 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.6 Hz, CH₃^{iPr, Dip}), 1.59 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.5 Hz, CH₃^{iPr, Tip}), 1.52 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, CH₃^{iPr, Tip}), 1.35 (s, 2H, CH₂), 1.26 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, CH₃^{iPr, Tip}), 1.23 (d, 6H, ³J_(H,H) = 6.6 Hz, CH₃^{iPr, Dip}), 1.13 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 0.87 (s, 6H, NC(CH₃)₂) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 15.3 (br, FWHM ≈ 350 Hz) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 210.9 (C^{Carben}), 154.0 (*i*-C^{Ph}), 151.9 (*o*-C^{Tip}), 148.0 (*p*-C^{Tip}), 143.6 (*o*-C^{Dip}), 134.4 (*i*-C^{Dip}), 128.9 (*p*-CH^{Dip}), 128.5 (*m*-CH^{Ph}), 125.1 (*m*-CH^{Dip}), 123.6 (*p*-CH^{Ph}), 121.3 (*m*-CH^{Ph}), 120.0 (*m*-CH^{Tip}), 77.1 (NC(CH₃)₂), 51.8 (CC(CH₃)₂), 51.7 (CH₂^{cAAC^{Me}}), 36.0 (CH^{iPr, Tip}), 34.7 (CH^{iPr, Tip}), 30.0 (CH^{iPr, Dip}), 28.9 (NC(CH₃)₂, CC(CH₃)₂), 28.2 (CH₃^{iPr, Tip}), 26.9 (CH₃^{iPr, Dip}), 24.6 (CH₃^{iPr, Dip}), 24.4 (CH₃^{iPr, Tip}), 23.2 (CH₃^{iPr, Tip}) ppm. Die Resonanz für das *i*-C^{Tip}-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₄₁H₆₀BN₄ [M + H]⁺: m/z = 619.4906; gef.: 619.4903.

UV-Vis (THF): λ_{max} = 324, 448 nm.

Darstellung von (cAAC^{Me})B(Tip)(N₃Mes) (43)

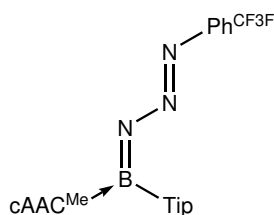
Es wurden 20 mg (37.9 μmol , 1 Äq.) (cAAC^{Me})BTipCO (**41**) und 12 mg (74.4 μmol , 2 Äq.) MesN₃ in 1 mL Benzol gelöst und für 5 h mit einer LED ($\lambda_{av} = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten in vorangegangenen Arbeiten durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei RT erhalten werden.^[368]

Ausbeute: 19 mg (28.8 μmol , 76%) eines rotbraunen, amorphen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.18$ (dd, 1H, $^3J_{(H,H)} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{(H,H)} = 7.6 \text{ Hz}$, *p*-CH^{Dip}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.17 – 7.15 (m, 2H, *m*-CH^{Tip}, überlagert mit dem Lösungsmittelsignal), 7.08 (d, 2H, $^3J_{(H,H)} = 7.6 \text{ Hz}$, *m*-CH^{Dip}), 6.70 (s, 2H, *m*-CH^{Mes}), 3.21 (sept, 2H, $^3J_{(H,H)} = 6.7 \text{ Hz}$, CH^{iPr, Tip}), 2.90 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.9 \text{ Hz}$, CH^{iPr, Tip}), 2.71 (sept, 2H, $^3J_{(H,H)} = 6.6 \text{ Hz}$, CH^{iPr, Dip}), 2.10 (s, 3H, *p*-CH₃^{Mes}), 1.77 (s, 6H, *o*-CH₃^{Mes}), 1.68 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.6 \text{ Hz}$, CH₃^{iPr, Dip}), 1.51 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.6 \text{ Hz}$, CH₃^{iPr, Tip}), 1.48 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.8 \text{ Hz}$, CH₃^{iPr, Tip}), 1.39 (s, 2H, CH₂), 1.23 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.9 \text{ Hz}$, CH₃^{iPr, Tip}), 1.23 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.7 \text{ Hz}$, CH₃^{iPr, Dip}), 1.23 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 0.89 (s, 6H, NC(CH₃)₂) ppm. ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.5$ (br, FWHM $\approx 250 \text{ Hz}$) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 210.8$ (C^{Carben}, identifiziert mittels HMBC), 151.2 (*o*-C^{Tip}), 149.6 (*i*-C^{Mes}), 147.6 (*p*-C^{Tip}), 143.5 (*o*-C^{Dip}), 134.4 (*i*-C^{Dip}), 131.9 (*o*-C^{Mes}), 130.2 (*p*-C^{Mes}), 129.0 (*m*-CH^{Mes}), 128.4 (*p*-CH^{Dip}), 124.6 (*m*-CH^{Dip}), 120.2 (*m*-CH^{Tip}), 76.7 (NC(CH₃)₂), 51.5 (CC(CH₃)₂), 51.4 (CH₂^{cAAC^{Me}}), 35.5 (CH^{iPr, Tip}), 34.6 (CH^{iPr, Tip}), 39.7 (CH^{iPr, Dip}), 28.8 (CC(CH₃)₂), 28.6 (NC(CH₃)₂), 27.3 (CH₃^{iPr, Tip}), 26.8 (CH₃^{iPr, Dip}), 24.3 (CH₃^{iPr, Tip}), 24.0 (CH₃^{iPr, Dip}), 23.6 (CH₃^{iPr, Tip}), 20.6 (*p*-CH₃^{Mes}), 17.7 (*o*-CH₃^{Mes}) ppm. Die Resonanz für das *i*-C^{Tip}-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₄₄H₆₆BN₄ [M + H]⁺: $m/z = 661.5375$; gef.: 661.5363.

UV-Vis (THF): $\lambda_{max} = 434 \text{ nm}$.

Darstellung von (cAAC^{Me})B(Tip)(N₃Ph^{CF₃F}) (44)

Eine Lösung von 20 mg (37.9 μmol , 1 Äq.) (cAAC^{Me})BTipCO (**41**) und 15 mg (73.1 μmol , 2 Äq.) Ph^{CF₃F}N₃ in 1 mL Benzol wurde für 5 h mit einer LED ($\lambda_{av} = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und der Rückstand zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten in vorangegangenen Arbeiten durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei RT erhalten werden.^[368]

Ausbeute: 18 mg (25.5 μmol , 67%) eines rotbraunen, amorphen Feststoffs.

5 Experimentalteil

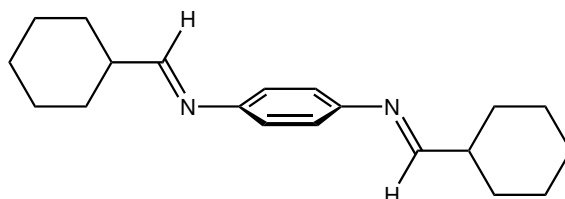
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.21$ (dd, 1H, $^3J_{(H,H)} = 9.1$ Hz, $^4J_{(H,F)} = 5.4$ Hz, *o*-CH^{C₆H₃}), 7.17 (s, 2H, *m*-CH^{Tip}), 7.08 – 7.07 (m, 2H, *m*-CH^{Dip}), 7.04 – 7.01 (m, 1H, *p*-CH^{Dip}), 6.53 (ddd, 1H, $^3J_{(H,H)} = 8.5$ Hz, $^3J_{(H,F)} = 8.5$ Hz, $^4J_{(H,H)} = 2.8$ Hz, *m*-CH^{C₆H₃}), 3.24 (sept, 2H, $^3J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, CH^{*i*Pr, Tip}), 2.85 (sept, 1H, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, CH^{*i*Pr, Tip}), 2.62 (sept, 2H, $^3J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH^{*i*Pr, Dip}), 1.77 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH₃^{*i*Pr, Dip}), 1.52 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, CH₃^{*i*Pr, Tip}), 1.49 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.8$ Hz, CH₃^{*i*Pr, Tip}), 1.32 (s, 2H, CH₂), 1.26 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, CH₃^{*i*Pr, Tip}), 1.20 (d, 6H, $^3J_{(H,H)} = 6.5$ Hz, CH₃^{*i*Pr, Dip}), 1.08 (s, 6H, CC(CH₃)₂), 0.85 (s, 6H, NC(CH₃)₂) ppm. Die Resonanz des *m*-CH^{C₆H₃}-Wasserstoffatoms ist vom Lösungsmittelsignal überlagert. **¹¹B-NMR** (160.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 13.7$ (br, FWHM ≈ 350 Hz) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 213.0$ (C^{Carben}), 158.3 (d, $^1J_{(C,F)} = 240.8$ Hz, *p*-CF^{C₆H₃}), 152.0 (*o*-C^{Tip}), 148.6 (*o*-C^{C₆H₃}), 148.5 (*p*-C^{Tip}), 143.4 (*o*-C^{Dip}), 133.8 (*i*-C^{Dip}), 129.2 (*p*-CH^{Dip}), 125.5 (*m*-CH^{Dip}), 124.6 (qd, $^1J_{(C,F)} = 273.5$ Hz, $^4J_{(C,F)} = 2.7$ Hz, CF₃), 123.6 (m, *i*-C^{C₆H₃}), 120.2 (*o*-CH^{C₆H₃}), 120.1 (*m*-CH^{Tip}), 118.7 (d, $^2J_{(C,F)} = 22.3$ Hz, *m*-C^{C₆H₃}), 112.8 (qd, $^2J_{(C,F)} = 24.3$ Hz, $^3J_{(C,F)} = 5.7$ Hz, *m*-CH^{C₆H₃}), 77.7 (NC(CH₃)₂), 51.9 (CC(CH₃)₂), 51.6 (CH₂^{cAAC^{Me}}), 36.2 (CH^{*i*Pr, Tip}), 34.8 (CH^{*i*Pr, Tip}), 30.0 (CH^{*i*Pr, Dip}), 28.9 (NC(CH₃)₂), 28.7 (CC(CH₃)₂), 28.3 (CH₃^{*i*Pr, Tip}), 26.8 (CH₃^{*i*Pr, Dip}), 24.7 (CH₃^{*i*Pr, Tip}), 24.4 (CH₃^{*i*Pr, Dip}), 22.9 (CH₃^{*i*Pr, Tip}) ppm. **¹⁹F-NMR** (470.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -59.2$ (s, CF₃), -121.7 (ddd, $^3J_{(C,F)} = 8.5$ Hz, $^3J_{(C,F)} = 8.5$ Hz, $^4J_{(C,F)} = 5.5$ Hz, CF) ppm.

LIFDI-HRMS (THF): ber. für C₄₂H₅₈BF₄N₄ [M + H]⁺: m/z = 705.4685; gef.: 705.4672.

UV-Vis (THF): $\lambda_{\max} = 338, 435$ nm.

5.5 Synthese eines neuartigen cAACs

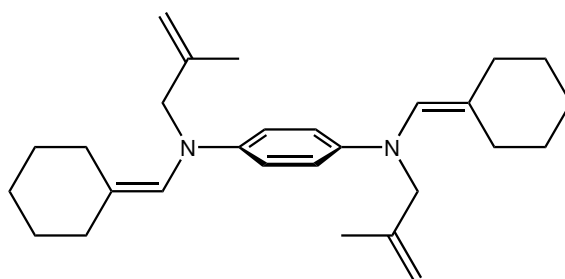
Darstellung von Ph(NCHCy)₂ (45)



5.0 g (46.2 mmol, 1 Äq.) 3, 6-Phenylendiamin und 11.4 g (102 mmol, 2.2 Äq.) Cyclohexylcarbaldehyd wurden in 200 mL Toluol gelöst, mit 500 µL Essigsäure versetzt und für 16 h in einem Wasserabscheider bei 140 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Verbindung **45** wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. (Die Reaktion erfolgte nicht unter einer Schutzgasatmosphäre)

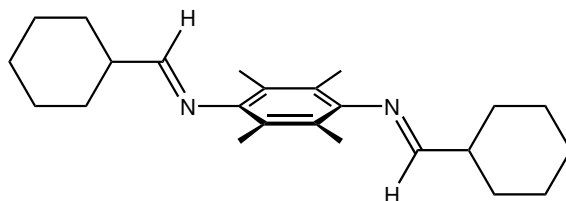
Ausbeute: 8.81 g (29.7 mmol, 64%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Darstellung von Ph(NⁱButenCHCy)₂ (47)



Es wurden 4.0 g (13.5 mmol, 1 Äq.) Ph(NCHCy)₂ (**45**) in 100 mL THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam mit einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 1.52 g (29.7 mmol, 2.2 Äq.) Lithiumdimethylamid in 60 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei -40 °C und anschließend für 16 h bei RT gerührt. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 100 mL Diethylether aufgenommen und auf -40 °C gekühlt. Daraufhin wurden 3.42 mL (3.18 g, 35.1 mmol, 2.6 Äq.) 3-Chlor-2-methylpropen bei -40 °C zugetropft, die Reaktionsmischung zunächst für 30 min bei -78 °C und dann für 16 h bei RT gerührt. Danach wurden 2 mL Methanol zugegeben, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit Pentan über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im HV entfernt und Verbindung **47** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, welcher zur Einkristallstrukturanalyse geeignet war.

Ausbeute: Da die Festkörperstruktur nicht die gewünschte Konnektivität der Atome belegte, wurde auf die Bestimmung der Ausbeute verzichtet.

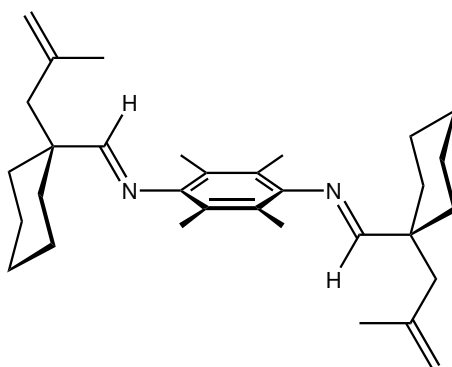
Darstellung von Dur(NCHCy)₂ (46)

10.0 g (60.8 mmol, 1 Äq.) 1,4-Diaminodurool und 15.0 g (134 mmol, 2.2 Äq.) Cyclohexylcarbaldehyd wurden in 300 mL Toluol gelöst, mit 500 µL Essigsäure versetzt und für 16 h in einem Wasserabscheider bei 140 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Verbindung **46** wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. (Die Reaktion erfolgte nicht unter einer Schutzgasatmosphäre)

Ausbeute: 20.1 g (57.1 mmol, 94%) eines farblosen kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.33 (d, 2H, ³J_(H,H) = 4.2 Hz, NCH), 2.32 – 2.25 (m, 2H, CH^{Cy}), 2.15 (s, 12H, CH₃^{Dur}), 1.94 – 1.88 (m, 4H, CH₂^{Cy}), 1.72 – 1.65 (m, 4H, CH₂^{Cy}), 1.59 – 1.54 (m, 2H, CH₂^{Cy}), 1.44 – 1.32 (m, 4H, CH₂^{Cy}), 1.27 – 1.18 (m, 4H, CH₂^{Cy}), 1.18 – 1.10 (m, 2H, CH₂^{Cy}) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 170.9 (NCH), 148.4 (*i*-C^{Dur}), 123.2 (*o*-C^{Dur}), 44.2 (CH^{Cy}), 29.8 (CH₂^{Cy}), 26.5 (CH₂^{Cy}), 25.9 (CH₂^{Cy}), 15.1 (CH₃^{Dur}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für C₂₄H₃₆N₂ [352.57 g mol⁻¹]: C 81.76, H 10.29, N 7.95; gef.: C 81.77, H 10.51, N 7.86.

Darstellung von Dur(NCHCy'Buten)₂ (48)

Es wurden 14.8 g (41.8 mmol, 1 Äq.) Dur(NCHCy)₂ (**46**) in 200 mL THF gelöst, auf -40 °C gekühlt und langsam mit 36.8 mL (92.0 mmol, 2.2 Äq.) *n*-Butyllithium als 2.5 mol L⁻¹ Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0 °C und anschließend für 1 h bei RT gerührt. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt, der Rückstand in 300 mL Diethylether aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 10.6 mL (9.87 g, 109 mmol,

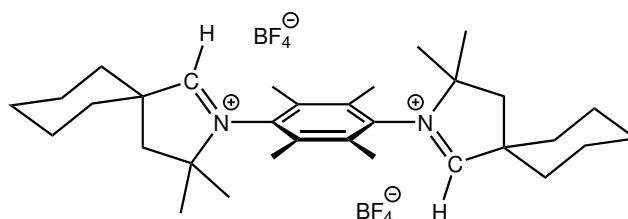
2.6 Äq.) 3-Chlor-2-methylpropen bei 0 °C zugetropft, die Reaktionsmischung zunächst für 20 min bei 0 °C und dann für 2 h bei RT gerührt. Danach wurden 2 mL Methanol zugegeben, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit Pentan über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im HV entfernt und Verbindung **48** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 18.4 g (39.9 mmol, 96%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.37$ (s, 2H, NCH), 4.91 – 4.90 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 4.78 – 4.77 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 2.22 (s, 4H, $\text{C}-\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 2.17 (s, 12H, CH_3^{Dur}), 2.07 – 2.02 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.72 – 1.64 (m, 10H, $\text{CH}_2^{\text{Cy}}, \text{CH}_3^{\text{iButen}}$), 1.61 – 1.53 (m, 6H, CH_2^{Cy}), 1.49 – 1.44 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.33 – 1.25 (m, 2H, CH_2^{Cy}) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 173.7$ (NCH), 148.3 ($i\text{-C}^{\text{Dur}}$), 142.3 ($\text{C}=\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 123.5 ($o\text{-C}^{\text{Dur}}$), 115.4 ($\text{C}=\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 48.1 ($\text{C}-\text{CH}_2^{\text{iButen}}$), 44.4 (CH^{Cy}), 34.0 (CH_2^{Cy}), 26.4 (CH_2^{Cy}), 25.5 ($\text{CH}_3^{\text{iButen}}$), 23.1 (CH_2^{Cy}), 15.7 (CH_3^{Dur}) ppm.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_2$ [460.75 g mol $^{-1}$]: C 83.42, H 10.50, N 6.08; gef.: C 83.45, H 10.56, N 5.94.

Darstellung von $\text{Bi}(\text{cAAC})\cdot(\text{H}[\text{BF}_4])_2$ (**49**)



18.4 g (39.9 mmol, 1 Äq.) $\text{Dur}(\text{NCHCy}^{\text{iButen}})_2$ (**48**) in 100 mL CHCl_3 wurden mit 49.3 mL (168 mmol, 4.2 Äq.) einer 3.4 mol L $^{-1}$ etherischen HCl versetzt und für 2 d in einem dickwandigen Reaktionsgefäß bei 70 °C gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand dreimal mit 150 mL Hexan gewaschen. Anschließend wurde der gewaschene Feststoff in 300 mL Acetonitril aufgenommen und 9.19 g (83.8 mmol, 2.1 Äq.) NaBF_4 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 d bei RT gerührt, das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan über Celite extrahiert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV wurde aus Methanol umkristallisiert, die Mutterlauge erneut zur Trockene eingengt und aus Ethanol und *Isopropanol* umkristallisiert.

Ausbeute: 12.1 g (18.9 mmol, 47% über zwei Stufen) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Molekül **49** liegt in zwei Isomeren (Verhältnis etwa 2 : 1) vor, weshalb die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten in zwei Blöcke unterteilt und die Resonanzen des äquivalenten Stereoisomers entsprechend gekennzeichnet sind (*):

5 Experimentalteil

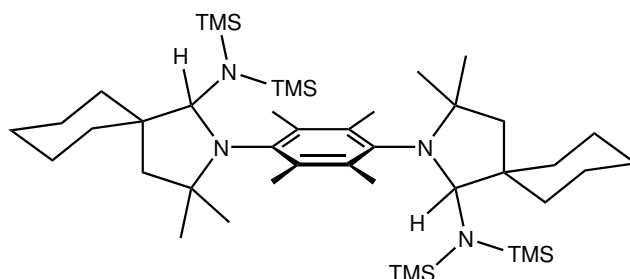
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.48$ (s, 2H, N=CH), 2.44 (s, 4H, NCCH_2), 2.16 (s, 12H, CH_3^{Dur}), 2.00 – 1.93 (m, 8H, CH_2^{Cy}), 1.77 – 1.73 (m, 4H, CH_2^{Cy}), 1.68 – 1.60 (m, 2H, CH_2^{Cy}), 1.54 – 1.48 (m, 6H, CH_2^{Cy}), 1.46 (s, 12H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 192.1$ (N=CH), 134.0 ($i\text{-C}^{\text{Dur}}$), 132.4 ($o\text{-C}^{\text{Dur}}$), 84.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 52.8 (CC^{Cy}), 44.1 (NCC_2), 33.6 (CH_2^{Cy}), 27.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 24.3 (CH_2^{Cy}) beide Isomere, 21.0 (CH_2^{Cy}), 17.4 (CH_3^{Dur}) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.54$ (s, 2H, N=CH)*, 2.46 (s, 4H, NCCH_2)*, 2.19 (s, 12H, CH_3^{Dur})*, 1.93 – 1.89 (m, 8H, CH_2^{Cy})*, 1.80 – 1.77 (m, 4H, CH_2^{Cy})*, 1.68 – 1.60 (m, 2H, CH_2^{Cy})*, 1.48 – 1.35 (m, 6H, CH_2^{Cy})*, 1.48 (s, 12H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)* ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 192.6$ (N=CH)*, 134.4 ($i\text{-C}^{\text{Dur}}$)*, 132.9 ($o\text{-C}^{\text{Dur}}$)*, 85.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)*, 52.7 (CC^{Cy})*, 44.5 (NCCH_2)*, 33.4 (CH_2^{Cy})*, 27.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$)*, 24.3 (CH_2^{Cy}) beide Isomere, 21.1 (CH_2^{Cy})*, 18.1 (CH_3^{Dur})* ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -1.3$ (s, BF_4) ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.6 MHz, DMSO-d_6): $\delta = -148.3$ (q, $^1J_{(\text{B},\text{F})} = 1.1$ Hz, $^{11}\text{BF}_4$), -148.2 (s, $^{10}\text{BF}_4$) ppm.

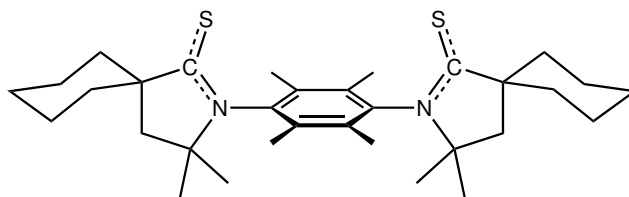
Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2\text{F}_8$ [636.37 g mol $^{-1}$]: C 60.40, H 7.92, N 4.40; gef.: C 60.02, H 7.86, N 4.37.

Darstellung von $\text{Bi}(\text{cAACH})(\text{HMDS})_2$ (**51**)



Eine Suspension von 40 mg (62.8 μmol , 1 \AA q.) BiAACHBF_4 (**49**) und 24 mg (129 μmol , 2.05 \AA q.) NaHMDS in 1 mL Benzol wurde für 1 h bei RT gelagert und anschließend filtriert. Abdampfen des Lösungsmittels bei RT lieferte geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse von **51**.

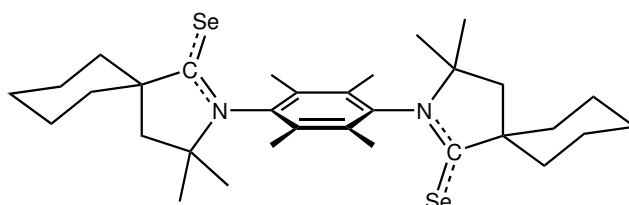
Ausbeute: Wenige Milligramm eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Darstellung von Bi(cAAC)S₂ (52)

Es wurden 500 mg (786 μmol , 1 Äq.) BicAACHBF₄ (**49**), 295 mg (1.61 mmol, 2.1 Äq.) NaHMDS und 76 mg (2.36 mmol, 3 Äq.) elementarer Schwefel bei -78°C mit 10 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78°C und anschließend für 2 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand mit *Isopropanol* extrahiert. Geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer *Isopropanollösung* bei RT erhalten werden.

Ausbeute: Wenige Milligramm eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Elementaranalyse: ber. für C₃₂H₄₈N₂S₂ [524.87 g mol⁻¹]: C 73.23, H 9.22, N 5.34, S 12.22; gef.: C 73.17, H 9.31, N 5.37, S 12.16.

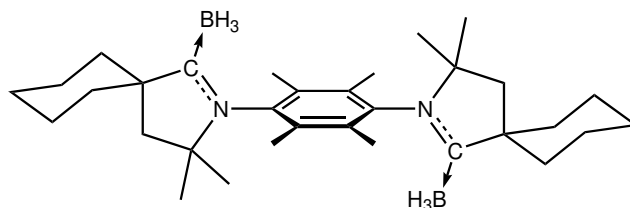
Darstellung von Bi(cAAC)Se₂ (53)

200 mg (314 μmol , 1 Äq.) BicAACHBF₄ (**49**), 118 mg (644 μmol , 2.05 Äq.) NaHMDS und 99 mg (1.26 mmol, 4 Äq.) rotes Selen wurden bei -78°C mit 10 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei -78°C und anschließend für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL Dichlormethan versetzt und über Kieselgel filtriert. Nach entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Filtrat und umkristallisieren aus Benzol konnte Verbindung **53** als gelber kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 133 mg (215 μmol , 68%) eines gelben, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.58 – 2.51 (m, 4H, CH₂^{Cy}), 2.04 (s, 12H, CH₃^{Dur}), 1.75 (s, 4H, NCCH₂), 1.63 – 1.54 (m, 10H, CH₂^{Cy}), 1.27 – 1.14 (m, 6H, CH₂^{Cy}), 0.94 (s, 12H, NC(CH₃)₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 217.7 (C=Se), 137.7 (*i*-C^{Dur}), 133.9 (*o*-C^{Dur}), 73.5 (NC(CH₃)₂), 58.1 (CC^{Cy}), 46.4 (NCC₂), 39.2 (CH₂^{Cy}), 28.7 (NC(CH₃)₂), 25.6 (CH₂^{Cy}), 22.8 (CH₂^{Cy}), 18.7 (CH₃^{Dur}) ppm. **⁷⁷Se-NMR** (95.4 MHz, C₆D₆): δ = 474.3 (s) ppm.

Darstellung von Bi(cAAC)(BH₃)₂ (54)



Es wurden 120 mg (189 μmol , 1 Äq.) BicAACHBF₄ (**49**) und 71 mg (387 μmol , 2.05 Äq.) NaHMDS bei -100°C mit einer -100°C kalten Lösung von 43 mg (567 μmol , 3 Äq.) BH₃-SMe₂ in 10 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei -78°C und anschließend für 16 h bei RT gerührt, alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und der Rückstand zweimal mit je 3 mL Pentan gewaschen, sowie anschließend mit 4 mL Toluol extrahiert. Geeignete farblose Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse konnten durch Abdampfen einer Toluollösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: Die Isolierung einer analysenreinen Verbindung gelang nicht, weshalb lediglich die ¹¹B-NMR-Verschiebung angegeben wird.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Toluol): $\delta = -29.5$ (q, $^1J_{(\text{B,H})} = 86.0$ Hz) ppm.

6 Anhang zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Tabelle 6.1: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **2**, **6** und **8**.

Parameter	2	6	8 (nur Konn.)
CCDC-Nummer	-	-	2107105
Empirische Formel	C ₄₆ H ₇₂ B ₂ N ₂	C ₄₀ H ₆₆ B ₂ N ₂ O	C ₅₄ H ₉₄ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₃
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	674.67	612.56	854.81
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	13.869(6)	10.521(4)	11.834(8)
b [Å]	17.417(7)	21.550(10)	13.939(10)
c [Å]	18.135(8)	16.806(5)	16.958(9)
α [°]	91.464(10)	90	94.29(3)
β [°]	106.160(9)	96.417(18)	95.025(17)
γ [°]	96.449(10)	90	103.81(2)
Volumen [Å ³]	4173(3)	3786(3)	2693(3)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.074	1.075	1.054
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.060	0.062	0.062
$F(000)$	1488	1352	944
Beugungsbereich	2.354 bis 26.022°	1.543 bis 26.370°	2.262 bis 20.807°
Gemessene Reflexe	113843	63945	4257
Unabhängige Reflexe	16412	7737	3036
Maximale / Minimale Transmission	0.3947 / 0.4296	0.6631 / 0.7457	0.5095 / 0.6030
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least -squares on F^2	Full-matrix least -squares on F^2	Full-matrix least -squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	16412 / 941 / 0	7737 / 434 / 0	3036 / 560 / 0
Goodness-of-Fit (GoF) von F^2	1.017	1.038	1.026
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0456 ωR^2 = 0.0957	R ₁ = 0.0480 ωR^2 = 0.1178	R ₁ = 0.0807 ωR^2 = 0.1789
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0732 ωR^2 = 0.1111	R ₁ = 0.0592 ωR^2 = 0.1258	R ₁ = 0.1455 ωR^2 = 0.2097
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.242 / -0.218	0.434 / -0.187	0.248 / -0.182

Tabelle 6.2: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **9a**, **9b** und **10**.

Parameter	9a (nur Konn.)	9b (nur Konn.)	10
CCDC-Nummer	2107109	2107110	-
Empirische Formel	C ₅₂ H ₉₀ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₂	C ₅₀ H ₈₆ B ₂ N ₂ Na ₂ O ₂	C ₂₈ H ₄₂ BN ₃
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	810.75	814.80	431.45
Temperatur [K]	99.9(7)	99.98(19)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	18.5839(4)	13.3778(4)	10.7235(9)
b [Å]	13.6864(3)	16.1701(5)	18.3591(11)
c [Å]	20.4207(3)	12.7710(4)	13.2404(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	112.491(3)	101.472(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	5193.94(18)	2552.50(13)	2554.6(3)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.037	1.060	1.122
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.445	0.616	0.065
<i>F</i> (000)	1792	896	944
Beugungsbereich	4.330 bis 77.228°	2.7326 bis 77.1142°	1.922 bis 27.103°
Gemessene Reflexe	19786	20466	48214
Unabhängige Reflexe	5274	5141	5631
Maximale / Minimale Transmission	0.41506 / 1.00000	0.84462 / 1.00000	0.7014 / 0.7420
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5274 / 467 / 768	5141 / 305 / 6	5631 / 299 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.187	1.120	1.028
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0855 ωR ² = 0.1800	R ₁ = 0.0744 ωR ² = 0.1672	R ₁ = 0.0582 ωR ² = 0.1297
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0959 ωR ² = 0.1853	R ₁ = 0.0921 ωR ² = 0.1769	R ₁ = 0.0972 ωR ² = 0.1534
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.357 / -0.343	0.476 / -0.381	0.322 / -0.227

Tabelle 6.3: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **11**, **12** und **13**.

Parameter	11	12	13
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₉ BF ₃ N ₂	C ₅₅ H ₆₇ B ₂ F ₁₀ N ₄	C ₆₂ H ₈₈ B ₂ N ₄ O ₄
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	495.44	995.74	974.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	99.99(10)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	14.712(5)	44.232(19)	13.48970(10)
b [Å]	13.415(4)	10.454(5)	10.65510(10)
c [Å]	15.444(5)	22.248(9)	19.4130(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	116.372(12)	91.899(7)	97.9190(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	2730.7(15)	10282(8)	2763.70(4)
Z	4	8	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.205	1.287	1.172
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.083	0.100	0.552
<i>F</i> (000)	1060	4200	1060
Beugungsbereich	2.166 bis 26.021°	0.921 bis 26.022°	3.760 bis 75.218°
Gemessene Reflexe	27605	62791	47306
Unabhängige Reflexe	5381	10135	5673
Maximale / Minimale Transmission	0.3238 / 0.3556	0.5747 / 0.7142	0.74936 / 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5381 / 370 / 198	10135 / 671 / 36	5673 / 335 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.044	1.015	1.049
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0466 ω R ² = 0.1048	R ₁ = 0.0481 ω R ² = 0.1097	R ₁ = 0.0393 ω R ² = 0.0956
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0623 ω R ² = 0.1161	R ₁ = 0.0748 ω R ² = 0.1248	R ₁ = 0.0471 ω R ² = 0.0994
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.494 / -0.292	0.423 / -0.351	0.216 / -0.219

Tabelle 6.4: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **14**, **15** und **16**.

Parameter	14	15	16
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₀ H ₇₆ B ₂ F ₈ N ₄	C ₃₂ H ₃₈ BCl ₄ N ₅	C ₃₄ H ₄₂ BBr ₄ N ₅
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1026.86	645.28	851.17
Temperatur [K]	99.9(3)	99.9(4)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> – 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.8537(3)	12.7266(2)	30.237(12)
b [Å]	11.5122(4)	15.1141(2)	15.377(4)
c [Å]	12.7717(3)	17.4798(3)	17.466(7)
α [°]	100.718(2)	90	90
β [°]	104.104(2)	99.0056(14)	119.393(10)
γ [°]	114.753(3)	90	90
Volumen [Å ³]	1328.25(7)	3320.80(9)	7075(4)
Z	1	4	8
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.284	1.291	1.598
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.766	3.457	4.582
<i>F</i> (000)	546	1352	3408
Beugungsbereich	3.7761 bis 77.2778°	2.5593 bis 77.2423°	2.271 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	16540	24007	41579
Unabhängige Reflexe	5350	6763	6951
Maximale / Minimale Transmission	0.75631 / 1.00000	0.68972 / 1.00000	0.5369 / 0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5350 / 342 / 0	6763 / 387 / 0	6951 / 407 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.062	1.045	1.066
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0459 ω R ² = 0.1185	R ₁ = 0.0335 ω R ² = 0.0831	R ₁ = 0.0400 ω R ² = 0.0895
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0515 ω R ² = 0.1227	R ₁ = 0.0394 ω R ² = 0.0865	R ₁ = 0.0553 ω R ² = 0.0945
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.669 / -0.267	0.724 / -0.282	1.098 / -0.597

Tabelle 6.5: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **17**, **18** und **19**.

Parameter	17	18 (nur Konn.)	19
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₈ H ₅₄ BN ₅	C ₃₂ H ₄₉ BN ₂	C ₃₈ H ₄₅ BN ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	591.67	472.54	540.57
Temperatur [K]	99.99(11)	100(2)	100.00(10)
Strahlung, λ [Å]	CuK _α 1.54184	MoK _α 0.71073	CuK _α 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	15.4792(4)	15.258(10)	15.53130(10)
b [Å]	16.4231(3)	10.661(5)	12.44640(10)
c [Å]	16.4720(3)	18.495(8)	17.36000(10)
α [°]	63.804(2)	90	90
β [°]	72.663(2)	103.548(16)	109.9880(10)
γ [°]	72.316(2)	90	90
Volumen [Å ³]	3513.41(15)	2925(3)	3153.70(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.119	1.073	1.139
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.496	0.061	0.486
F(000)	1288	1040	1168
Beugungsbereich	3.046 bis 75.210°	2.221 bis 26.016°	3.301 bis 75.188°
Gemessene Reflexe	66294	86116	53825
Unabhängige Reflexe	13957	5749	6396
Maximale / Minimale Transmission	0.72272 / 1.00000	0.6643 / 0.7454	0.77157 / 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	13957 / 822 / 0	5749 / 415 / 183	6396 / 378 / 9
GoF von F ²	1.119	1.069	1.031
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0702 ωR ² = 0.2080	R ₁ = 0.0745 ωR ² = 0.1639	R ₁ = 0.0397 ωR ² = 0.1024
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0881 ωR ² = 0.2218	R ₁ = 0.1184 ωR ² = 0.1845	R ₁ = 0.0455 ωR ² = 0.1062
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.399 / -0.352	0.716 / -0.224	0.360 / -0.201

Tabelle 6.6: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **20**, **21** und **22**.

Parameter	20	21	22
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₄ H ₅₇ BN ₂	C ₅₈ H ₈₆ B ₂ N ₆	C ₄₃ H ₇₃ B ₂ N ₃ Si
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	634.72	888.94	681.75
Temperatur [K]	100.0(3)	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	18.7929(2)	16.8527(2)	9.367(3)
b [Å]	11.32597(17)	16.9817(2)	10.619(3)
c [Å]	18.0786(3)	19.0803(2)	22.935(8)
α [°]	90	90	88.924(10)
β [°]	99.0662(13)	92.2760(10)	88.080(11)
γ [°]	90	90	66.682(8)
Volumen [Å ³]	3799.91(9)	5456.23(11)	2093.7(12)
Z	4	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.092	1.082	1.081
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.460	0.469	0.088
<i>F</i> (000)	1360	1944	752
Beugungsbereich	2.4749 bis 77.3079°	2.624 bis 77.532°	2.265 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	14532	40465	35058
Unabhängige Reflexe	4986	11178	8238
Maximale / Minimale Transmission	0.86017 / 1.00000	0.69275 / 1.00000	0.7021 / 0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4986 / 428 / 2	11178 / 824 / 1014	8238 / 461 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.055	1.090	1.046
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0340 ω R ² = 0.0910	R ₁ = 0.0623 ω R ² = 0.1557	R ₁ = 0.0563 ω R ² = 0.1092
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0347 ω R ² = 0.0916	R ₁ = 0.0745 ω R ² = 0.1629	R ₁ = 0.0966 ω R ² = 0.1299
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.301 / -0.179	0.485 / -0.214	0.330 / -0.356

Tabelle 6.7: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **23**, **24** und **25**.

Parameter	23	24	25
CCDC-Nummer	2141608	2141609	-
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₂ BNO	C ₆₀ H ₉₆ B ₃ N ₃ O ₃	C ₄₇ H ₇₂ B ₂ N ₄ O ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	325.28	939.83	746.70
Temperatur [K]	103(2)	100(2)	99.99(16)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	8.852(5)	9.456(7)	9.76780(14)
b [Å]	21.764(9)	13.104(8)	17.9561(3)
c [Å]	10.450(4)	24.901(16)	26.3449(3)
α [°]	90	92.30(3)	90
β [°]	94.39(4)	97.46(2)	90
γ [°]	90	105.78(4)	90
Volumen [Å ³]	2007.3(17)	2935(3)	4620.68(11)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.076	1.063	1.073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.064	0.063	0.488
<i>F</i> (000)	712	1032	1632
Beugungsbereich	1.871 bis 26.371°	1.620 bis 26.021°	2.4605 bis 77.3164°
Gemessene Reflexe	18018	46670	20393
Unabhängige Reflexe	4100	11577	8671
Maximale / Minimale Transmission	0.6672 / 0.7457	0.5849 / 0.7455	0.75496 / 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	4100 / 229 / 0	11577 / 656 / 0	8671 / 518 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.027	0.966	1.021
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0426 ω R ² = 0.1070	R ₁ = 0.0741 ω R ² = 0.1788	R ₁ = 0.0365 ω R ² = 0.0854
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0533 ω R ² = 0.1131	R ₁ = 0.1445 ω R ² = 0.2138	R ₁ = 0.0412 ω R ² = 0.0876
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.286 / -0.170	0.447 / -0.451	0.173 / -0.200

Tabelle 6.8: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **26**, **27** und **28**.

Parameter	26	27	28
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₇ H ₇₂ B ₂ N ₄ O ₂	C ₃₂ H ₅₂ BN ₃ O	C ₄₄ H ₆₆ BN ₂ O
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	746.70	505.57	649.79
Temperatur [K]	100.00(10)	100.00(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	Cu _{Kα} 1.54184	Cu _{Kα} 1.54184	Mo _{Kα} 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	33.2929(7)	10.68780(10)	9.159(4)
b [Å]	10.7967(2)	16.62870(10)	12.446(5)
c [Å]	51.2090(8)	17.22730(10)	17.959(7)
α [°]	90	90	83.995(10)
β [°]	98.656(2)	90	76.549(9)
γ [°]	90	90	83.822(9)
Volumen [Å ³]	18197.6(6)	3061.71(4)	1972.8(13)
Z	16	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.090	1.097	1.094
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.497	0.493	0.063
F(000)	6528	1112	714
Beugungsbereich	2.685 bis 68.247°	3.694 bis 80.138°	2.331 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	340032	119096	43771
Unabhängige Reflexe	16631	6652	7767
Maximale / Minimale Transmission	0.76536 / 1.00000	0.45241 / 1.00000	0.4006 / 0.4595
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	16631 / 1194 / 1007	6652 / 350 / 1	7767 / 459 / 2
GoF von F ²	1.020	1.061	1.051
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0662 ω R ² = 0.1545	R ₁ = 0.0303 ω R ² = 0.0778	R ₁ = 0.0539 ω R ² = 0.1203
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.1262 ω R ² = 0.1846	R ₁ = 0.0310 ω R ² = 0.0783	R ₁ = 0.0790 ω R ² = 0.1371
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.257 / -0.284	0.195 / -0.195	0.471 / -0.411

Tabelle 6.9: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **29**, **30** und **31**.

Parameter	29	30	31
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	$C_{60}H_{106}B_2Li_2N_2O_4$	$C_{28}H_{51}BLiNOSi_2$	$C_{54}H_{94}B_2N_2OSi_2$
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	954.96	491.62	865.11
Temperatur [K]	100(2)	100.01(10)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.253(4)	15.4764(2)	7.617(5)
b [Å]	12.525(5)	9.32920(10)	14.958(12)
c [Å]	16.525(8)	21.7553(3)	25.228(19)
α [°]	105.82(3)	90	90
β [°]	100.05(2)	99.3050(10)	96.516(9)
γ [°]	105.13(3)	90	90
Volumen [Å ³]	1715.4(13)	3153.83(7)	2856(4)
Z	1	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	0.924	1.035	1.006
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.055	1.143	0.097
$F(000)$	528	1080	956
Beugungsbereich	2.364 bis 26.022°	3.230 bis 77.595°	2.691 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	26851	22851	27491
Unabhängige Reflexe	6754	6511	5633
Maximale / Minimale Transmission	0.4241 / 0.4727	0.63013 / 1.00000	0.5670 / 0.6471
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	6754 / 333 / 0	6511 / 325 / 0	5633 / 321 / 45
GoF von F^2	1.031	1.056	1.053
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0458$ $\omega R^2 = 0.1239$	$R_1 = 0.0390$ $\omega R^2 = 0.1021$	$R_1 = 0.0643$ $\omega R^2 = 0.1390$
R-Werte (gesamter Datensatz)	$R_1 = 0.0608$ $\omega R^2 = 0.1336$	$R_1 = 0.0432$ $\omega R^2 = 0.1053$	$R_1 = 0.1350$ $\omega R^2 = 0.1738$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.284 / -0.208	0.296 / -0.463	0.278 / -0.311

Tabelle 6.10: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **32**, **33** und **34b**.

Parameter	32	33	34b
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₀ H ₅₀ BLiN ₂ O	C ₂₆ H ₄₁ BLiN ₂ O	C ₂₇ H ₅₀ BN ₃ Na ₂ Si ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	472.47	415.36	529.67
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100.0(4)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	CuK _α 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> – 1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	10.140(3)	9.329(4)	9.7741(2)
b [Å]	11.119(3)	11.195(5)	13.7600(2)
c [Å]	13.391(5)	23.753(9)	13.7850(3)
α [°]	89.377(10)	90	115.363(2)
β [°]	88.397(14)	94.905(16)	102.970(2)
γ [°]	74.703(13)	90	94.2964(16)
Volumen [Å ³]	1455.6(8)	2471.5(19)	1601.43(6)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.078	1.116	1.098
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.066	1.400
<i>F</i> (000)	520	908	576
Beugungsbereich	2.421 bis 26.020°	2.505 bis 26.020°	3.6239 bis 77.4190°
Gemessene Reflexe	26237	40973	19732
Unabhängige Reflexe	5731	4864	6511
Maximale / Minimale Transmission	0.3324 / 0.4302	0.3955 / 0.4302	0.85929 / 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5731 / 332 / 0	4864 / 294 / 0	6511 / 378 / 426
GoF von <i>F</i> ²	1.047	1.054	1.061
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0482 ωR ² = 0.0992	R ₁ = 0.0457 ωR ² = 0.0968	R ₁ = 0.0381 ωR ² = 0.1014
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0661 ωR ² = 0.1071	R ₁ = 0.0687 ωR ² = 0.1120	R ₁ = 0.0435 ωR ² = 0.1054
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.238 / –0.216	0.220 / –0.209	0.414 / –0.205

Tabelle 6.11: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **35**, **36** und **37**.

Parameter	35	36	37
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₇ BLiNO ₂	C ₆₈ H ₁₀₆ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₄	C ₈₀ H ₁₃₀ B ₂ Li ₂ N ₂ O ₄
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	483.44	1051.04	1219.35
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	CuK α 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.373(6)	26.796(9)	13.13390(10)
b [Å]	9.836(6)	11.297(4)	16.4514(2)
c [Å]	16.074(10)	23.282(9)	19.8852(3)
α [°]	88.812(11)	90	69.9060(10)
β [°]	80.394(16)	110.757(9)	78.2080(10)
γ [°]	84.202(14)	90	74.5310(10)
Volumen [Å ³]	1453.6(16)	6590(4)	3858.63(9)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.105	1.059	1.049
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.066	0.063	0.463
F(000)	528	2304	1344
Beugungsbereich	1.285 bis 26.022°	2.385 bis 26.022°	2.384 bis 77.451°
Gemessene Reflexe	29143	59048	80585
Unabhängige Reflexe	5721	12894	16206
Maximale / Minimale Transmission	0.4395 / 0.5054	0.3299 / 0.4034	0.69402 / 1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	5721 / 339 / 0	12894 / 729 / 0	16206 / 938 / 307
GoF von F ²	1.031	1.161	1.040
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0529 ωR^2 = 0.1268	R ₁ = 0.1078 ωR^2 = 0.2506	R ₁ = 0.0518 ωR^2 = 0.1341
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0661 ωR^2 = 0.1426	R ₁ = 0.1234 ωR^2 = 0.2589	R ₁ = 0.0573 ωR^2 = 0.1382
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.396 / -0.267	0.610 / -0.349	0.571 / -0.297

Tabelle 6.12: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **38**, **39** und **47**.

Parameter	38	39	47 (nur Konn.)
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₆₄ H ₉₆ B ₂ BrLiN ₂ O ₂	C ₃₃ H ₅₂ BNOSi	C ₂₈ H ₄₄ N ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1033.89	517.65	408.67
Temperatur [K]	100.00(11)	99.99(11)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	CuK _α 1.54184	CuK _α 1.54184	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> – 1
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	21.4173(2)	9.71180(10)	5.3679(13)
b [Å]	11.13520(10)	10.72470(10)	9.879(3)
c [Å]	25.6693(3)	15.7628(2)	12.119(4)
α [°]	90	83.070(10)	112.195(8)
β [°]	102.6530(10)	88.1620(10)	94.886(11)
γ [°]	90	86.8520(10)	99.217(13)
Volumen [Å ³]	5973.07(11)	1628.88(3)	579.8(3)
Z	4	2	1
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.150	1.055	1.170
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.250	0.797	0.067
<i>F</i> (000)	2232	568	226
Beugungsbereich	3.529 bis 75.497°	2.821 bis 74.525°	1.838 bis 18.821°
Gemessene Reflexe	45056	64587	1480
Unabhängige Reflexe	6044	6478	798
Maximale / Minimale Transmission	0.79112 / 1.00000	0.79178 / 1.00000	- / -
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	6044 / 342 / 0	6478 / 398 / 264	798 / 62 / 0
GoF von <i>F</i> ²	1.068	1.083	4.299
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0385 ωR ² = 0.0956	R ₁ = 0.0476 ωR ² = 0.1281	R ₁ = 0.1430 ωR ² = 0.4499
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0485 ωR ² = 0.1003	R ₁ = 0.0554 ωR ² = 0.1328	R ₁ = 0.1486 ωR ² = 0.4568
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.440 / –0.577	0.408 / –0.495	0.604 / –0.694

Tabelle 6.13: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **48**, **49** und **51**.

Parameter	48	49	51
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₈ N ₂	C ₃₂ H ₅₀ B ₂ F ₈ N ₂	C ₂₂ H ₄₃ N ₂ Si ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	636.36	517.65	391.76
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	9.767(6)	11.039(6)	9.110(2)
b [Å]	12.003(8)	15.410(5)	10.853(5)
c [Å]	13.222(8)	19.720(11)	14.428(6)
α [°]	75.72(3)	90	82.56(3)
β [°]	76.149(11)	92.109(11)	78.04(2)
γ [°]	69.46(2)	90	67.569(17)
Volumen [Å ³]	1386.7(16)	3352(3)	1288.0(9)
Z	2	2	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.103	1.261	1.010
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.063	0.103	0.146
$F(000)$	508	1352	434
Beugungsbereich	1.612 bis 26.019°	2.270 bis 26.019°	1.446 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	18686	34421	10461
Unabhängige Reflexe	5465	3311	5075
Maximale / Minimale Transmission	0.1394 / 0.2612	0.6782 / 0.7456	0.2874 / 0.3774
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	5465 / 335 / 84	3311 / 203 / 0	5075 / 245 / 0
GoF von F^2	1.023	1.025	1.036
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0524 ωR^2 = 0.1262	R ₁ = 0.0489 ωR^2 = 0.1065	R ₁ = 0.0504 ωR^2 = 0.1231
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0824 ωR^2 = 0.1436	R ₁ = 0.0766 ωR^2 = 0.1224	R ₁ = 0.0826 ωR^2 = 0.1340
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.224 / -0.232	0.519 / -0.382	0.417 / -0.267

Tabelle 6.14: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 52, 53 und 54.

Parameter	52	53	54
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₄ H ₆₀ N ₂ S ₂	C ₁₉ H ₂₇ NSe	C ₃₂ H ₅₄ B ₂ N ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	681.06	348.37	488.39
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	C2/c
Parameter der Einheitszelle			
a [Å]	25.016(4)	9.134(6)	21.650(6)
b [Å]	11.869(2)	18.741(16)	12.048(5)
c [Å]	16.859(3)	10.608(6)	14.808(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	129.016(7)	106.901(17)	128.854(11)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3889.1(12)	1737(2)	3007.9(18)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.163	1.332	1.078
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.169	2.156	0.060
F(000)	1480	728	1080
Beugungsbereich	2.010 bis 26.018°	2.173 26.022°	2.416 bis 26.021°
Gemessene Reflexe	3826	16520	22941
Unabhängige Reflexe	3826	3429	2960
Maximale / Minimale Transmission	0.395994 / 0.430167	0.1824 / 0.2612	0.5149 / 0.5628
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²	Full-matrix least -squares on F ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	3826 / 221 / 0	3429 / 194 / 0	2960 / 179 / 0
GoF von F ²	1.042	1.070	1.046
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0345 ωR^2 = 0.0760	R ₁ = 0.0463 ωR^2 = 0.1199	R ₁ = 0.0479 ωR^2 = 0.0982
R-Werte (gesamter Datensatz)	R ₁ = 0.0439 ωR^2 = 0.0796	R ₁ = 0.0533 ωR^2 = 0.1237	R ₁ = 0.0753 ωR^2 = 0.1151
Maximale / Minimale Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.309 / -0.197	1.771 / -0.827	0.204 / -0.221

7 Literaturverzeichnis

- [1] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.
- [2] G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
- [3] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048.
- [4] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [5] B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [6] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [7] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [8] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [9] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. A.03*, **2016**.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W.

- Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. B.01*, **2016**.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. C.01*, **2019**.
- [13] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [14] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [15] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [16] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [17] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
- [18] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 477–483.
- [19] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628–646.
- [20] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [21] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610–627.
- [22] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *Dalton Trans.* **2001**, 2095–2108.
- [23] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.
- [24] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [25] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, **2006**, S. 338.
- [26] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 10. Aufl., De Gruyter, **2010**, S. 86–92.
- [27] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., De Gruyter, **2008**, S. 96.
- [28] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 244–245.
- [29] G. Herzberg, J. Shoosmith, *Nature* **1959**, *183*, 1801–1802.
- [30] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, **2006**, S. 341.
- [31] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [32] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 641–641.

- [33] T. J. Lee, A. Bunge, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 137–142.
- [34] G. Xu, T.-M. Chang, J. Zhou, M. L. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7150–7151.
- [35] J. E. Gano, R. H. Wettach, M. S. Platz, V. Senthilnathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2326–2327.
- [36] D. R. Myers, V. Senthilnathan, M. S. Platz, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4232–4233.
- [37] W. Von Doering, L. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4947–4950.
- [38] E. Buchner, T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2377–2379.
- [39] H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 501–509.
- [40] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162–6165.
- [41] R. W. Brandon, G. L. Closs, C. A. Hutchison Jr, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1878–1879.
- [42] A. Trozzolo, R. Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4990–4991.
- [43] E. Wasserman, A. M. Trozzolo, W. A. Yager, R. W. Murray, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2408–2410.
- [44] A. Trozzolo, E. Wasserman, W. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 129–130.
- [45] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494–494.
- [46] M. K. Denk, K. Hatano, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2057–2060.
- [47] Y. Liu, P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626–10627.
- [48] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [49] E. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645–645.
- [50] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., **2014**, S. 816.
- [51] J. Dewar, *Bull. Soc. chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.
- [52] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [53] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.
- [54] J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7005–7008.
- [55] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [56] O. Mills, A. Redhouse, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 642–647.
- [57] E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 353–372.
- [58] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6577–6578.
- [59] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–180.
- [60] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.

- [61] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [62] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362–3375.
- [63] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 886.
- [64] U. S. D. Paul, M. J. Krahfuß, U. Radius, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, *53*, 212–223.
- [65] R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4141–4168.
- [66] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [67] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [68] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [69] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407–5413.
- [70] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [71] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883.
- [72] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [73] R. A. Kelly Iii, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [74] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [75] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [76] G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9907–9916.
- [77] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [78] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [79] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416–2425.
- [80] S. V. C. Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gómez-Suárez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895–1904.
- [81] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068.
- [82] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [83] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [84] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, *The Nobel prize in Chemistry 2005*, Nobelprize.org (aufgerufen am 04.01.2023), Nobel Prize Outreach AB 2023, **2005**.
- [85] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.

- [86] S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357–369.
- [87] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488–3491.
- [88] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052–7055.
- [89] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [90] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [91] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444–9447.
- [92] C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4486–4488.
- [93] L. Jin, M. Melaimi, L. L. Liu, G. Bertrand, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 351–354.
- [94] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 890–894.
- [95] M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094–17103.
- [96] M. Krasowska, M. Edelmann, H. F. Bettinger, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6332–6341.
- [97] J. W. C. Johns, F. A. Grimm, R. F. Porter, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *22*, 435–451.
- [98] P. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [99] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299–8300.
- [100] L. Andrews, P. Hassanzadeh, J. M. Martin, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5839–5847.
- [101] C. A. Thompson, L. Andrews, J. M. Martin, J. El-Yazal, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13839–13849.
- [102] M. Nomoto, T. Okabayashi, T. Klaus, M. Tanimoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 471–476.
- [103] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557–5560.
- [104] H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535.
- [105] K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151–15159.
- [106] B. Xu, H. Beckers, H. Ye, Y. Lu, J. Cheng, X. Wang, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17205–17210.
- [107] P. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [108] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [109] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.

- [110] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [111] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825–826.
- [112] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [113] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179–3180.
- [114] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [115] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [116] R. Jazzar, J.-B. Bourg, R. D. Dewhurst, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3492–3499.
- [117] R. Jazzar, R. D. Dewhurst, J.-B. Bourg, B. Donnadiou, Y. Canac, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899–2902.
- [118] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613.
- [119] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [120] D. A. Ruiz, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837–7839.
- [121] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280–9283.
- [122] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464–14468.
- [123] T. E. Stennett, J. D. Mattock, I. Vollert, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4098–4102.
- [124] M. Arrowsmith, J. I. Schweizer, M. Heinz, M. Härterich, I. Krummenacher, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5095–5103.
- [125] C. Pranckevicius, C. Herok, F. Fantuzzi, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12893–12897.
- [126] M. Rang, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, I. Krummenacher, E. Beck, R. Witte, A. Matler, A. Rempel, T. Bischof, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2963–2968.
- [127] H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13680–13683.
- [128] S. K. Sarkar, M. M. Siddiqui, S. Kundu, M. Ghosh, J. Kretsch, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, A. C. Stückl, B. Schwederski, W. Kaim, S. Ghorai, E. D. Jemmis, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8551–8555.
- [129] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163.
- [130] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9820–9826.
- [131] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.

- [132] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805.
- [133] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900.
- [134] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 653.
- [135] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329–1332.
- [136] C. Prankevicius, M. Weber, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11055–11059.
- [137] L. Kong, R. Ganguly, Y. Li, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893–2902.
- [138] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436–440.
- [139] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623–8629.
- [140] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, **2010**, S. 20–22.
- [141] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [142] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903–904.
- [143] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [144] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368–375.
- [145] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715–2717.
- [146] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1082–1083.
- [147] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987–3992.
- [148] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 888.
- [149] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931–1937.
- [150] Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8258–8260.
- [151] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402–3409.
- [152] T. J. Tague Jr, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970–4976.
- [153] L. B. Knight Jr, K. Kerr, P. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842–16848.
- [154] D. Schleier, A. Humeniuk, E. Reusch, F. Holzmeier, D. Nunez-Reyes, C. Alcaraz, G. A. Garcia, J.-C. Loison, I. Fischer, R. Mitric, *J. Phys. Chem.* **2018**, *9*, 5921–5925.
- [155] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.

- [156] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [157] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115–121.
- [158] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [159] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689–5693.
- [160] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [161] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917–15920.
- [162] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359–362.
- [163] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172.
- [164] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [165] S. R. Wang, M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, H. Kelch, I. Krummenacher, J. D. Mattock, J. H. Müssig, T. Thiess, A. Vargas, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8009–8013.
- [166] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 266–273.
- [167] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197.
- [168] A. Hermann, J. Cid, J. D. Mattock, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, A. Vargas, M. J. Ingleson, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10091–10095.
- [169] T. Brückner, R. D. Dewhurst, T. Dellermann, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7375–7378.
- [170] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409.
- [171] T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C.-J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449–6454.
- [172] A. Hermann, M. Arrowsmith, D. E. Trujillo-Gonzalez, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Vargas, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5562–5567.
- [173] A. Hermann, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, T. Zorn, I. Krummenacher, B. Ritschel, K. Radacki, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15717–15725.

- [174] A. Stoy, M. Härterich, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, P. Endres, M. Eyßlein, T. Kupfer, A. Deissenberger, T. Thiess, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3376–3380.
- [175] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281.
- [176] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 889–892.
- [177] U. Schmidt, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, A. Hermann, D. Prieschl, A. Rempel, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14809–14812.
- [178] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.
- [179] T. E. Stennett, A. Jayaraman, T. Brückner, L. Schneider, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1335–1341.
- [180] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.
- [181] W. Lu, A. Jayaraman, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, M. Härterich, M. Dietz, S. Hagspiel, I. Krummenacher, K. Hammond, J. Cui, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113947.
- [182] J. Boehnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hoerl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [183] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473.
- [184] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669–4672.
- [185] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983–10985.
- [186] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362–4366.
- [187] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.
- [188] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275.
- [189] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609.
- [190] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292.
- [191] S. Rixin Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, L. Winner, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11945–11947.

- [192] S. R. Wang, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, M. Dömling, J. D. Mattock, C. Pranckevicius, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10661–10664.
- [193] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252–2260.
- [194] T. E. Stennett, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15896–15901.
- [195] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951.
- [196] T. Brückner, T. E. Stennett, M. Heß, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14898–14903.
- [197] M. Dömling, M. Arrowsmith, U. Schmidt, L. Werner, A. C. Castro, J. O. C. Jiménez-Halla, R. Bertermann, J. Müssig, D. Prieschl, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9782–9786.
- [198] S. Liu, M.-A. Légaré, J. Seufert, D. Prieschl, A. Rempel, L. Englert, T. Dellermann, V. Paprocki, A. Stoy, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10866–10873.
- [199] U. Schmidt, L. Werner, M. Arrowsmith, A. Deissenberger, A. Hermann, A. Hofmann, S. Ullrich, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 325–329.
- [200] L. Englert, U. Schmidt, M. Dömling, M. Passargus, T. E. Stennett, A. Hermann, M. Arrowsmith, M. Härterich, J. Müssig, A. Phillipps, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9506–9515.
- [201] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall, **2003**, S. 1115–1118.
- [202] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [203] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [204] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975–8978.
- [205] H. C. Brown, G. Wittig, *The Nobel prize in Chemistry 1979*, Nobelprize.org (aufgerufen am 04.01.2023), Nobel Prize Outreach AB 2023, **1979**.
- [206] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138.
- [207] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall, **2003**, S. 141–154.
- [208] J. Böhnke, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [209] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.
- [210] N. G. Limas, T. A. Manz, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 2678–2707.
- [211] H. G. O. Becker, *Organikum*, 21. Aufl., Weinheim, Wiley-VCH, **2001**, S. 288–290.
- [212] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.

- [213] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 470, 62–103.
- [214] K. Alder, *Angew. Chem.* **1942**, 55, 53–58.
- [215] O. P. H. Diels, K. Alder, *The Nobel prize in Chemistry 1950*, Nobelprize.org (aufgerufen am 04.01.2023), Nobel Prize Outreach AB 2023, **1950**.
- [216] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 7066–7071.
- [217] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin trans. II* **1987**, S1–S19.
- [218] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, **2011**, S. 438.
- [219] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, **2011**, S. 467.
- [220] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1842–1846.
- [221] P. Schmid, F. Fantuzzi, J. Klopff, N. B. Schröder, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, V. Engel, B. Engels, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5160–5170.
- [222] Y. D. J. De, R. West, *Chem. Lett.* **1986**, 15, 883–884.
- [223] Q. Liu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4082–4092.
- [224] K. Yoshizawa, S.-Y. Kang, T. Yamabe, A. Naka, M. Ishikawa, *Organometallics* **1999**, 18, 4637–4645.
- [225] X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6384–6385.
- [226] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343–1344.
- [227] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, 3, 793–800.
- [228] W. Hamao, T. Ken, F. Norio, K. Motohiko, G. Midori, N. Yoichiro, *Chem. Lett.* **1987**, 16, 1341–1344.
- [229] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, 8, 2664–2669.
- [230] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667–3679.
- [231] G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 115–119.
- [232] M. C. McCarthy, Z. Yu, L. Sari, H. F. Schaefer III, P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 074303.
- [233] T. J. Barton, J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7746–7752.
- [234] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1077–1184.
- [235] Y. Dang, Z.-X. Wang, X. Wang, *Organometallics* **2012**, 31, 7222–7234.
- [236] S. Qu, H. Dai, Y. Dang, C. Song, Z.-X. Wang, H. Guan, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4377–4388.

- [237] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 315–323.
- [238] E. San-Fabián, F. Moscardó, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1356–1363.
- [239] K. Niedenzu, J. W. Dawson, *Boron-nitrogen compounds, Bd. 6*, Springer Science & Business Media, **2012**, S. 2–4.
- [240] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 1111–1112.
- [241] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [242] R. Huisgen, A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 5–8.
- [243] R. Grashey, R. Huisgen, H. Leitermann, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 9–13.
- [244] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 68–85.
- [245] B. Braida, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7631–7637.
- [246] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457–460.
- [247] R. Valiulin, *Organic Chemistry: 100 Must-Know Mechanisms*, De Gruyter, **2020**, S. 72–73.
- [248] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [249] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599.
- [250] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [251] P. Paetzold, *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1987**, S. 123–170.
- [252] S. Luckert, E. Eversheim, M. Müller, B. Redenz-Stormanns, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1029–1035.
- [253] T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1894**, *50*, 275–294.
- [254] W. Lwowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 897–906.
- [255] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [256] J. M. Dyke, A. P. Groves, A. Morris, J. S. Ogden, A. A. Dias, A. M. S. Oliveira, M. L. Costa, M. T. Barros, M. H. Cabral, A. M. C. Moutinho, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6883–6887.
- [257] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1460–1465.
- [258] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 324–324.
- [259] P. Paetzold, C. V. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [260] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [261] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie : Eine Einführung*, John Wiley & Sons, Incorporated, **2013**, S. 305–319.
- [262] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deißenberg, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979.

- [263] W. A. Brett, P. Rademacher, R. Boese, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 689–691.
- [264] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10448–10456.
- [265] J. Hicks, T. J. Hadlington, C. Schenk, J. Li, C. Jones, *Organometallics* **2013**, *32*, 323–329.
- [266] H. T. J., L. Jiaye, J. Cameron, *Can. J. Chem.* **2014**, *92*, 427–433.
- [267] D. Dange, A. Davey, J. A. B. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7128–7131.
- [268] M. Armbrecht, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 1–7.
- [269] G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 299–313.
- [270] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677–2689.
- [271] J. B. Lambert, E. C. Chelius, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8120–8126.
- [272] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [273] A. Behr, G. Henze, *Green Chem.* **2011**, *13*, 25–39.
- [274] Z. Zhang, S.-Y. Pan, H. Li, J. Cai, A. G. Olabi, E. J. Anthony, V. Manovic, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *125*, 109799.
- [275] N. Zelinsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 4415–4419.
- [276] G. R. Lappin, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3966–3968.
- [277] V. Grignard, P. Sabatier, *The Nobel prize in Chemistry 1912*, Nobelprize.org (aufgerufen am 04.01.2023), Nobel Prize Outreach AB 2023, **1912**.
- [278] W. Schlenk, W. Schlenk jun., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 920–924.
- [279] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 605–606.
- [280] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207–3212.
- [281] R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 325–331.
- [282] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., De Gruyter, **2008**, S. 123.
- [283] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 427–433.
- [284] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646.
- [285] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641.
- [286] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2017**, 375.
- [287] J. E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4039–4047.
- [288] R. D. Dewhurst, M.-A. Légaré, H. Braunschweig, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 131.
- [289] B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, **1988**, S. 61–203.
- [290] J. B. Johnson, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7132–7137.
- [291] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292.

- [292] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- [293] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5179–5181.
- [294] A. L. Korich, P. M. Iovine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1423–1431.
- [295] C. R. Kinney, D. F. Pontz, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 197–197.
- [296] D. L. Hildenbrand, L. P. Theard, A. M. Saul, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1973–1978.
- [297] B. Pachaly, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2987–2988.
- [298] D. Vidovic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566–4567.
- [299] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345–347.
- [300] S. A. Westcott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9045–9046.
- [301] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, **2012**, S. 60.
- [302] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**.
- [303] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028.
- [304] N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593–2596.
- [305] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, 4. Aufl., Prentice Hall, **2003**, S. 681–696.
- [306] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 1792–1798.
- [307] A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195–202.
- [308] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184.
- [309] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 843–849.
- [310] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1–14.
- [311] A. Hantzsch, J. H. Weber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 3118–3132.
- [312] O. Widman, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 185–201.
- [313] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 409–416.
- [314] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269–2281.
- [315] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312–322.
- [316] T. W. Bentley, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 60–64.
- [317] A. Pappova, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 247–265.

- [318] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246.
- [319] J. Li, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6737–6741.
- [320] Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka, D. Cremer, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 1639–1658.
- [321] G. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford University Press, **2001**, S. 103.
- [322] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 1735–1739.
- [323] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5778–5785.
- [324] W. Hieber, F. Leutert, *Sci. Nat.* **1931**, *19*, 360–361.
- [325] F. A. Cotton, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 117–130.
- [326] E. A. McNeill, F. R. Scholer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6243–6249.
- [327] R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41–49.
- [328] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Bd. 6*, Springer-Verlag, **2008**, S. 348.
- [329] U. Wannagat, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 6. Aufl., Academic Press, **1964**, S. 225–278.
- [330] U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 438–439.
- [331] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25–29.
- [332] U. Krüerke, *Z. Naturforsch. B* **1956**, *11*, 364–365.
- [333] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *717*, 1–23.
- [334] H. Feulner, N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 51–62.
- [335] W. Lerner, J. Roeder, H. Vitze, M. Wagner, U. Wietelmann, *Fluorine-free soluble organometallic coordination compounds of the boron group as additives and activators for transition metal-catalyzed polymerization of unsaturated hydrocarbons*, DE 10 2007 047 812 A1, **21.05.2008**.
- [336] S. Oberparleiter, G. Laus, T. Gelbrich, K. Wurst, J. Kunze-Liebhauser, H. Schottenberger, *IUCrData* **2017**, *2*, x170724.
- [337] F. Ge, X. Tao, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14570–14574.
- [338] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, Bd. 6*, Springer-Verlag, **2008**, S. 26.
- [339] R. P. A. Sneed, H. H. Zeiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 951–952.
- [340] R. P. A. Sneed, H. H. Zeiss, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 713–722.
- [341] G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1369–1370.
- [342] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481–484.
- [343] V. P. Feshin, L. S. Romanenko, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 248–261.
- [344] A. Berkefeld, C. F. Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 2721–2737.

- [345] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [346] R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11470–11487.
- [347] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- [348] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von Ragué Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 781–784.
- [349] M. Menzel, H. J. Winkler, T. Ablelom, D. Steiner, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1340–1343.
- [350] M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, M. A. Celik, J. Erdmannsdörfer, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11263–11267.
- [351] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15*, 622–622.
- [352] W. Strohmeier, G. Shönuer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1346–1349.
- [353] W. Strohmeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 730–737.
- [354] J. J. Turner, M. W. George, M. Poliakoff, R. N. Perutz, *Chem. Soc. Rev.* **2022**.
- [355] Ò. Àrias, H. Ehrhorn, J. Härdter, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2018**, *37*, 4784–4800.
- [356] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257–285.
- [357] G. S. Hair, R. A. Jones, A. H. Cowley, V. Lynch, *Organometallics* **2001**, *20*, 177–181.
- [358] M. Yamashita, Y. Suzuki, Y. Segawa, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9570–9571.
- [359] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [360] F. K. Scharnagl, S. K. Bose, T. B. Marder, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1738–1752.
- [361] A. Šterman, I. Sosič, S. Gobec, Z. Časar, *ACS Omega* **2020**, *5*, 17868–17875.
- [362] H. Conder, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 506–511.
- [363] M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4099–4100.
- [364] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [365] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, **2007**, S. 919.
- [366] B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 416–417.
- [367] B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 659–667.
- [368] M. Rang, *Doktorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [369] L. Xie, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2013**, *32*, 6875–6878.
- [370] W. Fraenk, T. Habereeder, T. M. Klapötke, H. Nöth, K. Polborn, *Dalton Trans.* **1999**, 4283–4286.
- [371] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958–4960.

- [372] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665.
- [373] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [374] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, R. P. Tooze, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2000**, 1247–1248.
- [375] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 1253–1263.
- [376] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186–6189.
- [377] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [378] R. Corberán, E. Mas-Marzá, E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1700–1716.
- [379] V. Gierz, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2012**, *31*, 739–747.
- [380] S. Gonell, M. Poyatos, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9716–9724.
- [381] S. Schick, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2014**, *33*, 4035–4041.
- [382] B. M. Puerta Lombardi, E. R. Pezoulas, R. A. Suvinen, A. Harrison, Z. S. Dubrawski, B. S. Gelfand, H. M. Tuononen, R. Roesler, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6482–6485.
- [383] J. Chu, D. Munz, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7884–7887.
- [384] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Vargas, A. Rempel, A. Hermann, T. Brückner, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6446–6450.
- [385] D. Martin, N. Lassauque, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6172–6175.
- [386] M. J. López-Gómez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4483–4485.
- [387] G. C. Lloyd-Jones, R. W. Alder, G. J. J. Owen-Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5361–5375.
- [388] S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180–1182.
- [389] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [390] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [391] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [392] S. Yadav, R. Deka, H. B. Singh, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 65–79.
- [393] M. Tretiakov, Y. G. Shermolovich, A. P. Singh, P. P. Samuel, H. W. Roesky, B. Niepötter, A. Visscher, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12940–12946.
- [394] E. Tomás-Mendivil, M. M. Hansmann, C. M. Weinstein, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7753–7756.
- [395] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.

- [396] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [397] L.-M. Jin, X. Xu, H. Lu, X. Cui, L. Wojtas, X. P. Zhang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5417–5421.
- [398] Q. Zhang, J. P. Shrestha, C.-W. T. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1839–1842.
- [399] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 458–483.
- [400] T. Onak, H. Landesman, R. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535.
- [401] G. R. Fulmer, A. J. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [402] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [403] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [404] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [405] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713–6722.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die hervorragenden Rahmenbedingungen in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zum Anfertigen der Master- und Doktorarbeit bedanken. Vielen Dank Holger für das spannende Thema und dein Vertrauen in meine Fähigkeiten sowie für die wissenschaftlichen Freiheiten, die du mir eingeräumt hast. Zugleich stand deine Tür immer offen für Fragen aller Art, ob wissenschaftlich oder nicht und der Austausch war stets inspirierend und unkompliziert. Ebenso möchte ich mich bedanken, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast nach Indien zu reisen, um mich dort wissenschaftlich und kulturell austauschen und weiterbilden zu können.

Gerade zur terminlichen Planung und zu nahezu allen weiteren relevanten Themen wusstest du, **Birgit Zepke** immer Bescheid und hast dich immer für unser Wohl eingesetzt, zudem warst du eine große Hilfe bei jeglichen administrativen Hürden, vielen Dank dafür. In diesem Zuge geht auch ein großes Dankeschön an **Sabine Timmroth** und **Katharina Richter**.

Den größten Teil meiner Zeit habe ich im Labor verbracht, daher gilt mein Dank auch allen ehemaligen und aktuellen Laborkolleginnen und -kollegen sowie dem gesamten **AK Braunschweig**. Besonders dir, **Kai Hammond**, möchte ich für Tipps und Tricks zu einer großen Vielzahl chemischer Fragen danken, die ich an dich richten konnte und durch die du maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit hast. Vor allem aber für deine menschliche Art und deinen Charakter, mit dem du irgendwann jeden erreichst und es immer etwas zu Lachen gibt. Natürlich möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des Labors **204** und der Eastside (Labore **02.019** und **02.020**) bedanken, die mich in meiner Zeit begleitet haben, aushalten mussten und ihren Beitrag zu dieser Arbeit in Form von unterhaltsamen Gesprächen in den Kaffeepausen, Startmaterialien oder „guter“ Musik und Videos geleistet haben. Hervorheben möchte ich dabei aus den Zeiten im alten Gebäude: **Kai Hammond**, **Dr. Christian Saalfrank**, **Dr. Benedikt Ritschel**, **Marcel Müller** und **Prof. Dr. Conor Pranckevicius**. Darüber hinaus nach dem Umzug ins neue IAC: **Dr. Andreas Stoy**, **Dr. Lukas Englert**, **Silvia Huynh**, **Dr. Maximilian Rang**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Dr. Merle Arrowmsith**, **Lisa Haufe**, **Max Passargus**, **Marco Weber**, **Maximilian Michel**, **Dr. Alexander Hermann**, **Dr. Alexander Matler**, **Dr. Torsten Thiess** und die Kaffeepausen-Gruppe. In diesem Zug möchte ich auch Danke sagen an die Abschlussarbeiten und Praktika, die ebenfalls ihren Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Sei es im AP2 mit **Dr. Justin Wolf** und **Dr. Thomas Kupfer**, die Zusammenarbeit mit **Andreas Sachs** und **Kai Oppel** im Rahmen der Bachelorarbeiten oder mit **Andreas Häfner** im Praktikum. Ich hatte immer großen Spaß daran mit euch gemeinsam an chemischen Fragestellungen zu arbeiten und Probleme zu lösen, die letztlich einen großen Teil zur Arbeit beitragen konnten und mich als Mensch weiter gebracht haben. Besonders **Dr. Thomas Kupfer** möchte ich darüber hinaus für viele alltägliche und fachliche Gespräche danken, für die sich ein Besuch im Raum 02.011 immer gelohnt hat.

Ein riesiges Dankeschön geht auch an dich, **Dr. Krzysztof Radacki**, du hast mich sowohl in das Universum der Kristallografie mitgenommen, als auch den Einstieg in die quantenmechanischen Rechnungen erleichtert, warst stets ein kompetenter Ansprechpartner für jegliche IT-Probleme und deine Makros, sowie die vielen kleinen Helferlein sind eine riesige Erleichterung für alle. Unabhängig davon hatten wir unzählige sehr bereichernde Gespräche über Themen die fernab der Chemie liegen und sich um Programmieren, Heimwerken, Politik und Gesellschaft gedreht haben.

Besonders mit Blick auf das theoretische Studium einer Bandbreite von Molekülen möchte ich mich zudem bei **Prof. Dr. J. Oscar C. Jiménez-Halla**, **Dr. Felipe Fantuzzi**, **Dr. Andreas Stoy**, **Prof. Dr. Ashwini K. Phukan**, **Dr. Arumugam Jayaraman**, **Dr. Thomas Kupfer** und **Lukas Meier** bedanken.

Ohne die Analytikabteilungen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen, daher gilt mein Dank neben einer großen Zahl an X-Ray-Minions, der NMR-Abteilung um **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** sowie **Laura Wolz**, **Christoph Mahler** für eine Vielzahl von HRMS-Spektren, der Elementaranalyse von **Sabine Timmroth** und **Liselotte Michels** sowie **Dr. Ivo Krummenacher** für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme. Die weiteren tragenden Säulen des Instituts sind die Glasbläserei, die Werkstätten und die Haustechnik, welche größtenteils im Hintergrund agieren und den Betrieb aufrechterhalten. Danke an **Berthold Fertig**, **Bernhard Werner**, **Manfred Reinhart**, **Alois Ruf**, **Wolfgang Obert** und **Viola Ziegler** sowie **Alfred Schertzer**, **Stephan Köper** und **Gertrud Wunderling**. Ferner möchte ich mich bei **Cornelia Walter** bedanken, die für allerlei verwaltungstechnische Fragen Rede und Antwort steht und so für einen reibungslosen Ablauf sorgt.

Als wichtiger Teil der täglichen Arbeit möchte ich mich bei meinem Kooperationspartner **Tobias Preitschkopf** aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Ingo Fischer* für einige gemeinsame Messungen und einer Vielzahl von Freunden und Kollegen für Diskussionen, Ratschläge und neue Ideen bedanken. Namentlich: **Kai Hammond**, **Dr. Andreas Stoy**, **Dr. Benedikt Ritschel**, **Dr. Lukas Englert**, **Dr. Felix Lindl**, **Dr. Maximilian Rang**, **Dr. Merle Arrowsmith**, **Dr. Rian D. Dewhurst**, **Dr. Krzysztof Radacki**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Prof. Dr. Conor Pranckevicius**, **Dr. Alexander Hermann**, **Dr. Tobias Brückner**, **Dr. Stephan Hagspiel** und **Dr. Tom Stennett**.

Zum Ende der Promotion war der Raum 02.028 ein Ort an dem ich viel Zeit verbracht habe und daher richtet sich ein großes Dankeschön auch an das Schreibraumteam für die gemeinsamen Diskussionen.

Gerade die Korrektur meiner Arbeit hat einige Menschen Nerven gekostet, denen ich danken möchte. Dankeschön **Dr. Andreas Stoy**, **Dr. Krzysztof Radacki**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Dr. Merle Arrowsmith** und **Dr. Lukas Englert** für unzählige Stunden, die ihr euch zusätzlich zu eurem regulären beruflichen Pensum zur Korrektur und vielen guten Ratschlägen für mich genommen habt.

Neben der Arbeit bin ich sehr froh einige gute Freunde im Laufe des Studiums und der Doktorarbeit gefunden zu haben, deren Freundschaft hoffentlich über die Grenzen der Uni hinaus erhalten bleibt. Danke an **Dr. Lukas Englert** und **Laura van Elten**, **Dr. Andreas Stoy**, **Dr. Christian Saalfrank**, **Kai Hammond**, **Silvia Huynh**, **Michael Dömling**, **Dr. Krzysztof Radacki**, **Dr. Thomas Kupfer**, **Dr. Samuel Nees**, **Sebastian Endres** und **Dr. Alexander Schulz** für viele tolle Erinnerungen ans gemeinsame Lernen, Sportevents, Ausflüge und entspannte Abende.

Ebenso möchte ich die bereits eingangs erwähnte grandiose Zeit in Tezpur anführen und den Menschen danken, die an diesem wunderbaren Erlebnis beteiligt waren: **Prof. Dr. Ashiwni K. Phukan**, **Dr. Benedikt Ritschel**, **Bijoy Ghosh** und **Sahtaz Ahmed** haben mir unvergessliche Wochen in Indien bereitet.

Außerhalb der Uni gibt es auch eine Vielzahl von Menschen, für deren jahrelange Freundschaft ich sehr dankbar bin. Anführen möchte ich an dieser Stelle besonders den harten Kern aus der Schulzeit, mit denen ich mich nach wie vor sehr gerne treffe und mich freue, dass der Kontakt trotz teils großer Distanzen aufrecht erhalten bleibt. Außerdem gilt den Jungs vom Bolzplatz: **Dennis**, **Karsten** und **Lars** mein Dank für unzählige gemeinsame Unternehmungen und Stunden mit und ohne Ball am Fuß.

Mein größter Dank richtet sich an meine gesamte Familie. Besonders euch, **Mum** und **Dad** möchte ich dafür danken, dass ihr an mich geglaubt, mir immer den Rücken gestärkt habt, ich mich bedingungslos auf euch verlassen konnte und ich mich moralisch und finanziell stets hervorragend von euch unterstützt wusste. Ihr habt mich mit eurer Erziehung auf diesen Weg gebracht und mir die Werte vermittelt, die ich heute teile. Ich bin enorm dankbar euch als meine Eltern zu haben und hätte mir keine besseren wünschen können. Ohne euch wäre diese Arbeit und mein gesamter Lebensweg bis hierher nie möglich gewesen. Einen großen Teil dieses Weges bist auch du, **Nata**, immer ein großer Rückhalt und eine elementare Stütze gewesen. Trotz gelegentlicher Unstimmigkeiten können wir uns jederzeit aufeinander verlassen und ich bin sehr froh dich als Schwester zu haben. Auf viele weitere gemeinsame Stunden und Erlebnisse. Auch dir, **Wenne**, danke ich für viele wunderbare gemeinsame Momente, deine Unterstützung und die vielen Dinge, die ich von dir lernen konnte. Abschließen möchte ich mit einem großen Dankeschön an dich, **Janna**, für all die geteilten Erlebnisse und vielen tollen Erinnerungen. Ich bin unheimlich dankbar für deine Zuneigung, dein Vertrauen und deine Unterstützung, aus der ich an guten wie an schlechten Tagen neue Kraft schöpfen kann.

