

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE



# Synthese und Reaktivität neutraler Diboraarene

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

Maximilian Dietz

Würzburg 2023



JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG

# Synthese und Reaktivität neutraler Diboraarene

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

vorgelegt von

**Maximilian Dietz**

aus Bad Neustadt an der Saale

Würzburg 2023



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg am: 31. Mai 2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

**2. Gutachter:** Prof. Dr. Qing Ye

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

**2. Prüfer:** Prof. Dr. Qing Ye

**3. Prüfer:** Prof. Dr. Claudia Höbartner

**4. Prüfer:** Prof. Dr. Maik Finze

**5. Prüfer:** Prof. Dr. Michael Decker

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 04. Juli 2023

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



*Meiner Familie und meinen Freunden*





Die vorliegende Arbeit und die darin beschriebenen Experimente wurde in der Zeit von Mai 2020 bis Mai 2023 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Harnessing the electronic differences between CAAC-stabilised 1,4-diborabenzene and 9,10-diboraanthracene for synthesis**

M. Dietz, M. Arrowsmith, A. Gärtner, K. Radacki, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 13526–13529.

**Stable Two-Legged Parent Piano-Stool and Mixed Diborabenzene-E<sub>4</sub> (E = P, As) Sandwich Complexes of Group 8**

M. Dietz, M. Arrowsmith, S. Reichl, L. I. Lugo-Fuentes, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Scheer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202206840.

**A Highly Strained Arene-Fused 1,2-Diborete Biradicaloid**

A. Gärtner, L. Meier, F. Fantuzzi, M. Arrowsmith, M. Dietz, I. Krummenacher, R. Bertermann, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21363–21370.

**Structure and Electronics of Diboron-Doped Acenes – From 1,4-Diboranaphthalene to 6,13-Diborapentacene**

M. Dietz, M. Arrowsmith, K. Drepper, A. Gärtner, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Finze, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, doi: 10.1021/jacs.3c05311.

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



Weitere Beiträge zu Publikationen während der Promotionszeit:

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

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

**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.* **2021**, *61*, e202113947.

**Spontaneous N<sub>2</sub>-diboranylation of [W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] with B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

L. C. Haufe, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Gärtner, R. Bertermann, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12786–12790.

**A Rigid Redox-Active-Ligand-Supported Bis(germylene): Reactive Hypovalent Centers Just Beyond Their Bonding Limit**

J. Cui, J. Weiser, F. Fantuzzi, M. Dietz, Y. Yatsenko, A. Häfner, S. Nees, I. Krummenacher, M. Zhang, K. Hammond, P. Roth, W. Lu, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13357–13360.

**Aromatic 1,2-Azaborinin-1-yls as Electron-Withdrawing Anionic Nitrogen Ligands for Main Group Elements**

F. Lindl, A. Lamprecht, M. Arrowsmith, E. Khitro, A. Rempel, M. Dietz, T. Wellnitz, G. Bélanger-Chabot, A. Stoy, V. Paprocki, D. Prieschl, C. Lenczyk, J. Ramler, C. Lichtenberg, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202203345.

**Metal-Free Intermolecular C–H Borylation of N-Heterocycles at B–B Multiple Bonds**

T. Brückner, B. Ritschel, J. O. C. Jiménez-Halla, F. Fantuzzi, D. Duwe, C. Markl, R. Dewhurst, M. Dietz, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202212284.

**Cyclic alkyl(amino)iminates (CAAs) as strong  $2\sigma,4\pi$ -electron donor ligands for the stabilisation of boranes and diboranes(4): a synthetic and computational study**

S. Huynh, M. Arrowsmith, L. Meier, M. Dietz, M. Härterich, M. Michel, A. Gärtner, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 3869–3876.

**Electron-precise Dicationic Tetraboranes: Syntheses, Structures and Rearrangement to a Alkylidene Borate-Borenium Zwitterion and a 1,3-Azaborinine**

W. Lu, N. Hensiek, K. Saha, R. D. Dewhurst, M. Härterich, C. Prankevicius, S. Hagspiel, M. Dietz, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300644.

**Boroles from alumoles: accessing boroles with alkyl-substituted backbones via transtrielation**

J. L. Bohlen, L. Endres, R. Drescher, K. Radacki, M. Dietz, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Manuskript eingereicht*.

## Vorbemerkungen

In der eigenständig am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Master of Science* mit dem Titel „Untersuchungen zur Reaktivität eines carbenstabilisierten 1,4-Diborabenzols“ wurde bereits über die Darstellung der Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**103-M**) ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) und  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\eta^2\text{-nbe})]$  (**116-M**) ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sowie über die Synthese des Cycloadditionsprodukts  $(\text{B}_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CCOOMe})_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$  (**122**) berichtet.<sup>[1]</sup> Da nur eine unvollständige Charakterisierung der Verbindungen erfolgte, wurden diese Themenbereiche im Rahmen der vorliegenden Dissertation erneut bearbeitet und finden daher ebenfalls Erwähnung im Sinne weiterführender wissenschaftlicher Fragestellungen (Kapitel II 2.2.1, II 2.4.1 und II 2.5).

In der von B.SC. KONSTANTIN DREPPER am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Leitung von M.SC. MAXIMILIAN DIETZ und Aufsicht von Herrn PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG angefertigten Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades *Bachelor of Science* mit dem Titel „Synthese und Reaktivität carbenstabilisierter 1,4-Diboranaphthaline“ wurde bereits über die Darstellung des 1,4-Diboranaphthalins  $(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2$  (**144**) sowie dessen Folgereaktivität berichtet, die erhaltenen Verbindungen jedoch nicht vollständig charakterisiert. Da die Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit erlangt wurden, werden diese ebenfalls in Kapitel II 2.8.1 diskutiert, wobei die Themengebiete weiterführend bearbeitet wurden.

Die Darstellung des 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalins (**148**), welches im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurde, erfolgte in Kooperation mit DR. ANNALENA GÄRTNER und ist daher Bestandteil beider Dissertationen (Kapitel II 2.8.2.1).

Für die Beschreibung einer Bindung zwischen einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) existieren im Bereich der Hauptgruppenelementverbindungen generell zwei Formalismen. Dabei wird grundsätzlich zwischen einer kovalenten, zwitterionischen ( $\text{D}^+\text{-A}^-$ ) und einer dativen ( $\text{D}\rightarrow\text{A}$ ) Schreibweise unterschieden, wobei im Bereich niedervalenter Borverbindungen häufig komplexe Bindungssituationen vorliegen. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die „Pfeilschreibweise“ verwendet, in welcher ein durchgängiger Pfeil ein bindendes Elektronenpaar und ein gestrichelter Pfeil ein einzelnes bindendes Elektron repräsentiert.

Die Angabe von Dezimalzahlen erfolgt unter Verwendung eines Dezimalpunkts anstatt des in deutschsprachiger Kovention üblichen Dezimalkommas.

---





## Abkürzungsverzeichnis

<b>A</b>	Hyperfeinkopplungskonstante	<b>COSY</b>	<i>Correlation Spectroscopy</i>
<b>Å</b>	Ångström, 1 Å = 10 <sup>-10</sup> m	<b>Cp</b>	η <sup>5</sup> -Cyclopentadienyl
<b>Ad</b>	1-Adamantyl	<b>CP</b>	<i>Cross Polarisation</i>
<b>ASAP</b>	<i>Atmospheric Solid Analysis Probe</i>	<b>Cp*</b>	η <sup>5</sup> -Pentamethylcyclopentadienyl
<b>Ar</b>	Aryl	<b>C<sub>Q</sub></b>	quadrupolare Kopplungskonstante
<b>Ar<sup>F</sup></b>	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	<b>CSS</b>	geschlossenschaliger Singulettzustand ( <i>Closed-Shell Singlet</i> )
<b>a.u.</b>	<i>arbitrary units</i>	<b>CV</b>	cyclische Voltammetrie
<b>Äq.</b>	Äquivalent(e)	<b>CW</b>	<i>Continuous Wave</i>
<b>atm</b>	Atmosphäre(n)	<b>Cy</b>	Cylohexyl
<b>B</b>	magnetische Feldstärke	<b>δ</b>	chemische Verschiebung
<b>BDE</b>	Bindungsdissoziationsenergie	<b>δ<sub>iso</sub></b>	isotrope chemische Verschiebung
<b>br</b>	breit	<b>δ<sub>CSA</sub></b>	Anisotropiebreite der chemischen Verschiebung
<b>BSSE</b>	<i>Basis Set Superposition Error</i>	<b>Δ</b>	Differenz
<b>c</b>	Konzentration	<b>d</b>	Tag(e); Dublett
<b>°C</b>	Grad Celsius	<b>DBA</b>	cAAC <sup>Me</sup> -stabilisiertes 9,10-Diboraanthracen
<b>ca.</b>	circa	<b>DBB</b>	cAAC <sup>Me</sup> -stabilisiertes 1,4-Diborabenzol
<b>cAAC</b>	cyclisches Alkyl(amino)carben	<b>DBN</b>	cAAC <sup>Me</sup> -stabilisiertes 2,3-Diethyl-1,4-diboranaphthalin
<b>cAAC<sup>Cy</sup></b>	2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden	<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>cAAC<sup>Me</sup></b>	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden	<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>cal</b>	Kalorie(n)	<b>DFB</b>	1,2-Difluorbenzol
<b>Cat</b>	Chatecholato	<b>Dipp</b>	2,6-Diisopropylphenyl
<b>CCDC</b>	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>	<b>DMAD</b>	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
<b>cm</b>	Zentimeter	<b>DME</b>	1,2-Dimethoxyethan
<b>cm<sup>-1</sup></b>	inverse Zentimeter		
<b>cod</b>	Cycloocta-1,5-dien		
<b>coe</b>	Cycloocten		

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

<b>Dur</b>	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)	<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
$\eta^n$	n-hapto	<b>HMQC</b>	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
$\eta_{CSA}$	Asymmetrieparameter der chemischen Verschiebung	<b>HRMS</b>	Hochauflösende Massenspektrometrie ( <i>High Resolution Mass Spectrometry</i> )
$\eta_Q$	quadropolarer Asymmetrieparameter	<b>HSQC</b>	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
<b>E</b>	Element	<b>Hz</b>	Hertz, 1 Hz = 1 s <sup>-1</sup>
<b>E</b>	Energie	<i>i</i>	<i>ipso</i> ; Stromstärke
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	<b>I</b>	Kernspin
<b>EOS</b>	effektive Oxidationszahl ( <i>Effective Oxidation State</i> )	<b>IDipp</b>	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- imidazol-2-yliden
$E_{pa}$	anodisches Peakpotential	<b>IMe</b>	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
$E_{pc}$	kathodisches Peakpotential	<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
<b>EPR</b>	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>	<b>IR</b>	Infrarot
<b>equiv</b>	<i>equivalent(s)</i>	<b>J</b>	Joule
<b>ESR</b>	Elektronenspinresonanz	<b>J</b>	Kopplungskonstante
<b>Et</b>	Ethyl	<b>K</b>	Kelvin
<i>et al.</i>	und andere	<b>kcal</b>	Kilokalorie(n)
<b>eV</b>	Elektronenvolt	<b>kHz</b>	Kilohertz
<b>EXSY</b>	<i>Exchange Spectroscopy</i>	<b>kJ</b>	Kilojoule
<b>Fc/Fc<sup>+</sup></b>	Ferrocen/Ferrocenium	$\lambda$	Wellenlänge
<b>Fcy</b>	Ferrocenyl	<b>L</b>	Ligand
<b>FT</b>	Fourier-Transformation	<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropylamid
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis	<b>LIFDI</b>	<i>Liquid Injection Field Desorption Ionization</i>
<b>g</b>	Gramm	<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>g</b>	g-Wert	$\mu_B$	Bohr'sches Magneton
<b>G</b>	freie Gibbs-Energie	$\mu_{eff}$	Effektives magnetisches Moment
$g_{iso}$	isotroper g-Wert	<b><math>\mu\text{mol}</math></b>	Mikromol
<b>GHz</b>	Gigahertz	<b>m</b>	Multipllett
<b>h</b>	Stunde(n), 1 h = 3600 s		
<b>HMBC</b>	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>		

---

<b><i>m</i></b>	<i>meta</i>	<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethylsulfonat)
<b>M</b>	Metall	<b><i>p</i></b>	<i>para</i>
<b>MAS</b>	<i>Magic Angle Spinning</i>	<b>P</b>	Leistung
<b>Me</b>	Methyl	<b>Pf</b>	1,2,3,4,5-Pentafluorphenyl
<b>Mes</b>	Mesityl (2,4,6-Phenyl)	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>mg</b>	Milligramm	<b>PPB</b>	1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
<b>MHz</b>	Megahertz	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>min</b>	Minute(n), 1 min = 60 s	<b><i>pTol</i></b>	<i>para</i> -Tolyl (4-Methylphenyl)
<b>mL</b>	Milliliter	<b>Py</b>	Pyridin
<b>mm</b>	Millimeter	<b>q</b>	Quartett
<b>mmol</b>	Millimol	<b>R</b>	beliebiger Rest
<b>MO</b>	Molekülorbital	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>mol</b>	Mol	<b>ROESY</b>	<i>Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
<b>MOLP</b>	<i>Metal Only Lewis Pair</i>	<b>RSHE</b>	Rotor-synchrones Hahn-Echo
<b><i>m<sub>s</sub></i></b>	Spinquantenzahl	<b>Σ</b>	Summe
<b>mT</b>	Millitesla	<b>SCF</b>	<i>Self-Consistent Field</i>
<b><i>ν</i></b>	Frequenz	<b>sept</b>	Septett
<b><math>\tilde{\nu}</math></b>	Wellenzahl	<b>SIMes</b>	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolidin-2-yliden
<b>Naph</b>	Naphthalid	<b>SOMO</b>	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
<b>nbe</b>	Norbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)	<b>SQUID</b>	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
<b>NBO</b>	natürliches Bindungsorbital ( <i>Natural Bond Orbital</i> )	<b>t</b>	Triplett
<b>n.d.</b>	nicht detektiert	<b>T</b>	Temperatur; Tesla
<b>NIR</b>	nahes Infrarot	<b><i>t</i>Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>NHC</b>	<i>N</i> -heterocyclisches Carben	<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
<b>nm</b>	Nanometer	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>NMR</b>	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )	<b>TMEDA</b>	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-diamin
<b>NOESY</b>	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>	<b>TMP</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
<b><i>o</i></b>	<i>ortho</i>	<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>OSS</b>	offenschaliger Singulettzustand ( <i>Open-Shell Singlet</i> )		

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

<b>Tp</b>	2,6-Di(2,4,6-triisopropyl-phenyl)phenyl	<b>vide supra</b>	siehe oben
<b>TS</b>	Triplettzustand ( <i>Triplet State</i> )	<b>Vis</b>	sichtbar
<b>U</b>	Spannung	<b>xs</b>	Überschuss
<b>UV</b>	Ultraviolett	<b>[18]K-6</b>	[18]Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)
<b>V</b>	Volt	<b>Ø</b>	Durchschnitt
<b>VE</b>	Valenzelektronen	<b>°</b>	Grad
<b>vide infra</b>	siehe unten	<b>∠</b>	Winkel

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Die Geschichte und das Konzept der Aromatizität .....	1
1.2	Definition und Klassifizierung borhaltiger Heteroaromaten.....	5
1.3	Darstellung und Reaktivität von Borata- und Borabenzolen.....	7
1.4	Synthese und Reaktivität von Diborata- und Diborabenzolen .....	14
1.5	Konzeptionelle Erweiterung zur Klasse der Diboraacene.....	23
1.6	Biradikalische Borverbindungen .....	28
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>31</b>
2.1	Diborabenzolkomplexe der frühen Übergangsmetalle.....	31
2.1.1	Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Titankomplexes .....	31
2.1.2	Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Vanadiumkomplexes .....	35
2.2	Diborabenzolkomplexe der Gruppe 8 .....	44
2.2.1	Synthese zweibeiniger Klavierstuhlkomplexe der Gruppe 8.....	44
2.2.2	Reaktivität gegenüber elementaren Pnictogenen .....	50
2.2.3	Reaktivität gegenüber Metallborylenkomplexen.....	57
2.3	Diborabenzolkomplexe der Gruppe 9 .....	63
2.3.1	Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Cobaltkomplexes .....	63
2.3.2	Synthese eines Diborabenzol-Rhodium- und Iridiumkomplexes .....	72
2.4	Diborabenzolkomplexe der Gruppe 10 .....	77
2.4.1	Synthese von Diborabenzolkomplexen der Gruppe 10 .....	77
2.4.2	Reaktivität der Gruppe-10-Komplexe gegenüber Eisenpentacarbonyl .....	86
2.4.3	Weitere Reaktivitäten des Diborabenzol-Nickelkomplexes <b>115</b> .....	91
2.4.3.1	Reaktivität gegenüber Methyltriflat.....	91
2.4.3.2	Reaktivität gegenüber [(OC) <sub>5</sub> Cr{BN(TMS) <sub>2</sub> }] .....	94
2.4.3.3	Reaktivität gegenüber Pentaphenylborol .....	97
2.4.4	Weitere Reaktivität des Diborabenzol-Platinkomplexes .....	101
2.5	[4+2]-Cycloadditionsreaktionen des Diborabenzols <b>I</b> .....	106
2.6	Reaktivität der Diboraarene <b>I</b> und <b>II<sup>Me</sup></b> gegenüber Chalcogenen.....	110
2.6.1	Reaktivität des Diborabenzols <b>I</b> gegenüber Chalcogenen .....	112
2.6.2	Reaktivität des Diboraanthracens <b>II<sup>Me</sup></b> gegenüber Chalcogenen .....	118
2.7	Reaktivitätsuntersuchungen des Diboraanthracens <b>II<sup>Me</sup></b> .....	124
2.7.1	Reaktivität gegenüber Metallkomplexen der Gruppe 6.....	124

---

2.7.2	Reaktivität gegenüber Wasserstoff .....	128
2.7.3	Reaktivität gegenüber Phenylazid.....	131
2.7.4	Reaktivität gegenüber TEMPO.....	135
2.8	Variation des $\pi$ -aromatischen Systems .....	138
2.8.1	Synthese und Reaktivität eines 1,4-Diboranaphthalins .....	139
2.8.1.1	Darstellung des 1,4-Diboranaphthalin-Grundgerüsts .....	139
2.8.1.2	Synthese des Lewis-Basen-Addukts <b>144</b> .....	140
2.8.1.3	Reduktion zum Lewis-Basen-stabilisierten 1,4-Diboranaphthalin <b>III</b> ....	142
2.8.1.4	Weitere Reduktion zum Diboranaphthalin-Dianion <b>145</b> .....	151
2.8.1.5	Reaktivität gegenüber Tris(acetonitril)chromtricarbonyl.....	154
2.8.2	Synthese und Reaktivität eines 6,13-Diborapentacens .....	157
2.8.2.1	Darstellung des 6,13-Diborapentacen-Grundgerüsts.....	157
2.8.2.2	Synthese des Lewis-Basen-Addukts <b>150</b> .....	159
2.8.2.3	Reduktion zum Lewis-Basen-stabilisierten 6,13-Diborapentacen <b>IV</b> ....	160
2.8.2.4	Weitere Reduktion zum Diborapentacen-Dianion <b>151</b> .....	165
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>169</b>
<b>IV</b>	<b>Summary</b> .....	<b>183</b>
<b>V</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>196</b>
5.1	Allgemeines.....	196
5.1.1	Analytische Methoden .....	196
5.1.2	Ausgangsverbindungen.....	200
5.1.3	Übersicht nummerierter Verbindungen .....	201
5.2	Synthesen und Charakterisierungen .....	212
5.2.1	Synthese und Reaktivität der Komplexe der frühen Übergangsmetalle .....	212
5.2.2	Synthese und Reaktivität der Gruppe-8-Komplexe .....	214
5.2.3	Synthese und Reaktivität der Gruppe-9-Komplexe .....	219
5.2.4	Synthese und Reaktivität der Gruppe-10-Komplexe .....	223
5.2.5	Cycloadditionsreaktionen des Diborabenzols <b>I</b> .....	233
5.2.6	Reaktivität der Diboraarene <b>I</b> und <b>II<sup>Me</sup></b> gegenüber Chalcogenen .....	235
5.2.7	Weitere Reaktivitäten des Diboraanthracens <b>II<sup>Me</sup></b> .....	242
5.2.8	Synthese und Reaktivität des Diboranaphthalins <b>III</b> .....	249
5.2.9	Synthese und Reaktivität des Diborapentacens <b>IV</b> .....	253

---

<b>VI</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>257</b>
6.1	Abbildungen weiterer Kristallstrukturen .....	257
6.2	Abbildungen weiterer UV/Vis-Absorptionsspektren .....	259
6.3	Abbildungen von FT/IR-Absorptionsspektren .....	269
6.4	Abbildungen von Raman-Spektren .....	278
6.5	Abbildungen weiterer Cyclovoltammogramme .....	279
6.6	Abbildungen weiterer ESR-Spektren .....	281
6.7	Anhang zur Kristallstrukturanalyse .....	282
<b>VII</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>296</b>
<b>VIII</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>309</b>

---

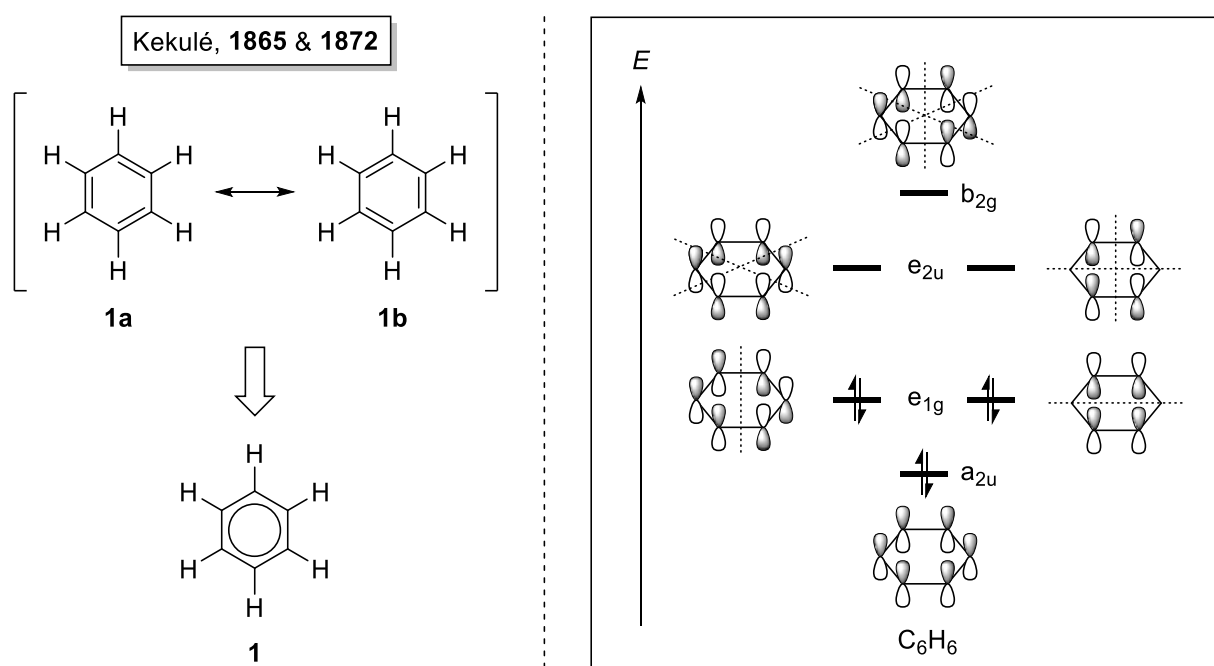




# I Einleitung

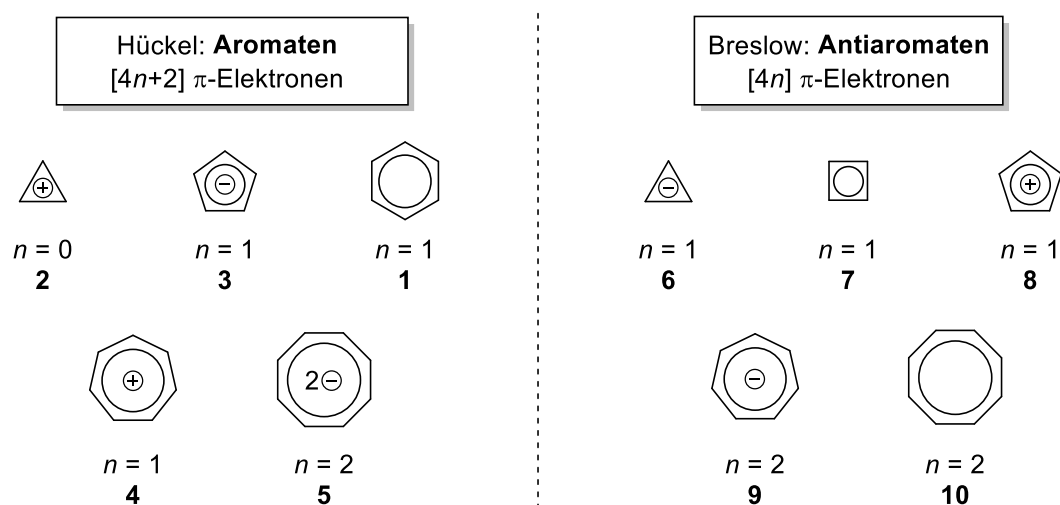
## 1.1 Die Geschichte und das Konzept der Aromatizität

Der Begriff der Aromatizität ist wohl eines der grundlegendsten Konzepte in der Chemie und findet seine Anfänge in der Entdeckung des Benzols durch FARADAY im Jahr 1825.<sup>[2]</sup> Ausgehend von einer öligen Mischung, die als Nebenprodukt bei der damaligen Produktion von Leuchtgas anfiel, gelang ihm durch fraktionierende Destillation die Isolierung einer neuen Verbindung, die er als „*bi-carburet of hydrogen*“ bezeichnete. Dabei bestimmte er die physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindung, die sich im Nachhinein als das Benzol herausstellte, wie Dichte, Schmelz- und Siedepunkt für damalige Verhältnisse erstaunlich genau. Die Struktur dieser Verbindung mit der empirischen Summenformel  $C_6H_6$  war lange Zeit ein Rästel und so versuchten sich zunächst zahlreiche Chemiker an der Strukturaufklärung, bis KEKULÉ schließlich im Jahr 1865 eine cyclische Struktur mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen postulierte.<sup>[3]</sup> Die später von ihm beschriebenen 1,3,5-Cyclohexatrien-Grenzstrukturen, die oszillierend ineinander übergehen, stellen die bis heute anerkannte Resonanzformeln des Benzols dar, wobei alle Kohlenstoffatome in gleicher Weise miteinander verknüpft sind und die mesomeren Grenzstrukturen **1a** und **1b** nicht unterschieden werden können (Abbildung 1, links).<sup>[4]</sup> Für diese neue Klasse an Verbindungen wurde aufgrund ihres charakteristischen Geruchs im Laufe der Zeit der Begriff der „Aromaten“ geprägt.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 1.** Links: Mesomere Grenzstrukturformeln **1a** und **1b** des Benzols nach KEKULÉ sowie die delokalisierte Schreibweise **1**. Rechts: Qualitatives Molekülorbitaldiagramm des Benzols ( $E$  = Energie).

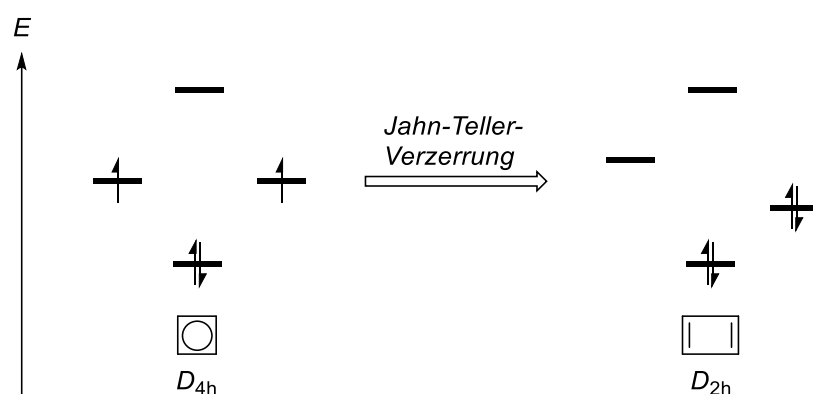
Erste experimentelle Belege über die Bindungsparameter aromatischer Verbindungen lieferte LONSDALE im Jahr 1928 durch die röntgenkristallographische Untersuchung des Hexamethylbenzols.<sup>[6-7]</sup> In den 1930er Jahren gelang es schließlich HÜCKEL, die Struktur und die ungewöhnlich hohe thermodynamische Stabilität dieser Verbindung mittels mathematisch-physikalischer Ansätze zu erklären, woraus sich das heute bekannte Konzept der Aromatizität entwickelte. Demnach ist ein System als aromatisch zu bezeichnen, wenn bestimmte Kriterien erfüllt sind. Dazu zählen das Vorliegen einer planaren Struktur, cyclisch konjugierte  $\pi$ -Bindungen und eine  $\pi$ -Elektronenzahl von  $[4n+2]$  ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ), unabhängig von der Ladung oder der Ringgröße der Verbindung. Abbildung 2 zeigt die einfachsten, formalen Aromaten, die auf Basis dieser Prinzipien konstruiert werden können. Den kleinsten Vertreter stellt das Cyclopropenylkation (**2**) mit einem  $2\pi$ -Elektronensystem dar, wobei die größeren Systeme wie das Cyclopentadienylanion (**3**), das Benzol (**1**) und das Tropyliumkation (**4**) mit jeweils sechs  $\pi$ -Elektronen isoelektronisch zueinander sind. Ein Beispiel für ein aromatisches  $10\pi$ -Elektronensystem ist klassischerweise das Cyclooctatetraenyldianion (**5**). HÜCKEL übertrug die Bedingungen der Aromatizität ebenfalls auf heterocyclische Moleküle, die im Vergleich zu Carbocyclen lediglich eine reduzierte Symmetrie aufweisen.<sup>[8-10]</sup> Die hohe Stabilität der Aromaten basiert auf der sogenannten Resonanzstabilisierungsenergie, die den Energiegewinn widerspiegelt, der beispielsweise durch die Delokalisierung der Elektronen in Benzol im Vergleich zu einem hypothetischen Cyclohexa-1,3,5-trien erhalten wird. In ähnlicher Form kann dies ebenfalls für linear konjugierte Verbindungen wie beispielsweise das Buta-1,3-dien beobachtet werden.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 2.** Modellverbindungen der einfachsten Aromaten nach HÜCKEL (links) und Antiaromaten nach BRESLOW (rechts).

Weitere Aufschlüsse über die Bindungslängen im Benzolmolekül wurden von STOICHEFF durch Raman-Spektroskopie der Verbindung in der Gasphase erhalten.<sup>[12-13]</sup> Aufbauend auf vorherigen Ergebnissen<sup>[14-17]</sup> war es COX *et al.* im Jahr 1958 schließlich möglich, die Stammverbindung Benzol durch Röntgendiffraktometrie zu untersuchen, wobei sich hier die planare Struktur und äquidistante C–C-Abstände (ca. 1.39 Å) bestätigten.<sup>[18]</sup> Ausgehend von diesen Ergebnissen entwickelte sich die bis heute bekannte Lewis-Formel **1**, die eine vollständige Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte im Benzolring repräsentiert (Abbildung 1, links). Des Weiteren gelang es, die elektronische Struktur des Benzols mithilfe der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) aufzuklären, wobei sich zeigt, dass mit zunehmender Anzahl an Knotenebenen auch die energetische Lage der Grenzorbitale steigt (Abbildung 1, rechts).<sup>[19]</sup>

Den aromatischen Verbindungen steht systematisch die Klasse der Antiaromaten gegenüber, deren Name vor allem von BRESLOW geprägt wurde. Diese besitzen eine  $\pi$ -Elektronenzahl von  $[4n]$  ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) und sind im Gegensatz zu Aromaten energetisch destabilisiert, was mit einer erhöhten Reaktivität dieser Verbindungen einhergeht. Abbildung 2 fasst einige einfache, formale Antiaromaten zusammen, wobei das Cyclopropenylanion (**6**), das Cyclobutadien (**7**) und das Cyclopentadienylkation (**8**) mit vier  $\pi$ -Elektronen isoelektronisch zueinander sind. Dies gilt ebenfalls für das nächsthöhere Tropyliumanion (**9**) und das Cyclooctatetraen (**10**) mit jeweils acht  $\pi$ -Elektronen.<sup>[20-23]</sup> Diese Moleküle sind jedoch teilweise nur hypothetische Verbindungen, da einige antiaromatische Verbindungen aufgrund der energetischen Entartung der Grenzorbitale eine JAHN-TELLER-Verzerrung zweiter Ordnung eingehen.<sup>[24-25]</sup> Im  $D_{4h}$ -symmetrischen Cyclobutadien liegen beispielsweise zwei entartete, einfach besetzte Orbitale vor, sodass diese Verbindung eigentlich als Biradikal zu klassifizieren ist (Abbildung 3).



**Abbildung 3.** Symmetrierniedrigung und Energiegewinn des Cyclobutadiens durch JAHN-TELLER-Verzerrung zweiter Ordnung.

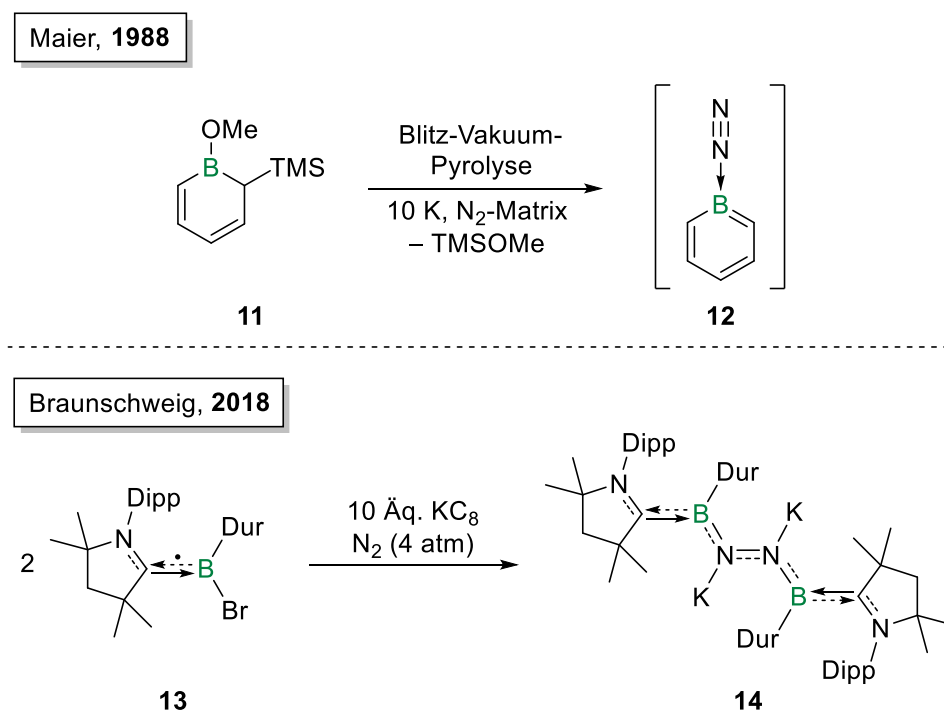
## **EINLEITUNG**

---

Durch die JAHN-TELLER-Verzerrung nimmt die Verbindung eine  $D_{2h}$ -Symmetrie ein, bei der zwei isolierte C–C-Einfachbindungen und C–C-Doppelbindungen vorliegen. Diese Verringerung der Symmetrie geht mit einem Energiegewinn einher, da das HOMO (HOMO = *highest occupied molecular orbital*) energetisch abgesenkt wird und die ehemals separierten Elektronen nun gepaart sind, wodurch das Molekül in einem Singulett-Grundzustand vorliegt.<sup>[26]</sup> Neben theoretischen Betrachtungen konnte dies bereits durch Matrix-Studien nachgewiesen werden.<sup>[27]</sup>

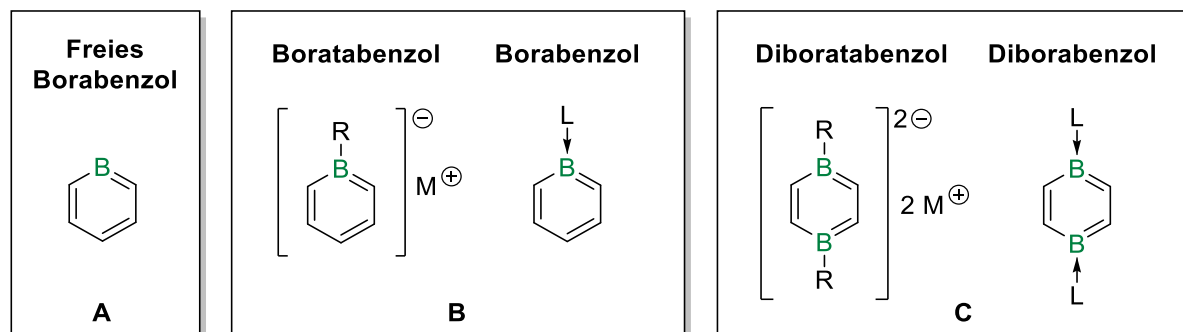
## 1.2 Definition und Klassifizierung borhaltiger Heteroaromaten

Ausgehend von Benzol kann durch den formalen Austausch einer CH-Einheit durch ein Boratom die Verbindungsklasse der Borabenzole abgeleitet werden, die ebenfalls HÜCKEL-aromatische Moleküle darstellen. Die Stammverbindung, das freie Borabenzol mit der Summenformel  $C_5H_5B$ , besitzt keinen exocyclischen Substituenten am Boratom und stand schon früh im Fokus quantenchemischer Untersuchungen, die für diese Verbindung aufgrund des nicht erfüllten Oktetts am Boratom eine sehr hohe Lewis-Acidität prognostizierten.<sup>[28-29]</sup> Die daraus resultierende hohe Reaktivität ist auch der Grund, weshalb ein freies Borabenzol bis zum heutigen Tage nicht isoliert werden konnte. Dennoch gelang es der Gruppe um MAIER im Jahr 1988, das freie Borabenzol ausgehend von Boracyclohexa-2,5-dien **11** mittels Blitz-Vakuum-Pyrolyse in einer Stickstoffmatrix bei 10 K zu generieren und als das Distickstoff-Addukt **12** zu stabilisieren (Schema 1, oben). Diese hochreaktive Verbindung wurde mittels IR-Spektroskopie (IR = Infrarot) in der Matrix untersucht, wobei für die NN-Streckschwingung des koordinierenden Distickstoffes eine Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 2198 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt wurde.<sup>[30]</sup> Dies stellt zudem ein frühes und seltenes Beispiel für die formale Fixierung von Distickstoff durch ein p-Block-Element dar. Erst drei Jahrzehnte später gelang es der Gruppe um BRAUNSCHWEIG erstmals, durch den Einsatz *in-situ*-generierter Borylene unter Normalbedingungen Distickstoff zu fixieren und zu reduzieren (Schema 1, unten).<sup>[31]</sup>



**Schema 1.** Oben: Synthese und Matrixisolation des Distickstoff-Borabenzol-Addukts **12** durch MAIER. Unten: Erste Fixierung von Distickstoff durch ein p-Block-Element unter Normalbedingungen durch BRAUNSCHWEIG (TMS = Trimethylsilyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, Dur = Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl).

Das hochreaktive, freie Borabenzol (Abbildung 4, **A**) kann durch die Einführung anionischer Substituenten oder neutraler Liganden am Boratom stabilisiert werden, wodurch das Oktett am Boratom erfüllt und der Elektronenmangel abgesättigt wird. Die dadurch erhaltenen Verbindungsklassen werden in die sogenannten anionischen Boratabenzole und die neutralen Borabenzole unterteilt (Abbildung 4, **B**).

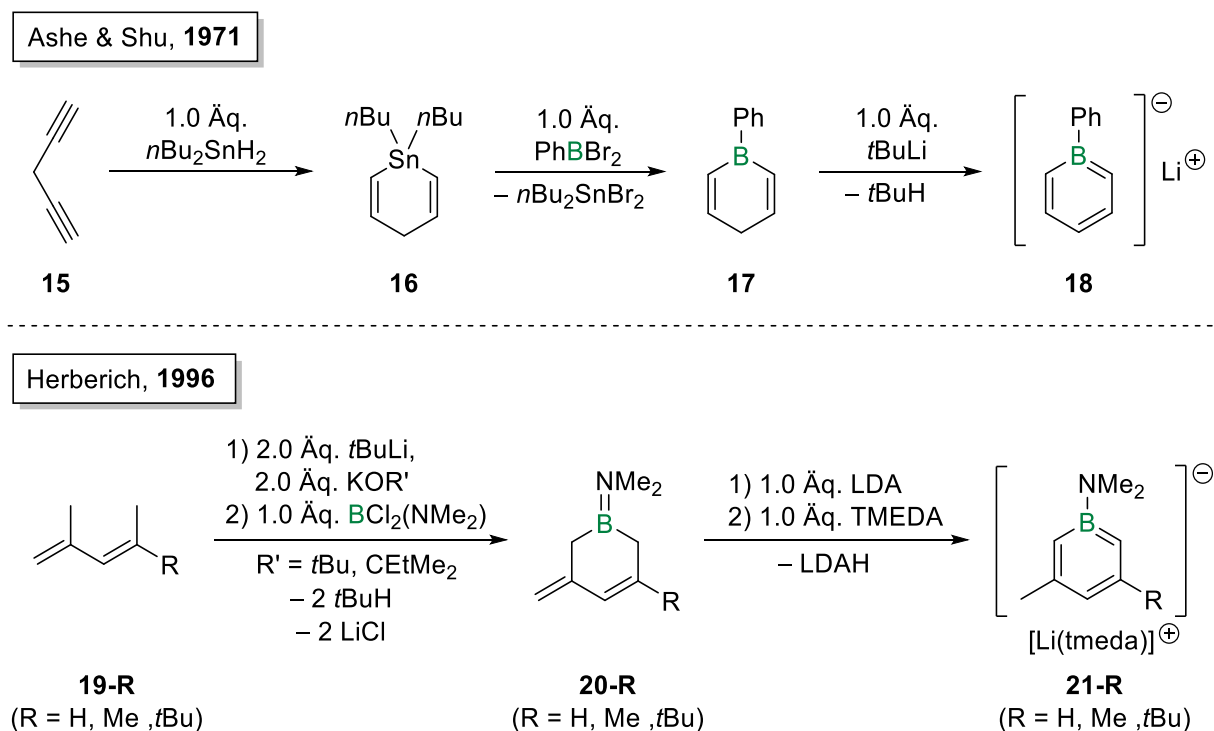


**Abbildung 4.** Strukturelle Unterscheidung zwischen freiem Borabenzol **A**, Bora(ta)benzolen **B** und Dibora(ta)benzolen **C** (R = anionischer Ligand, L = neutrale Lewis-Base,  $M^+$  = Kation).

Durch formalen Austausch einer weiteren CH-Einheit im Benzolring durch ein Boratom gelangt man schließlich zur Klasse der Diborabenzole, wobei je nach relativer Stellung der Boratome zwischen den 1,2-, 1,3- und 1,4-Konstitutionsisomeren unterschieden wird. Analog zum freien Borabenzol gelang die Isolierung eines freien Diborabenzols ohne Substituenten an den Boratomen bislang nicht. Die Verbindung wurde jedoch in all ihren isomeren Formen quantenchemischen Untersuchungen unterzogen. Die Gruppe um RAABE zeigte in diesem Zusammenhang, dass das freie 1,3-Diborabenzol das energetisch stabilste Isomer darstellt, gefolgt vom freien 1,4-Diborabenzol und schließlich dem 1,2-Diborabenzol. In allen Fällen weist das LUMO (LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*)  $\sigma$ -Symmetrie auf und ist hauptsächlich an den zwei Boratomen lokalisiert, was eine sehr hohe Lewis-Acidität und Reaktivität der Verbindungen voraussagt. Zudem sind alle drei Isomere durch cyclische Konjugation stabilisiert und es liegt ein geschlossenschaliger Singulett-Grundzustand vor.<sup>[32]</sup> Ebenso wie das freie Borabenzol können auch die freien Diborabenzole durch verschiedene Substituenten an den Boratomen stabilisiert werden. Auf diese Weise werden die Klassen der dianionischen Diboratabenzole und neutralen Diborabenzole erhalten werden, von denen beispielhaft nur das jeweilige 1,4-Isomer (**C**) in Abbildung 4 gezeigt ist.

### 1.3 Darstellung und Reaktivität von Borata- und Borabenzolen

Die Geschichte der Borata- und Borabenzolchemie findet seine frühen Anfänge in den 1970er Jahren und ist eng verknüpft mit der Synthese erster Metallkomplexe dieser Verbindungsklassen, wie im Folgenden aufgezeigt werden soll.<sup>[33]</sup> So waren es ASHE und SHU, die 1971 mit der Synthese des ersten metallfreien Boratabenzols den Grundstein für die weiteren Entwicklungen in der Chemie borhaltiger Arenverbindungen legten. Als Startpunkt diente in diesem Fall Penta-1,4-dien (**15**), welches in einer doppelten Hydrostannylierungsreaktion mit Di(*n*-butyl)zinndihydrid zunächst zu Stannacyclohexa-2,5-dien (**16**) umgesetzt wurde (Schema 2, oben). Dieser Stannacyclus wurde im weiteren Verlauf durch einen Zinn-Bor-Austausch mit Dibrom(phenyl)boran (PhBBr<sub>2</sub>) in 1-Phenylboracyclohexa-2,5-dien (**17**) überführt. Die abschließende Deprotonierung mit *tert*-Butyllithium führte zur Bildung des Lithiumsalzes des 1-Phenylboratabenzols (**18**), das den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse darstellt.<sup>[34]</sup>

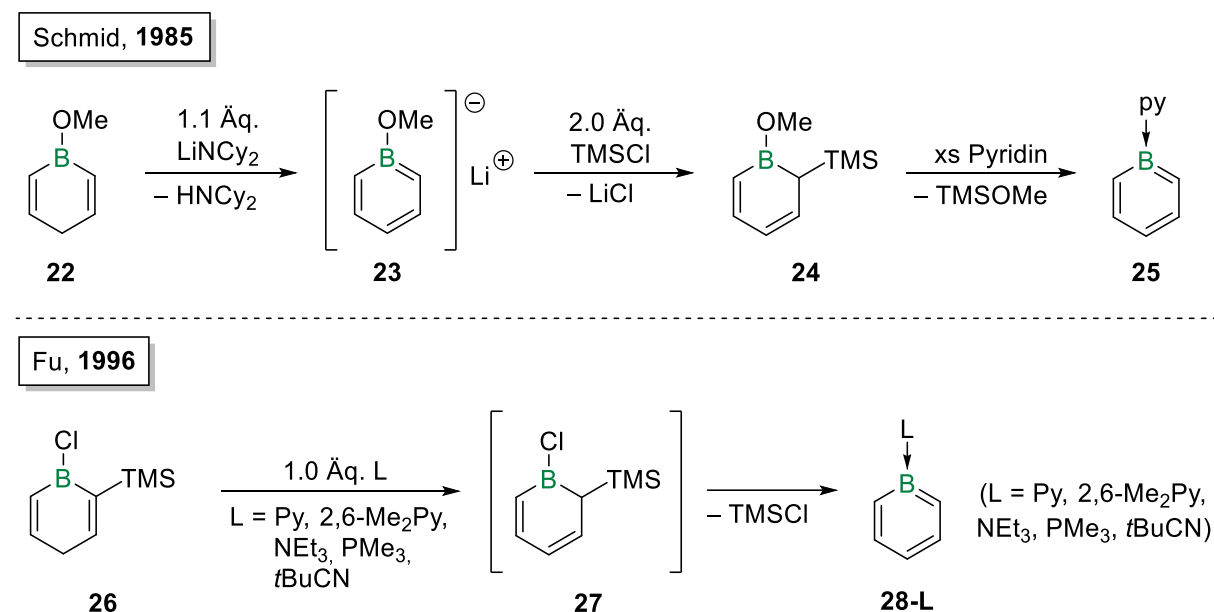


**Schema 2.** Oben: Darstellung des ersten metallfreien Boratabenzols **18** durch ASHE und SHU. Unten: Alternative Syntheseroute zu den substituierten Boratabenzolderivaten **21-R** (R = H, Me, *t*Bu) (LDA = Lithiumdiisopropylamid, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin).

Der Gruppe um HERBERICH war es 25 Jahre später möglich, eine alternative Syntheseroute zu substituierten Boratabenzolen zu etablieren, wobei diese eine Weiterentwicklung beziehungsweise Modifikation zuvor publizierter Synthesestrategien darstellt.<sup>[35-37]</sup> Dabei wird zunächst eine zweifache Deprotonierung der Penta-1,5-dien-Derivate **19-R** (R = H, Me, *t*Bu)

vorgenommen, gefolgt von einem Ringschluss durch Umsetzung mit Dichlor(dimethylamino)boran ( $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)$ ), was zur Bildung der Boracyclen **20-R** ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}$ ) führt (Schema 2, unten). Diese werden dann in einer finalen Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) unter Zugabe von  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu den Boratabenzolsalzen **21-R** ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}$ ) umgesetzt.<sup>[37]</sup>

Die Gruppe um SCHMID war es letztendlich, die im Jahr 1985 erstmals die Darstellung eines neutralen, Lewis-Basen-stabilisierten Borabenzols realisieren konnte.<sup>[38]</sup> Den Ausgangspunkt für die Synthese bildet das 1-Methoxyboracyclohexa-2,5-dien (**22**), welches in Anlehnung an die Boratabenzol-Synthese von ASHE und SHU durch Umsetzung des Stannacyclus **16** mit Bortribromid ( $\text{BBr}_3$ ) und anschließender Zugabe von Dimethylether dargestellt wurde.<sup>[34,39-40]</sup> Im weiteren Verlauf wird Verbindung **22** durch Zugabe von Lithiumdicyclohexylamid ( $\text{LiNCy}_2$ ) zum 1-Methoxyboratabenzol **23** umgesetzt, das anschließend mit Trimethylsilylchlorid zum Intermediat **24** reagiert. Im letzten Schritt wird Verbindung **24** mit einem Überschuss Pyridin (Py) versetzt, sodass unter Siloxaneliminierung das Pyridin-Borabenzol **25** gebildet wird (Schema 3, oben).<sup>[38]</sup>



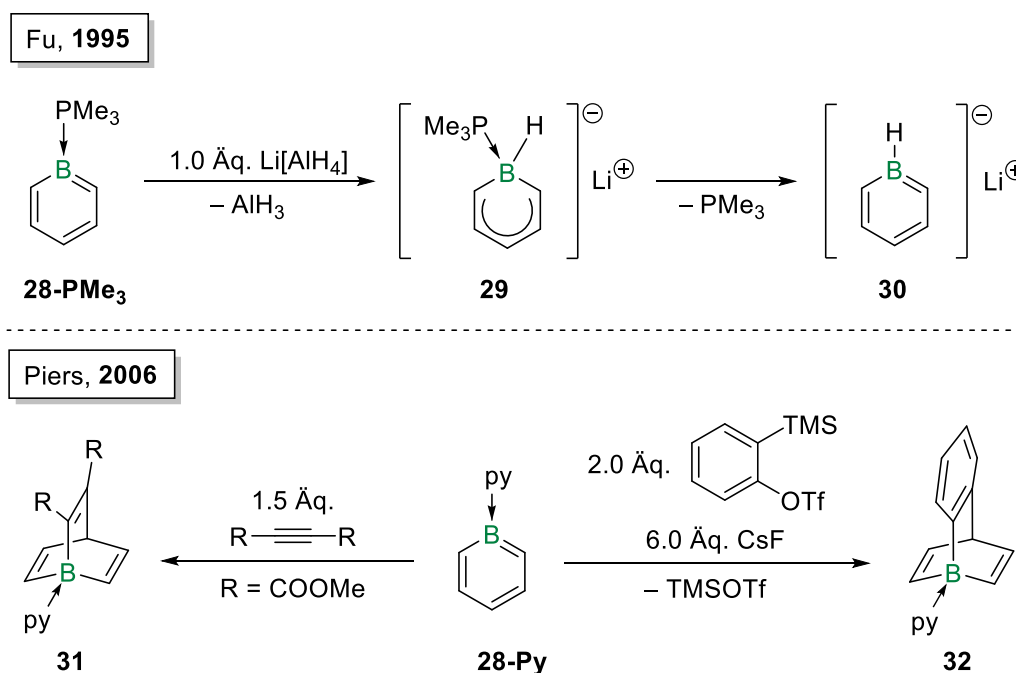
**Schema 3.** Oben: Darstellung des ersten neutralen Borabenzols **25** nach SCHMID. Unten: Optimierte und allgemeine Syntheseroute zu den Basen-stabilisierten Borabenzolen **28-L** ( $\text{L} = \text{Py}, 2,6\text{-Me}_2\text{Py}, \text{NEt}_3, \text{PMe}_3, t\text{BuCN}$ ) nach FU (Py = Pyridin).

Basierend auf den Beobachtungen von SCHMID und den frühen Pionierarbeiten von ASHE und SHU entwickelte die Gruppe um FU wenige Jahre später eine optimierte Methode für die Darstellung einer Reihe von Basen-stabilisierten Borabenzolen. Der entscheidende Unterschied liegt hierbei in der frühen Einführung eines Trimethylsilylsubstituenten in *ortho*-Position zum Boratom. Analog zu der in Schema 3 gezeigten Synthese von ASHE und SHU wird von



1-Trimethylsilylpenta-1,4-diin ausgegangen, welches *via* doppelter Hydrostannylierung mit Di(*n*-butyl)zinnhydrid cyclisiert wird. Im weiteren Verlauf findet ein Zinn-Bor-Austausch mit Bortrichlorid ( $\text{BCl}_3$ ) zu Verbindung **26** statt, die den Ausgangspunkt für die Synthese der Borabenzole darstellt (Schema 3, unten). Durch Zugabe der gewünschten Lewis-Base erfolgt eine Halogensilaneliminierung unter Bildung der neutralen Borabenzole **28-L** ( $\text{L} = \text{Py}$ , 2,6- $\text{Me}_2\text{Py}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ , *t*BuNC;  $\text{Py} = \text{Pyridin}$ ), wobei hier neben Aminbasen wie Pyridin, 2,6-Lutidin oder Triethylamin auch andere Basen wie Trimethylphosphan oder *tert*-Butylisonitril verwendet werden können. Weitere experimentelle Untersuchungen zeigten außerdem, dass durch Zugabe der Lewis-Base erst eine Isomerisierung zum Intermediat **27** erfolgt, bevor schließlich die Eliminierungsreaktion stattfindet.

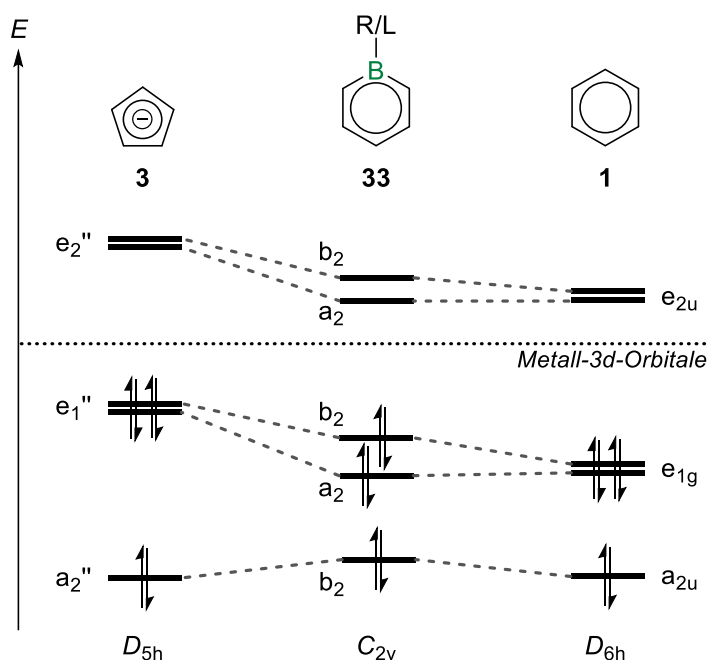
Die Lewis-Basen in neutralen Borabenzolen können im Allgemeinen durch anionische Nucleophile ersetzt werden, wodurch die entsprechenden Boratabenzol-Salze generiert werden. Dadurch war es FU und Mitarbeitern beispielsweise möglich, ausgehend von  $\text{PMe}_3$ -Borabenzol **28-PMe<sub>3</sub>** durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ) das Lithium-1*H*-Boratabenzol (**30**) darzustellen, welches die Stammverbindung dieser Substanzklasse repräsentiert (Schema 4, oben).<sup>[41]</sup> Die Reaktion verläuft experimentellen Befunden zufolge in einem Additions-Eliminierungsmechanismus über das intermediäre Borat **29**. Neben einer Reihe weiterer Beispiele zeigte die Gruppe um FU zudem, dass durch die  $\pi$ -Komplexierung des Borabenzols **28-PMe<sub>3</sub>** an ein  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment die Neigung der Verbindung zur nucleophilen aromatischen Substitution am Boratom deutlich erhöht wird.<sup>[42]</sup>



**Schema 4.** Oben: Synthese des 1*H*-Boratabenzols **30** ausgehend von  $\text{PMe}_3$ -Borabenzol **28-PMe<sub>3</sub>** nach FU. Unten: [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des Pyridin-Borabenzols **28-Py** nach PIERS (OTf = Trifluormethansulfonat).

Seit der Entwicklung einer effizienten Synthese der Borabenzole durch FU wuchs auch das Interesse, die Reaktivität dieser Substanzklasse näher zu untersuchen. Eine interessante Entdeckung machten hierbei PIERS *et al.* im Jahr 2006, indem sie erstmalig Cycloadditionsreaktionen der Borabenzole demonstrierten. Ausgehend von dem Pyridin-stabilisierten Borabenzol **28-Py** führen die Umsetzungen mit elektronenarmen Alkinen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) oder einem hochreaktiven, *in situ* generierten Arin zur Bildung der 1-Borabarrelene **31** und **32** (Schema 4, unten).<sup>[43]</sup> Diese bicyclischen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie Addukte formaler Lewis-Supersäuren sind, weshalb die Klasse der Barrelene zudem auch im Zentrum aktueller Forschung steht.<sup>[44]</sup> Die Boratome sind durch die käfigartige, rigide Struktur aus der idealen trigonal-planaren Koordinationsgeometrie in eine pyramidale Anordnung gezwungen, sodass die Lewis-Acidität deutlich angehoben wird.

Vertreter der Borata- und Borabenzole hielten seit ihrer erstmaligen Synthese vor allem Einzug in die Metallkomplexchemie, da sie aufgrund ihrer  $6\pi$ -Aromatizität einen unmittelbaren Vergleich zu verwandten, carbocyclischen Liganden erlauben (Schema 5, unten rechts). So sind Boratabenzole in Bezug auf das  $\pi$ -System isoelektronisch zum Cyclopentadienid und damit formal anionisch gebunden, wodurch die Oxidationsstufe des Metalls im Komplex um eine Einheit erhöht wird. Dagegen sind Borabenzole als neutrale  $6\pi$ -Liganden anzusehen und damit isoelektronisch zu Benzol, wodurch die Oxidationsstufe des Metalls bei Koordination unverändert bleibt. Abbildung 5 zeigt ein qualitatives Korrelationsdiagramm, in dem die Grenzorbitale des Cyclopentadienylanions (**3**), eines beliebig substituierten Bora(ta)benzols **33** und des Benzols (**1**) vergleichend gegenübergestellt sind. Die Inkorporation einer Boreinheit in den Benzolring führt zum einen zu einer Symmetrierniedrigung und einer damit einhergehenden Aufhebung der Entartung der e-Orbitale, wie sie für die das Benzol und das Cyclopentadienylanion vorzufinden ist. Zum anderen führt das elektropositive Boratom allgemein zur energetischen Anhebung der Grenzorbitale verglichen zum Benzol. Dadurch ist das Bora(ta)benzol **33** ein besserer  $\pi$ -Donor als Benzol, jedoch ein schwächerer  $\pi$ -Donor verglichen mit dem Cyclopentadienylanion. Wird hingegen die relative Lage der jeweiligen zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale im Vergleich zur energetischen Lage der Metall-3d-Orbitale betrachtet, so zeigt sich eine entgegengesetzte Reihenfolge in Bezug auf die  $\delta$ -Akzeptoreigenschaften der drei Liganden in der Wechselwirkung mit einem Metall. Das Bora(ta)benzol **33** ist demnach ein deutlich stärkerer  $\delta$ -Akzeptor als das Cyclopentadienylanion und energetisch fast auf einer Höhe mit dem Benzol.<sup>[45-49]</sup>



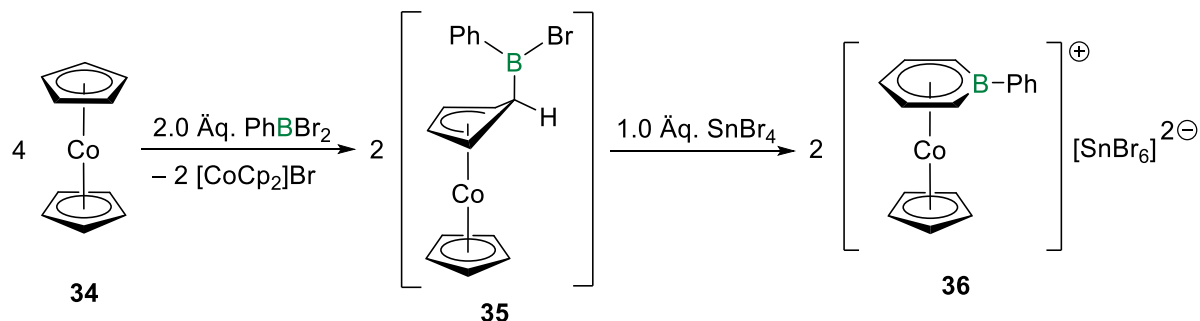
**Abbildung 5.** Qualitatives Korrelationsdiagramm der Grenzorbitale des Cyclopentadienylanions (**3**), eines beliebig substituierten Bora(ta)benzols **33** und des Benzols (**1**) zur Veranschaulichung der Ligandeneigenschaften.

Wie bereits anfänglich erwähnt, ist vor allem die Chemie der Boratabenzole geschichtlich eng verknüpft mit dem Auftreten dieser Verbindungsklasse in der Komplexchemie. So wurde das erste metallgebundene Boratabenzol direkt in der Koordinationssphäre des Metalls generiert, wie HERBERICH und Mitarbeiter im Jahr 1970 zeigten. Diese setzten Cobaltocen (**34**) zunächst mit Dibrom(phenyl)boran um, wobei die anschließende Zugabe von Zinntetrabromid ( $\text{SnBr}_4$ ) zur Bildung des Boratabenzolkomplexes **36** führte (Schema 5, oben). Bei der Reaktion findet zunächst eine Eielektronenreduktion des Halogenborans durch ein Äquivalent Cobaltocen statt, wobei das entstehende  $[\text{PhBBr}]^{\cdot-}$ -Radikal an einen Cyclopentadienylsubstituenten eines weiteren Äquivalents Cobaltocen addiert und Verbindung **35** gebildet wird. Bei der anschließenden Halogenidabstraktion mit Zinntetrabromid kommt es schließlich zur Insertion des Borylfragments in den Cyclopentadienylliganden unter Bildung des Produktes **36**.<sup>[50]</sup> Dieselbe Arbeitsgruppe zeigte in nachfolgenden Publikationen außerdem, dass ausgehend von Boratabenzol-Cobaltkomplexen metallfreie Boratabenzole durch gezielte Zersetzungsreaktionen mit Cyaniden oder Alkalimetallen erzeugt werden können.<sup>[51-52]</sup>

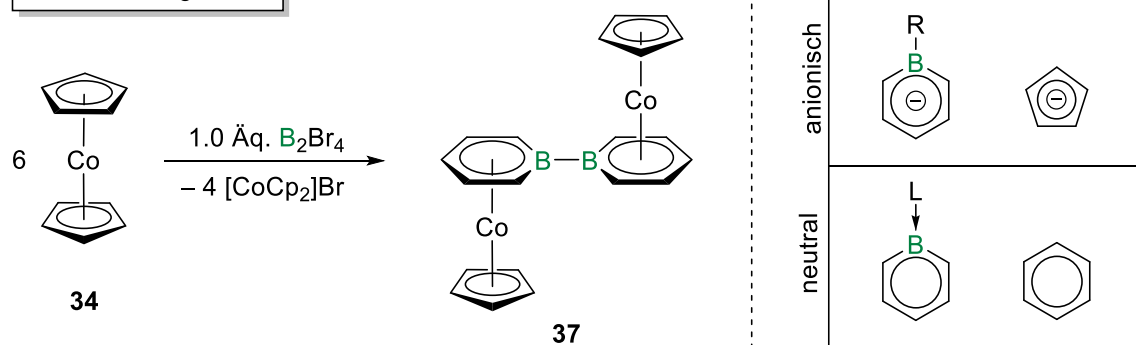
Basierend auf diesen Ergebnissen war es der Gruppe um BRAUNSCHWEIG im Jahr 2016 möglich, ausgehend von Cobaltocen (**34**) durch die analoge Reaktion mit Tetrabromdiboran(4) ( $\text{B}_2\text{Br}_4$ ) den ersten binuclearen 1,1'-Bis(boratabenzol)komplex **37** darzustellen (Schema 5, unten links). Aufgrund der Verwandtschaft der Boratabenzole zum Cyclopentadienid entwickelte sich im Verlauf der Zeit eine vielfältige Komplexchemie dieser Verbindungsklasse, da sich diese relativ einfach über Salzeliminierungsreaktionen an Metalle binden lassen. Daher

konnte bereits eine Fülle an Boratabenzolkomplexen von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und Lanthanoiden isoliert und charakterisiert werden.<sup>[33]</sup>

Herberich, 1970

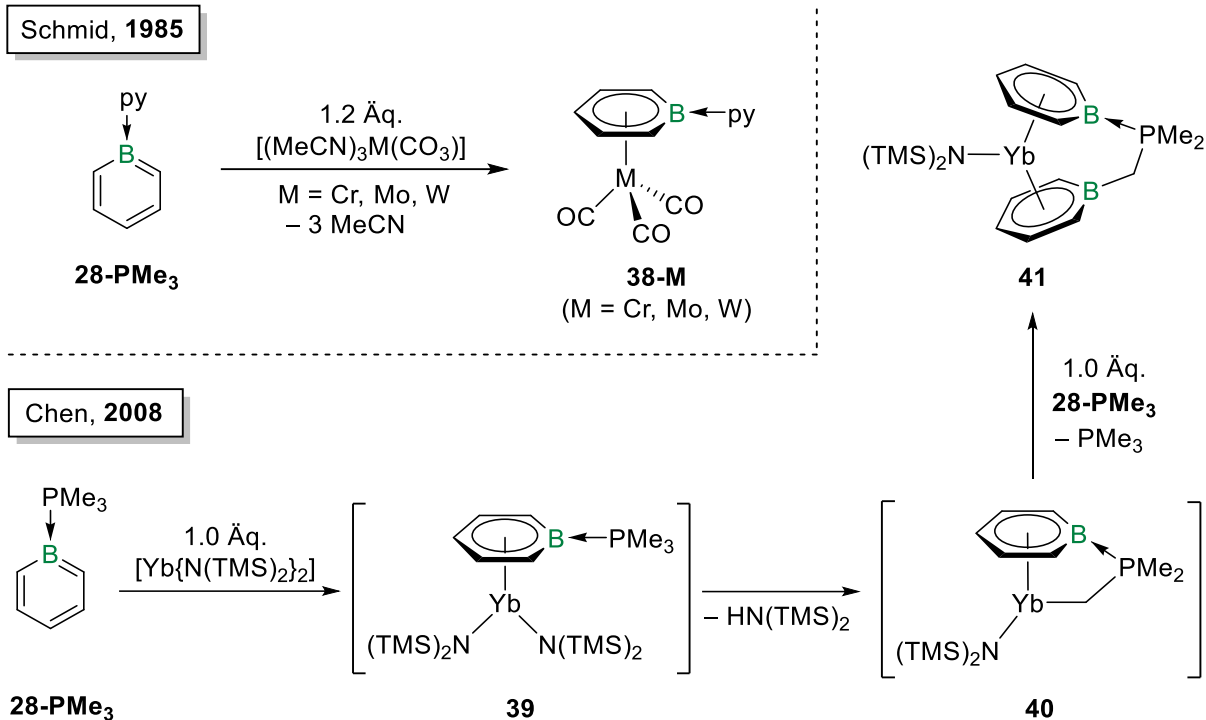


Braunschweig, 2016



**Schema 5.** Oben: Darstellung des ersten Boratabenzolkomplexes **36** durch HERBERICH. Unten links: Synthese des binuclearen 1,1'-Bis(boratabenzol)komplexes **37** durch BRAUNSCHWEIG. Unten rechts: π-Isoelektronische Beziehung zwischen anionischen beziehungsweise neutralen, 6π-aromatischen Bora- und Carbocyclen (Cp = η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl).

Bisweilen erfuhr die Komplexchemie der neutralen Borabenzole vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit, sodass bedeutend weniger Beispiele bekannt sind. Die Synthese solcher Komplexe erfolgt üblicherweise durch eine Ligandenaustauschreaktion mit geeigneten Metallkomplexen. Das erste Beispiel eines Borabenzol-Metallkomplexes wurde durch SCHMID *et al.* im Jahr 1985 vorgestellt,<sup>[53]</sup> kurze Zeit nachdem derselben Gruppe die Synthese des ersten neutralen Borabenzols gelang (*vide supra*).<sup>[38]</sup> Die Umsetzung des Pyridin-Borabenzols (**28-Py**) mit den Tris(acetonitril)metalltricarbonylen der Chromtriade führte in einer Ligandenaustauschreaktion zur Bildung der Borabenzolkomplexe **38-M** (M = Cr, Mo, W), die die ersten Verbindungen ihrer Art darstellen (Schema 6, oben). Es ließ sich außerdem nachweisen, dass eine besonders starke Wechselwirkung der Borabenzolliganden mit den Metallzentren vorliegt, da die Wellenzahlen für die CO-Streckschwingungen im Vergleich zu den analogen Benzolkomplexen der Chromtriade deutlich verringert sind.<sup>[53]</sup>

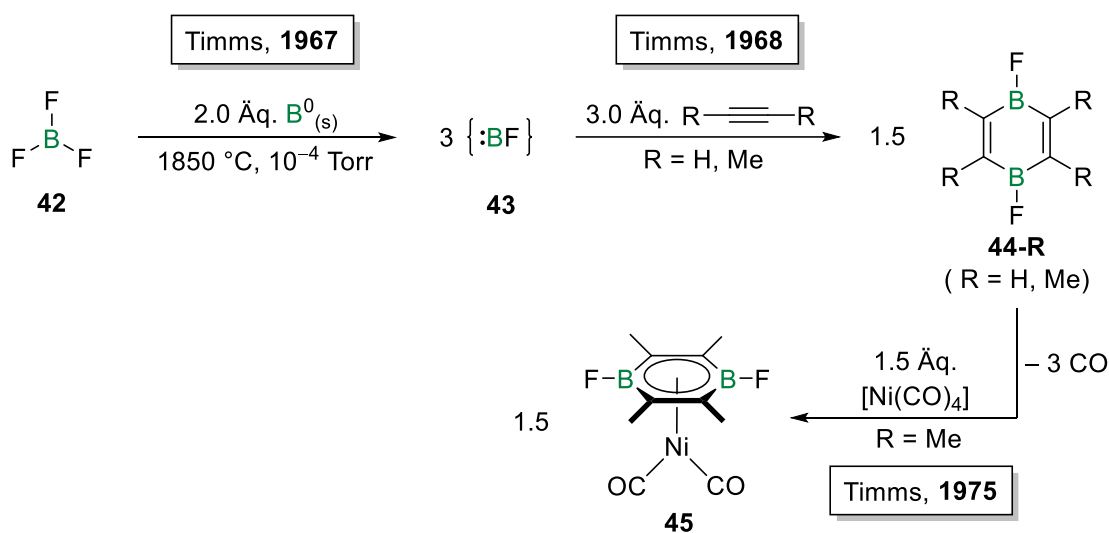


**Schema 6.** Oben: Synthese des ersten Borabenzolkomplexes **38-M** (M = Cr, Mo, W) nach SCHMID. Unten: Darstellung des ersten gemischten *ansa*-Bora(ta)benzolkomplexes **41** nach CHEN.

Im Jahr 2008 gelang CHEN ein weiterer Meilenstein in der Komplexchemie der Borata- und Borabenzole. Durch die Reaktion von zwei Äquivalenten Trimethylphosphan-Borabenzol (**28-PMe<sub>3</sub>**) mit Ytterbiumbis(trimethylsilylamid) konnte mit der dabei erhaltenen Verbindung **41** der erste Vertreter eines gemischten *ansa*-Bora(ta)benzolkomplexes dargestellt werden (Schema 6, unten). Auf Grundlage NMR-spektroskopischer Daten postulierte die Gruppe einen Reaktionsmechanismus, in dem zunächst ein Äquivalent des Borabenzols **28-PMe<sub>3</sub>** in einer  $\eta^6$ -Koordination an das Ytterbiumzentrum bindet und das Intermediat **39** bildet. Anschließend findet eine intramolekulare Deprotonierung einer Phosphan-Methylgruppe unter Ausbildung einer kovalenten Bindung des Kohlenstoffatoms zum Ytterbiumzentrum statt, wodurch Komplex **40** intermediär erhalten wird. Im letzten Schritt koordiniert nun das zweite Äquivalent des Borabenzols **28-PMe<sub>3</sub>** an das Metallzentrum und es kommt zu einer intramolekularen nucleophilen aromatischen Substitution durch die Methylbrücke unter Bildung des *ansa*-Komplexes **41**.

## 1.4 Synthese und Reaktivität von Diborata- und Diborabenzolen

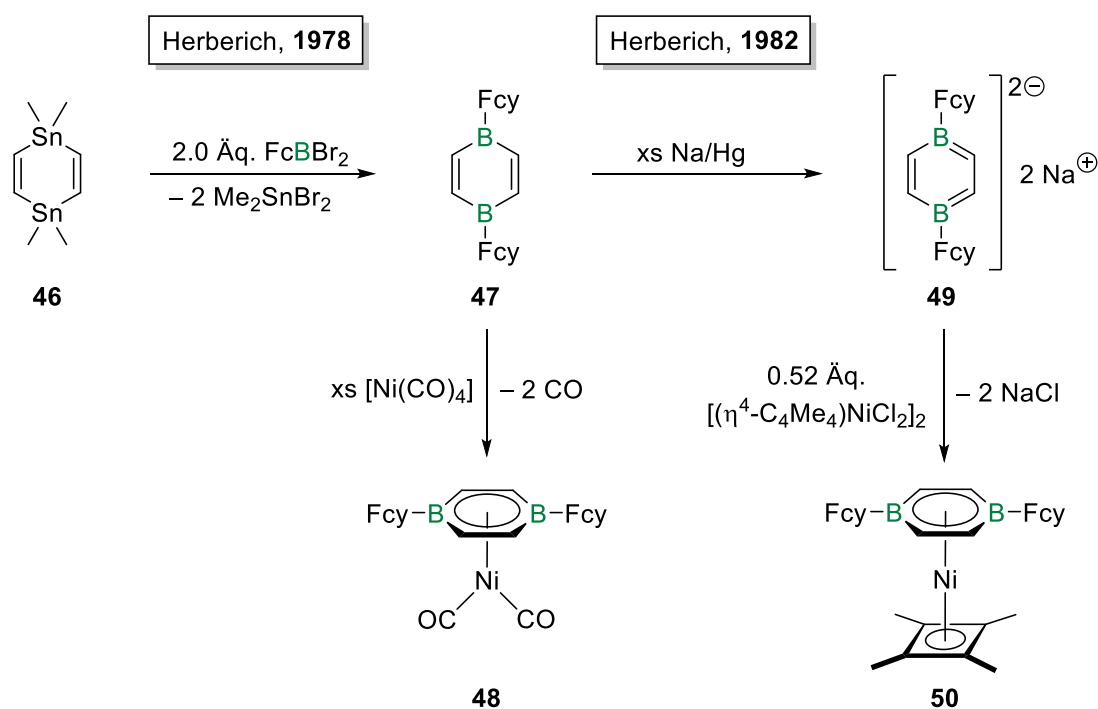
Wie anfänglich bereits beschrieben, werden durch die Einführung einer zweiten Boreinheit die Klassen der Diborata- und Diborabenzole erhalten, die im nachfolgenden Kapitel behandelt werden sollen. Die Synthese eines ersten Strukturmotivs findet seine Anfänge in Pionierarbeiten von der Gruppe um TIMMS. Diese ermöglichte 1966 erstmals die Darstellung des freien Fluorborylens  $\{:\text{BF}\}$  (**43**), welches durch Komproportionierung von Bortrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) (**42**) und elementarem Bor bei  $1850\text{ }^\circ\text{C}$  und vermindertem Druck generiert wurde (Schema 7).<sup>[54]</sup> Der eindeutige Nachweis des Fluorborylens gelang durch Abfangreaktionen mit Alkinen wie beispielsweise Acetylen oder But-2-in, wobei hier die 1,4-Diboracyclohexa-2,5-diene **44-R** ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) erhalten wurden.<sup>[55]</sup> Das Methylderivat **44-Me** fand in den Folgejahren unter anderem Anwendung als Ligand in der Komplexchemie. Durch Reaktion von Verbindung **44-Me** mit Carbonylkomplexen wie beispielsweise Nickeltetracarbonyl ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ) wurde der Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_4\text{Me}_4\text{B}_2\text{F}_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (**45**) dargestellt, welcher formal einen der ersten 1,4-Diboratabenzolkomplexe darstellt.<sup>[56-57]</sup>



**Schema 7.** Darstellung des Fluorborylens (**43**) und anschließende Abfangreaktionen mit Alkinen sowie Umsetzung des 1,4-Diboracyclohexa-2,5-diens **44-Me** zu einem der ersten 1,4-Diboratabenzolkomplexe **45** nach TIMMS.

Da die *in-situ*-Generierung des Fluorborylens apparativ aufwendig ist und harsche Reaktionsbedingungen vonnöten sind, wurde nach anderweitigen Syntheserouten für die Darstellung von 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien-Systemen gesucht. So war es schließlich die Forschungsgruppe um HERBERICH, die 1978 einen alternativen Syntheseweg ausgehend von 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distannacyclohexa-2,5-dien (**46**) etablierte (Schema 8).<sup>[58]</sup> Durch die Reaktion des Stannacyclus **46** mit zwei Äquivalenten Dibrom(ferrocenyl)boran ( $\text{FcyBBr}_2$ ,  $\text{Fcy} = \text{Ferrocenyl}$ ) erfolgte über einen zweifachen Zinn-Bor-Austausch zunächst die Synthese des

Ferrocenyl-substituierten 1,4-Diboracyclohexa-2,5-diens **47**. Diese Umsetzung gelang jedoch nur unter Verwendung des Dibrom(ferrocenyl)borans, da andere Organobordihalogenide oder Bortrihalogenide lediglich zu Bildung von ungesättigten Organoborpolymeren führten. Die weitere Umsetzung des 1,4-Diboracyclohexa-2,5-diens **47** mit einem Überschuss Nickeltetracarbonyl lieferte den zu Verbindung **45** strukturell verwandten 1,4-Diboratabenzolkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{Fcy}_2)\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (**48**).<sup>[59]</sup>

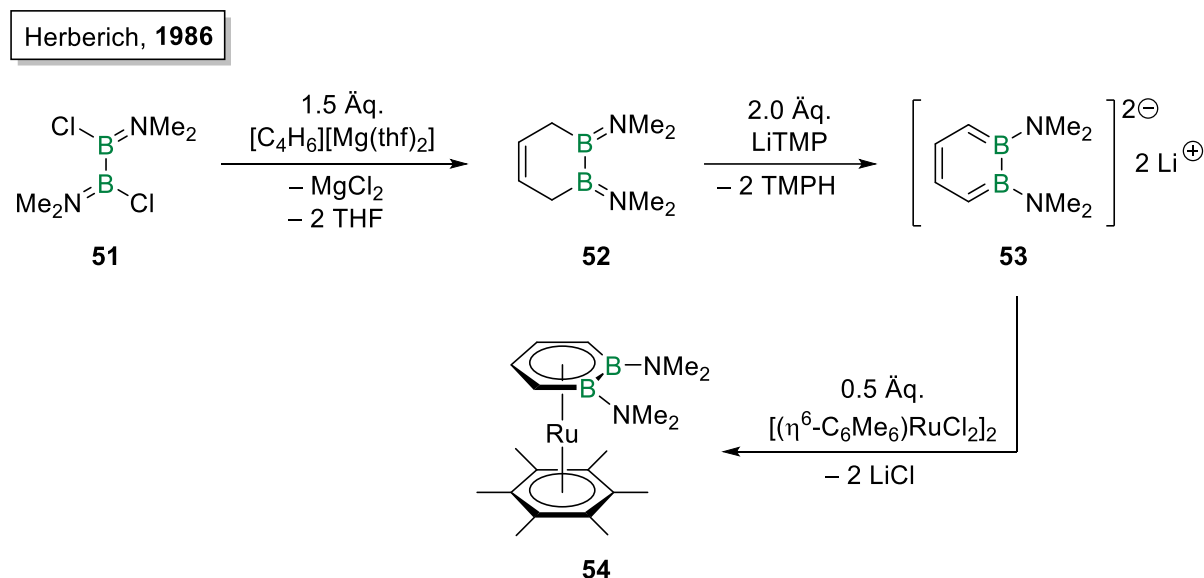


**Schema 8.** Alternative Syntheseroute zum Ferrocenyl-substituierten 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien **47** mit anschließender zweifacher Reduktion zum 1,4-Diboratabenzol-Dinatriumsalz **49** sowie Darstellung der Nickelkomplexe **48** und **50** nach HERBERICH (Fcy = Ferrocenyl).

Wenige Jahre später konnte außerdem gezeigt werden, dass Verbindung **47** mit einem Überschuss Natriumamalgam zweifach reduziert werden kann, wodurch ein  $6\pi$ -aromatisches System generiert wird (Schema 8). Das hierbei erhaltene 1,4-Diboratabenzol-Dinatriumsalz **49** stellt dabei den ersten, nicht komplexierten Vertreter der 1,4-Diboratabenzole dar. HERBERICH *et al.* nutzten Verbindung **49** zudem für die Synthese verschiedener Metallkomplexe *via* doppelter Salzeliminierung. Beispielsweise führte die Umsetzung des Dinatriumsalzes **49** mit einem halben Äquivalent  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{NiCl}_2]_2$  zur Bildung des gemischten Sandwichkomplexes  $[(\eta^6\text{-C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{Fcy}_2)\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)]$  (**50**).<sup>[60]</sup>

Neben den ersten Berichten über 1,4-Diboratabenzole und deren Metallkomplexe, die bis in die 1970er Jahre zurückreichen, wurden in den folgenden Jahrzehnten auch die ersten Beispiele für das 1,2-Isomer und das 1,3-Isomer des Diboratabenzols in ungebundener und übergangsmetallgebundener Form realisiert. Die Gruppe um HERBERICH ermöglichte im Jahr

1986 die Synthese des ersten 1,2-Diboratabenzol-Salzes **53** ausgehend von 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (**51**) (Schema 9). Dieses wurde zunächst mit einem Magnesiumorganyl zum 1,2-Diboracyclohex-4-en-Derivat **52** cyclisiert und durch anschließende Deprotonierung mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) wurde das 1,2-Diboratabenzol **53** erhalten. Die Reaktion des Dilithiumsalzes **53** mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  führte zudem zur Bildung des ersten 1,2-Diboratabenzolkomplexes **54**.<sup>[61]</sup>



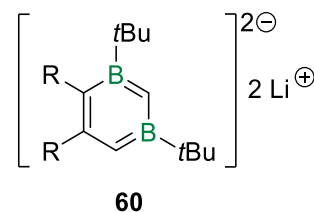
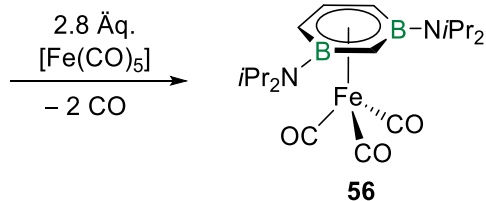
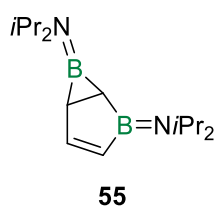
**Schema 9.** Darstellung des ersten 1,2-Diboratabenzols **53** nach HERBERICH sowie weitere Umsetzung zum ersten 1,2-Diboratabenzolkomplex **54** (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl).

Im selben Jahr war es HERBERICH und Mitarbeitern ebenfalls möglich, den ersten Vertreter eines 1,3-Diboratabenzols in der Koordinationssphäre eines Metalls darzustellen.<sup>[62]</sup> Als Ausgangspunkt diente hierbei das 2,6-Diborbicyclo[3.1.0]hex-3-en-Derivat **55**, welches zuvor durch Deprotonierung von 1-(Diisopropylamino)-3-borolen und anschließender Umsetzung mit Dichlor(diisopropylamino)boran erhalten wurde.<sup>[63-65]</sup> Die darauffolgende Ligandenaustauschreaktion mit Eisenpentacarbonyl ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ) führte zu einer metallvermittelten, symmetrieverbotenen Umlagerung des Bicyclus **55** unter Bildung des ersten 1,3-Diboratabenzol-Eisenkomplexes **56** (Schema 10).<sup>[62]</sup>

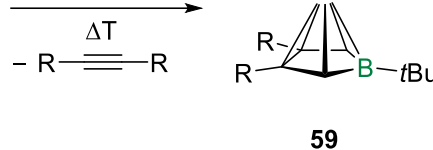
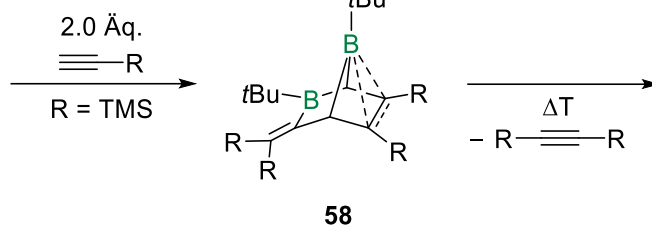
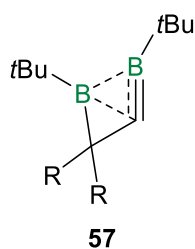
Der synthetische Zugang zum ersten nicht komplexierten 1,3-Diboratabenzol **60** gelang der Gruppe um BERNDT im Jahr 1994 durch zweifache Reduktion des Tetracarba-*nido*-hexaborans **59** mit Lithium (Schema 10). Das Carboran **59** wiederum wurde zuvor ausgehend von Borandiylboriran **57** und Trimethylsilylacetylen dargestellt, wobei nach anfänglicher [2+2]-Cycloaddition beider Verbindungen und mehreren Umlagerungsschritten zunächst das Dihomoboriren **58** entsteht. Durch thermische Belastung kommt es schließlich zur Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen unter Bildung des Carborans **59**.<sup>[66]</sup>



Herberich, 1986



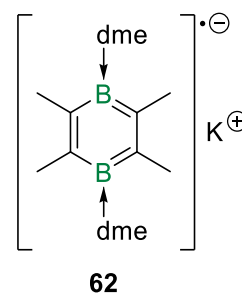
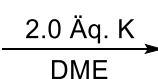
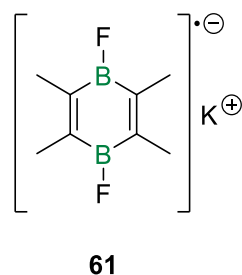
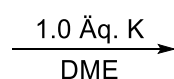
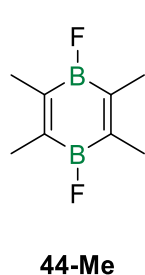
Berndt, 1994


 $2.0 \text{ Äq. Li}$ 

**Schema 10.** Oben: Darstellung des ersten 1,3-Diboratabenzol-Metallkomplexes **56** nach HERBERICH. Unten: Syntheseroute zum ersten Übergangsmetallfreien 1,3-Diboratabenzol **60** nach BERNDT.

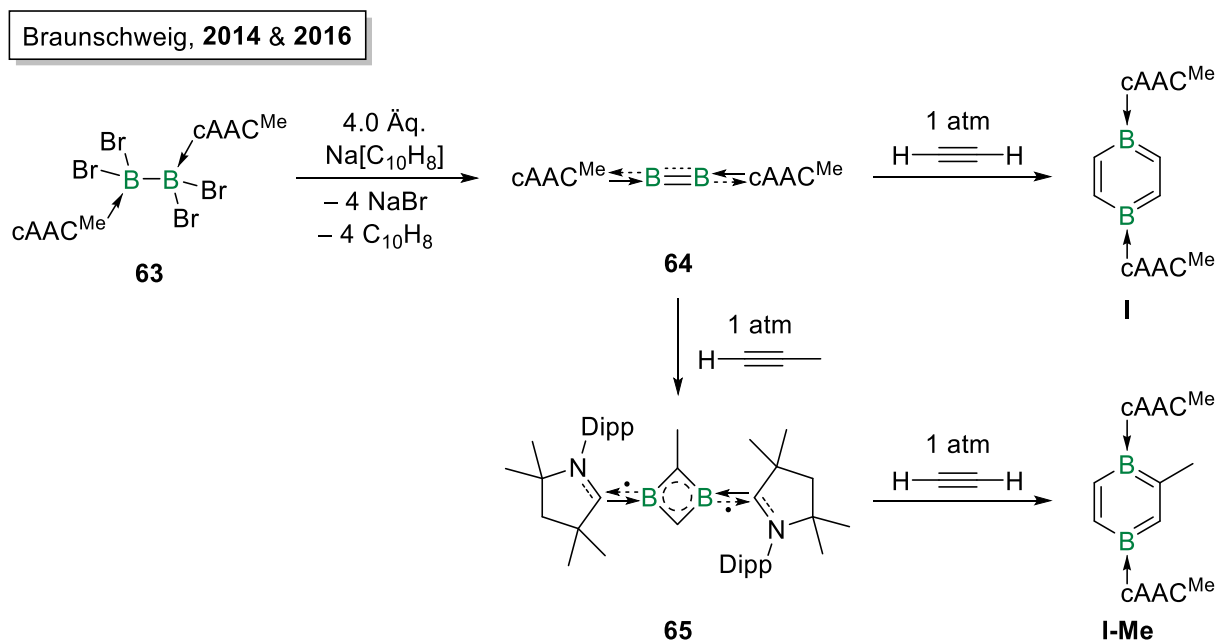
Während die Chemie dianionischer Diboratabenzole seit Langem bekannt ist und die Chemie dieser Verbindungsklasse eingehend untersucht wurde,<sup>[45,52,56,60-61,66]</sup> konnte die Darstellung eines neutralen Diborabenzols lange Zeit nicht realisiert werden. Erste Belege für das Strukturmotiv eines Basen-stabilisierten 1,4-Diborabenzols wurden durch TIMMS im Jahr 1980 erbracht, allerdings nicht in Form eines neutralen 1,4-Diborabenzols, sondern des Radikalanions **62**, das lediglich ESR-spektroskopisch (ESR = Elektronenspinresonanz) nachgewiesen wurde und nicht isoliert werden konnte (Schema 11). Ausgehend von 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien **44-Me** erfolgte zunächst die einfache Reduktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) zum Radikalanion **61**. Die weitere Reduktion unter Eliminierung von zwei Äquivalenten Kaliumfluorid führte schließlich zum zweifach DME-stabilisierten 1,4-Diborabenzol-Radikalanion **62**, dessen Struktur lediglich postuliert wurde.<sup>[67-68]</sup>

Timms, 1980



**Schema 11.** *In situ* Erzeugung des DME-stabilisierten 1,4-Diborabenzol-Radikalanions **62** nach TIMMS (DME = 1,2-Dimethoxyethan).

Mehr als drei Jahrzehnte nach der Synthese des ersten 1,4-Diboratabenzols **49** gelang der Gruppe um BRAUNSCHWEIG 2016 die Darstellung und Charakterisierung des ersten und bislang einzigen Vertreters eines neutralen 1,4-Diborabenzols.<sup>[69]</sup> Die Schlüsselverbindung für die Synthese stellt das Diboracumulen **64** dar, das von derselben Gruppe zuvor ausgehend von dem zweifach cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierten (cAAC = cyclisches Alkyl(amino)carben, cAAC<sup>Me</sup> = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) Tetrabromdiboran(4) (**63**) durch Reduktion mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid (Na[C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]) erhalten wurde (Schema 12).<sup>[70]</sup> Inspiriert wurde diese Synthese von der analogen Reduktion des zweifach NHC-stabilisierten (NHC = N-heterocyclisches Carben) Tetrabromdiborans(4), welche zwei Jahre zuvor BRAUNSCHWEIG *et al.* die Synthese des ersten Diborins mit einer B–B-Dreifachbindung ermöglichte.<sup>[71]</sup> Im linearen Diboracumulen **64** tritt eine deutlich ausgeprägtere  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden auf, da diese im Vergleich zu NHCs deutlich stärkere  $\pi$ -Akzeptoren darstellen.<sup>[72]</sup> Dementsprechend lässt sich die Verbindung eher als Diborabutatrien beschrieben, da die B–B-Bindung verlängert und die B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen verkürzt sind im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in typischen Diborinen.<sup>[70]</sup>

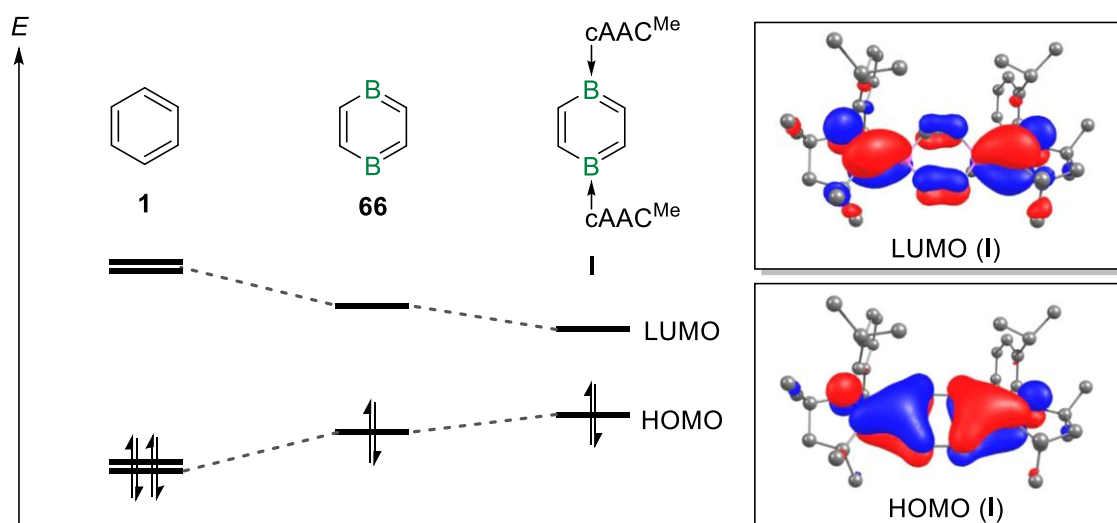


**Schema 12.** Allgemeine Synthese des 1,4-Diborabenzols **I** ausgehend von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**63**) über das Diboracumulen B<sub>2</sub>(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**64**) sowie Synthese des 1,3-Diborets **65** und weitere Umsetzung zu 2-Methyl-1,4-Diborabenzol **I-Me** (cAAC<sup>Me</sup> = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden).

Die Umsetzung des Diboracumulens **64** mit einem Überschuss Acetylen führte schließlich zu der Bildung des cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierten 1,4-Diborabenzols **I**, welches den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse darstellt und im Fokus dieser Arbeit stehen soll (Schema 12). Der Mechanismus der Bildung des Diborabenzols **I** wurde durch die analoge Umsetzung des

Diboracumulens **64** mit Propin aufgeklärt. Dabei wurde nicht etwa ein zweifach Methyl-substituiertes Diborabenzol erhalten, sondern das biradikalische 1,3-Diboret **65** (Schema 12). Es wurde daher postuliert, dass das Diboracumulen **64** zunächst in einer [2+2]-Cycloaddition mit dem Alkin das 1,2-Diboret als kinetisches Produkt bildet, welches im Anschluss spontan zum thermodynamisch stabileren 1,3-Diboret **65** umlagert. Nähere Untersuchungen bestätigen einen offenschaligen Triplett-Grundzustand dieser Verbindung sowie das Vorliegen eines aromatischen  $2\pi$ -Systems im zentralen  $B_2C_2$ -Ring.<sup>[69]</sup> Zudem wurde gezeigt, dass das 1,3-Diboret **65** selbst unter drastischen Bedingungen keine weitere Cycloaddition mit Propin zu einem zweifach Methyl-substituierten Diborabenzol eingeht. Eine weitere Reaktion kann lediglich unter Verwendung von Acetylen erzielt werden, wobei hier das einfach Methyl-substituierte Diborabenzol **I-Me** entsteht (Schema 12).<sup>[73]</sup> Somit ist davon auszugehen, dass auch die Bildung des unsubstituierten Diborabenzols **I** über einen zweifache, stufenweise Cycloaddition mit zwei Äquivalenten Acetylen erfolgt, doch können die Diboret-Intermediate weder beobachtet, noch isoliert werden. Einzig durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Alkinen wie Propin kommt die Reaktion auf der Stufe des 1,3-Diborets zum Erliegen und eine weitere Cycloaddition bleibt aus.<sup>[69]</sup>

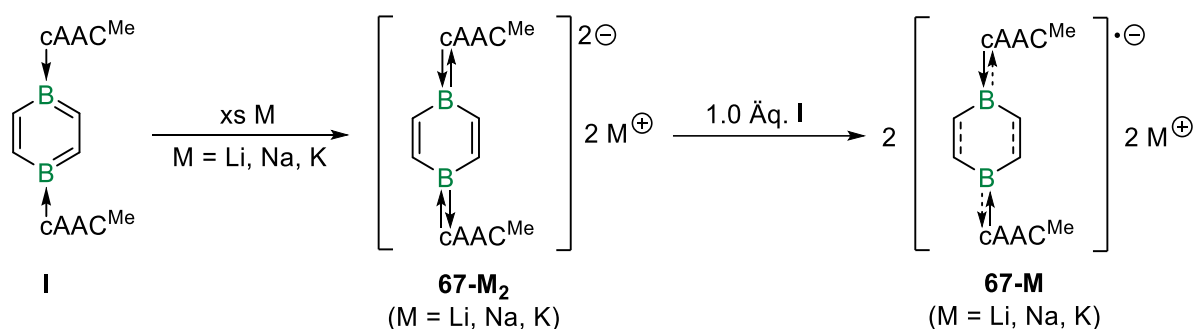
Zur Aufklärung der elektronischen Struktur des Diborabenzols **I** wurden durch die Gruppe um BRAUNSCHWEIG quantenchemische Rechnungen angefertigt, in denen der Einfluss der Inkorporation von Boreinheiten in das Benzolsystem untersucht wurde. Abbildung 6 zeigt ein Korrelationsdiagramm, das die relative Lage der Grenzorbitale von Benzol (**1**), freiem 1,4-Diborabenzol (**66**) und  $cAAC^{Me}$ -stabilisiertem 1,4-Diborabenzol (**I**) qualitativ widerspiegelt.<sup>[69,74]</sup>



**Abbildung 6.** Qualitatives Korrelationsdiagramm der Grenzorbitale von Benzol (**1**), freiem 1,4-Diborabenzol (**66**) und  $cAAC^{Me}$ -stabilisiertem 1,4-Diborabenzol (**I**). Veränderter Nachdruck der Grenzorbitale (BP86/def2-SVP-Niveau) erfolgt unter der Lizenznummer 5555230741346 von Quelle [69]. Copyright John Wiley and Sons (2016).

Geht man von Benzol (**1**) zum freien 1,4-Diborabenzol (**66**) über, so kommt es zu einer energetischen Stabilisierung des LUMOs mit einer simultanen energetischen Destabilisierung des HOMOs. Insgesamt verringert sich durch diese beiden gegenläufigen Effekte der HOMO-LUMO-Abstand. Die Einführung der beiden Boratome im freien Diborabenzol **66** ist außerdem mit einer Erniedrigung der Symmetrie von  $D_{6h}$  zu  $D_{2h}$  verbunden, sodass die zweifache Entartung der Grenzorbitale aufgehoben wird. Werden nun die zwei cAAC<sup>Me</sup>-Liganden an den Boratomen eingeführt, so wird die energetische Lage des HOMOs noch weiter angehoben und das LUMO noch weiter abgesenkt, woraus ein noch geringerer HOMO-LUMO-Abstand resultiert. So sind nun auch elektronische Übergänge im sichtbaren Spektralbereich möglich, die die intensiv türkisblaue Farbe des Diborabenzols **I** in Lösung erklären. Wird die Eignung des Diborabenzols **I** als Arenligand in der Komplexchemie betrachtet, so ist dieses aufgrund der relativen energetischen Lage der Grenzorbitale im Vergleich zum Benzol der bessere  $\pi$ -Donor und  $\delta$ -Akzeptor. Die hierbei verwendete Nomenklatur bezieht die Rotationssymmetrie der Orbitale von **I** bezüglich der theoretischen Aren–Metall-Bindungsachse mit ein.<sup>[69,74]</sup>

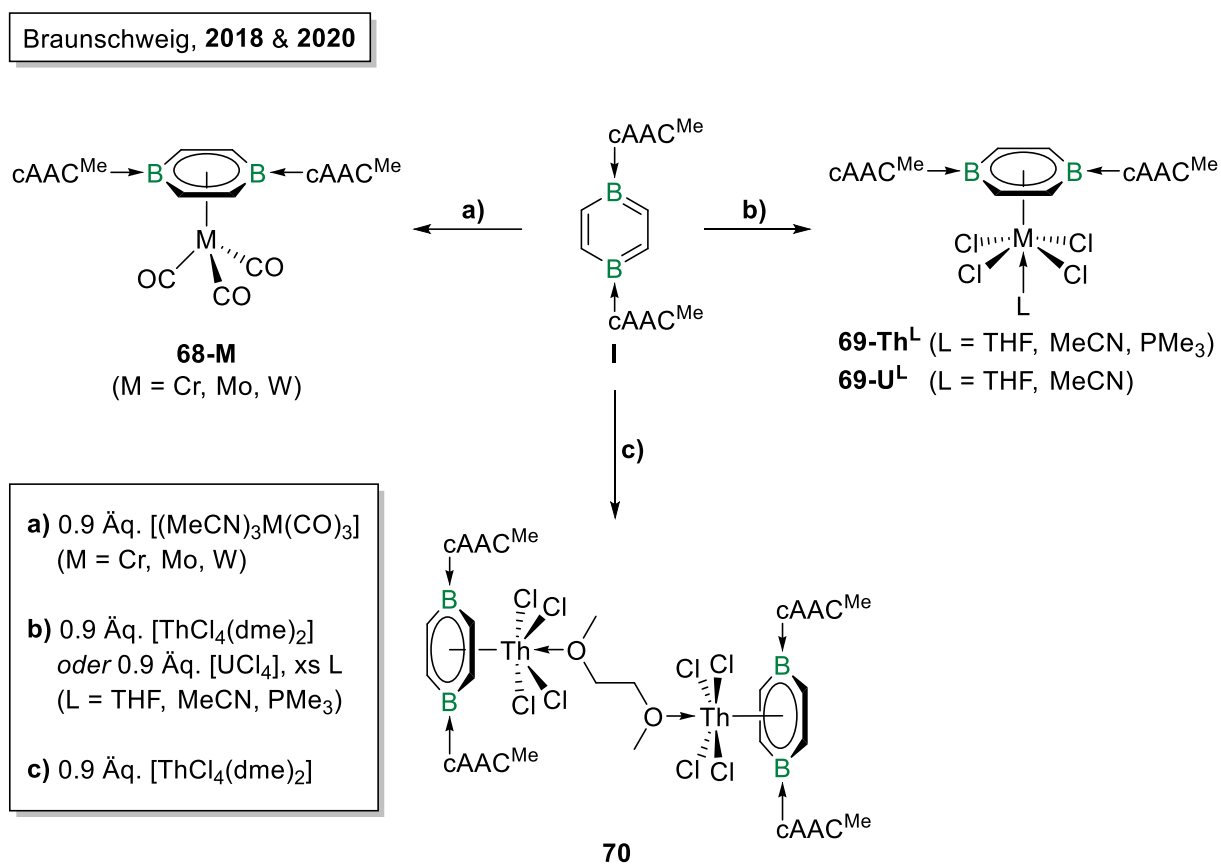
Aufgrund der tiefen energetischen Lage des LUMOs kann das Diborabenzol **I** außerdem durch Zugabe verschiedener Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium zu den entsprechenden Dianionen **67-M<sub>2</sub>** (M = Li, Na, K) reduziert werden (Schema 13). Die so erhaltenen Spezies weisen ein chinoides Strukturmotiv auf, was in Übereinstimmung mit der Population des LUMOs ist, da dieses auf den endocyclischen C–C-Bindungen und den exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen lokalisiert ist (Abbildung 6).<sup>[74-75]</sup>



**Schema 13.** Zweifache Reduktion des Diborabenzols **I** zu den Dianionen **67-M<sub>2</sub>** (M = Li, Na, K) sowie Komproportionierung zu den Monoradikalanionen **67-M** (M = Li, Na, K).

Des Weiteren lassen sich durch Komproportionierung der dianionischen Verbindungen **67-M<sub>2</sub>** (M = Li, Na, K) mit einem Äquivalent Diborabenzol **I** die entsprechenden Monoradikalanionen **67-M** (M = Li, Na, K) darstellen.<sup>[74]</sup> Diese Beobachtung wird unter anderem auch durch cyclovoltammetrische Daten gestützt, die für das Diborabenzol **I** zwei reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2,1} = -2.48$  V und  $E_{1/2,2} = -0.81$  V zeigen.<sup>[69]</sup>

Analog zu den verwandten Borata- und Borabenzolen wurde auch für das Diborabenzol **I** bislang eine Reihe von Metallkomplexen isoliert und charakterisiert. Die Darstellung der ersten Metallkomplexe mit Diborabenzol **I** als  $6\pi$ -Ligand konnte durch BRAUNSCHWEIG *et al.* im Jahr 2018 realisiert werden. Ausgegangen wurde von den Tris(acetonitril)metalltricarboxylen  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  der Chromtriade, die in einer Ligandenaustauschreaktion mit Diborabenzol **I** zu den dreibeinigen Klavierstuhlkomplexen der Form  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**68-M**) ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{DBB} = \text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisiertes 1,4-Diborabenzol = **I**) umgesetzt wurden (Schema 14, a).<sup>[75]</sup>



**Schema 14.** Übersicht bislang bekannter, von BRAUNSCHWEIG dargestellter Diborabenzol-Metallkomplexe des d-Blocks (a) und f-Blocks (b, c).

Die Besonderheit der Komplexe **68-M** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zeigt sich in den Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen, die verglichen zu den Benzol-analogen Komplexen der Form  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) deutlich verringert sind. Dieser Effekt kann auf die starke  $\pi$ -Donorfähigkeit des Diborabenzolliganden zurückgeführt werden, durch die es zu einer erhöhten Elektronendichte an den Metallzentren kommt.<sup>[75]</sup> Entsprechend des DEWAR-CHATTDUNCANSON-Modells führt dies zu einer ausgeprägteren Rückbindung des Metallzentrums in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale der *trans*-ständigen Carbonylliganden, was in einer

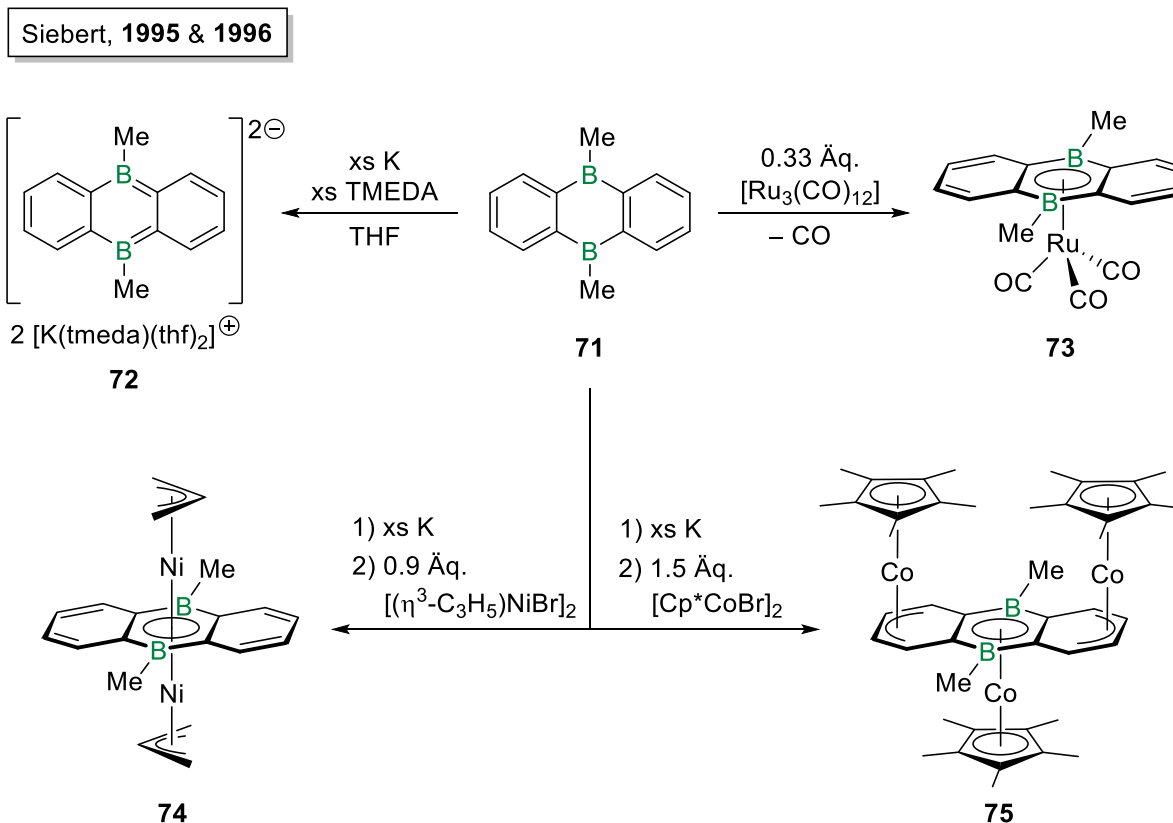
Verringerung der C–O-Bindungsordnung und einer Erniedrigung der Wellenzahl der korrespondierenden CO-Streckschwingung resultiert.<sup>[76-78]</sup> Ein analoger, wenn auch nicht so stark ausgeprägter Effekt wurde bereits von der Gruppe um SCHMID für die Pyridin-Borabenzolkomplexe **38-M** (M = Cr, Mo, W) der Chromtriade beobachtet (*vide supra*).<sup>[53]</sup>

Neben den zuvor beschriebenen Gruppe-6-Komplexen konnten BRAUNSCHWEIG *et al.* 2020 eine Reihe strukturell einzigartiger Diborabenzolkomplexe mit Metallen des f-Blocks darstellen. Als Edukte dienten hierbei die Actinoidhalogenide [ThCl<sub>4</sub>(dme)<sub>2</sub>] und [UCl<sub>4</sub>], die mit Diborabenzol **I** in Anwesenheit verschiedener Lewis-Basen wie THF, Acetonitril oder Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>) zu Diborabenzolkomplexen der Form [(η<sup>6</sup>-DBB)MCl<sub>4</sub>(L)] (**69-M<sup>L</sup>**) (M = Th, U; L = THF, MeCN, PMe<sub>3</sub>) umgesetzt wurden (Schema 14, **b**). Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Komplexe **69-Th<sup>L</sup>**, beziehungsweise **69-U<sup>L</sup>** ineinander überführt werden können, indem die jeweilig stärkere Lewis-Base hinzugegeben wird.<sup>[79]</sup>

Die Umsetzung des Diborabenzols **I** mit [ThCl<sub>4</sub>(κ<sup>2</sup>O-dme)<sub>2</sub>] in Abwesenheit anderer Lewis-Basen führte hingegen zur Bildung des dinuklearen Thoriumkomplexes **70**, in dem ein Dimethoxyethanligand beide Metallzentren verbrückt (Schema 14, **c**). In Summe stellen die isolierten Verbindungen die ersten Vertreter von f-Block-Metallkomplexen mit neutralen Boracyclen als Liganden dar. Aufgrund des paramagnetischen Charakters der Urankomplexe **69-U<sup>THF</sup>** und **69-U<sup>MeCN</sup>** wurden magnetische Untersuchungen mittels SQUID-Messung (SQUID = *superconducting quantum interference device*) durchgeführt, welche für beide Komplexe eine Oxidationsstufe des Uranzentrums von +IV mit einer 5f<sup>2</sup>d<sup>0</sup>-Elektronenkonfiguration (Termsymbol: <sup>3</sup>H<sub>4</sub>) ergeben. Daraus lässt sich ableiten, dass das Diborabenzol **I** als Neutralligand an die Metallzentren koordiniert. Weiterführende quantenchemische Untersuchungen zeigten außerdem, dass das Diborabenzol **I** in allen f-Block-Komplexen eine ausgeprägte π-Hinbindung zu den Metallzentren ausbildet, jedoch ohne signifikante π/δ-Rückbindung. Dies stellt eine besondere Form des Koordinationsmodus dar, da in klassischen Metallkomplexen üblicherweise eine deutliche Rückbindung aus teilweise besetzten d-Orbitalen erfolgt, die sich stabilisierend auf die Metall–Ligand-Bindung auswirkt. Diese Befunde bestätigen erneut die starke Donorfähigkeit des Diborabenzols **I** als Ligand in der Komplexchemie.<sup>[79]</sup>

## 1.5 Konzeptionelle Erweiterung zur Klasse der Diboraacene

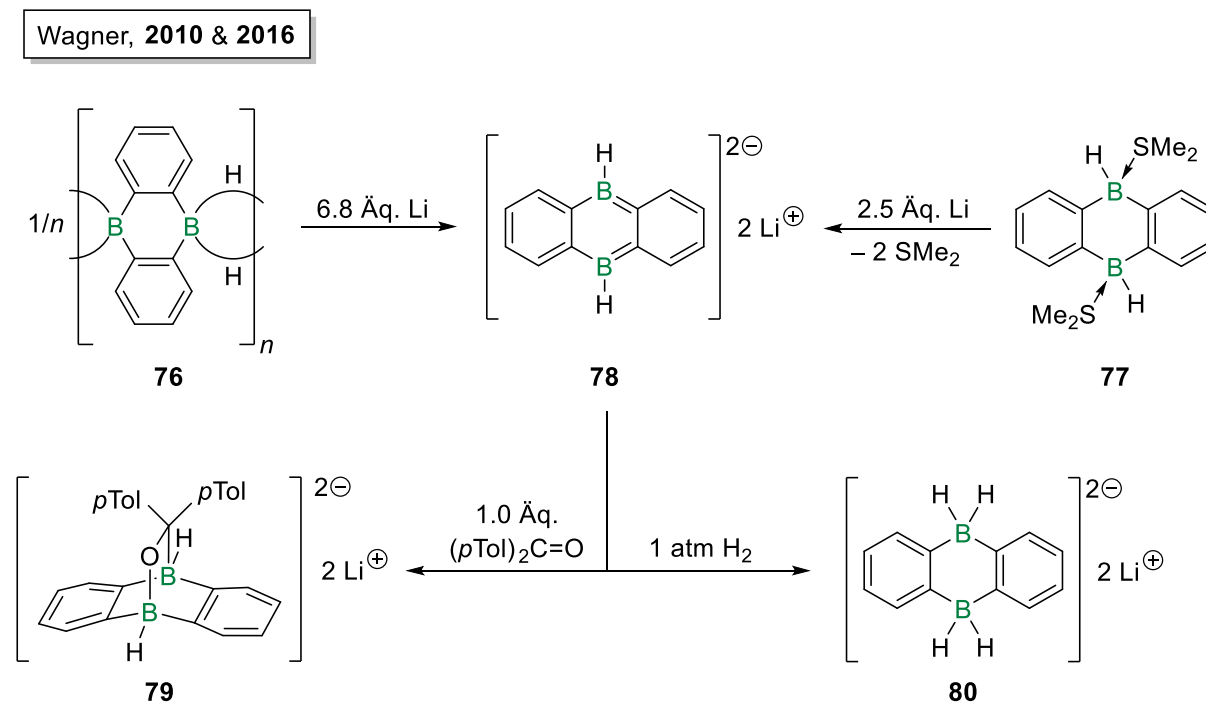
Wird das  $\pi$ -aromatische System des neutralen Diborabenzols in die longitudinale Richtung erweitert, so gelangt man zur allgemeinen Klasse der Diboraacene. Im Vergleich zum neutralen Diborabenzol **1** ist die Chemie dieser Verbindungsklasse weitaus jünger. In Analogie zu den Diboratabenzolen sind entsprechende Diborataanthracene bekannt, die sich durch kovalent gebundene Substituenten an den Boratomen auszeichnen und damit dianionisch vorliegen. Den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse stellt das Diborataanthracen **72** dar, welches bereits 1995 von der Gruppe um SIEBERT durch zweifache Reduktion von 9,10-Dihydro-9,10-dimethyl-9,10-diboraanthracen (**71**) in Anwesenheit von TMEDA dargestellt wurde (Schema 15).<sup>[80]</sup> Im gleichen Jahr demonstrierte dieselbe Gruppe zudem die Synthese der ersten, formalen 9,10-Diborataanthracenkomplexe durch neutralen Ligandenaustausch am Metallzentrum. Durch Umsetzung der Verbindung **71** mit Trirutheniumdodecacarbonyl ( $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ) wurde beispielsweise der Rutheniumkomplex **73** dargestellt, in welchem der Diborataanthracenligand über die zentrale  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit koordiniert (Schema 15).<sup>[81]</sup> Durch die Bindung ans Metall wird aus Verbindung **71** formal ein zweifach reduzierter, dianionischer Diborataanthracenligand.



**Schema 15.** Darstellung des ersten 9,10-Diborataanthracens **72** sowie Auswahl verschiedener ein- und mehrkerniger Diborataanthracen-Metallkomplexe nach SIEBERT ( $\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen gelang SIEBERT *et al.* im Folgejahr die Synthese mehrkerniger Diborataanthracen-Metallkomplexe über eine reduktive Synthesestrategie. Dazu wurde die Verbindung **71** zunächst durch Reduktion *in situ* in das entsprechende dianionische Diborataanthracen überführt und beispielsweise mit dem Allylkomplex  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}]_2$  in einer Salzeliminierung zum zweikernigen Diborataanthracen-Tripeldeckerkomplex **74** (Schema 15). Dieser besitzt insgesamt 30 VE (VE = Valenzelektronen) und trägt zwei Nickelfragmente in einem bifacialen Koordinationsmodus an der zentralen  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit. Auf analogem Weg gelang durch Reaktion von Verbindung **71** mit  $[\text{Cp}^*\text{CoBr}]_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$ ) die Synthese des ungewöhnlichen Dreikernkomplexes **75**, in welchem ein  $[\text{Cp}^*\text{Co}]$ -Fragment an die zentrale  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit koordiniert (Schema 15). Die beiden anderen Fragmente komplexieren antarafacial dazu jeweils die Diene der annelierten Benzoleinheiten.<sup>[82]</sup>

Weitere Fortschritte in der Chemie dieser Verbindungsklasse wurden im Jahr 2010 von der Gruppe um WAGNER erzielt, die die Synthese von Dilithio-9,10-dihydro-9,10-diborataanthracen (**78**), der Stammverbindung der Substanzklasse ermöglichte (Schema 16). Dies gelang entweder ausgehend von dem oligomeren 9,10-Dihydro-9,10-diborataanthracen (**76**) oder von dem  $\text{SMe}_2$ -stabilisiertem 9,10-Dihydro-9,10-diborataanthracen (**77**) durch Reduktion mit einem Überschuss an Lithium.<sup>[83]</sup>

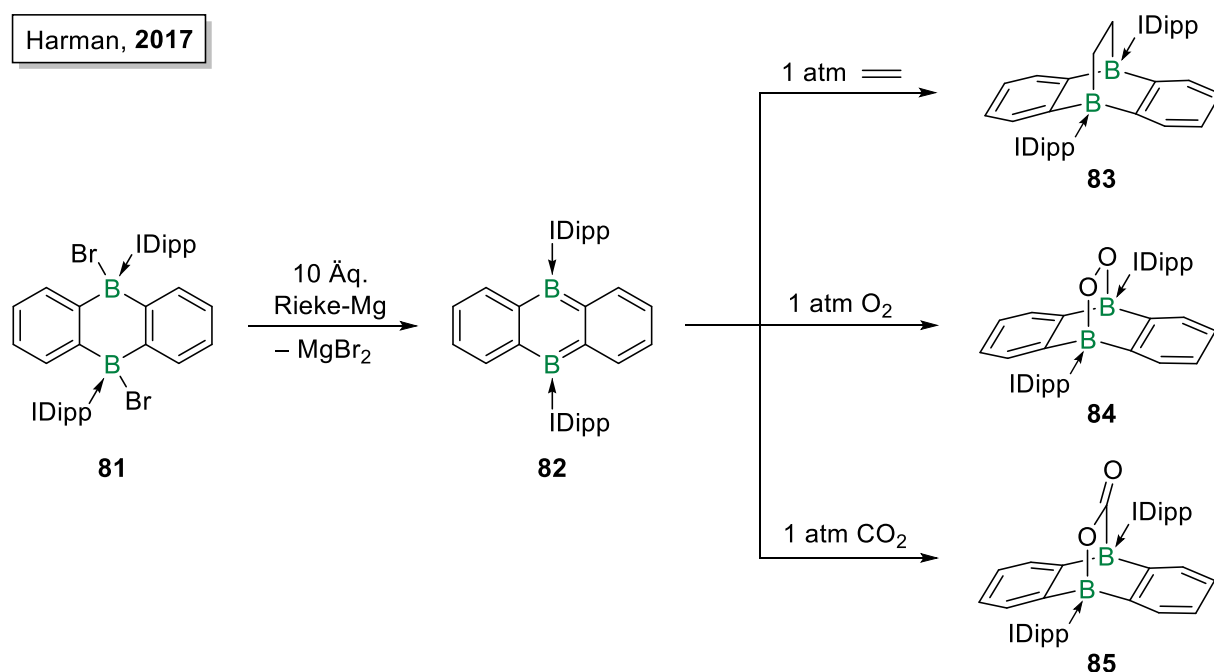


**Schema 16.** Darstellung des Dilithio-9,10-dihydro-9,10-diborataanthracens (**78**) durch Reduktion geeigneter Vorstufen sowie Folgereaktivität gegenüber 4,4'-Dimethylbenzophenon und Wasserstoff (*pTol* = *para*-Tolyl).



In anknüpfenden Reaktivitätsuntersuchungen zeigten WAGNER *et al.* außerdem, dass das Diborataanthracen **78** in einer [4+2]-Cycloaddition mit 4,4'-Dimethylbenzophenon unter Bildung des Bicyclus **79** reagieren kann (Schema 16).<sup>[83]</sup> Es lassen sich zudem auch andere kleine Moleküle wie Wasserstoff durch eine 1,4-Addition aktivieren, wobei in diesem Fall das zweifache Borhydridsalz **80** gebildet wird (Schema 16).<sup>[84]</sup> Des Weiteren konnte demonstriert werden, dass Alkyl-substituierte Diborataanthracenderivate für die katalytische Reduktion von Kohlenstoffdioxid oder katalytische Wasserstoff- oder Hydridtransferreaktionen genutzt werden können.<sup>[84-86]</sup> Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass derartige Systeme interessante molekulare Plattformen für die Aktivierung kleiner Moleküle oder für den Einsatz in der Katalyse darstellen, da durch die Einführung von Boratomen die elektronischen Eigenschaften der Acene moduliert werden können. In jüngster Zeit konnten durch die Gruppe um GILLIARD zudem auch unsymmetrische 5,12- und 5,7-Diboratapentacen-Systeme realisiert werden, die diastereoselektive Carboxylierungsreaktionen mit Kohlenstoffdioxid eingehen.<sup>[87]</sup>

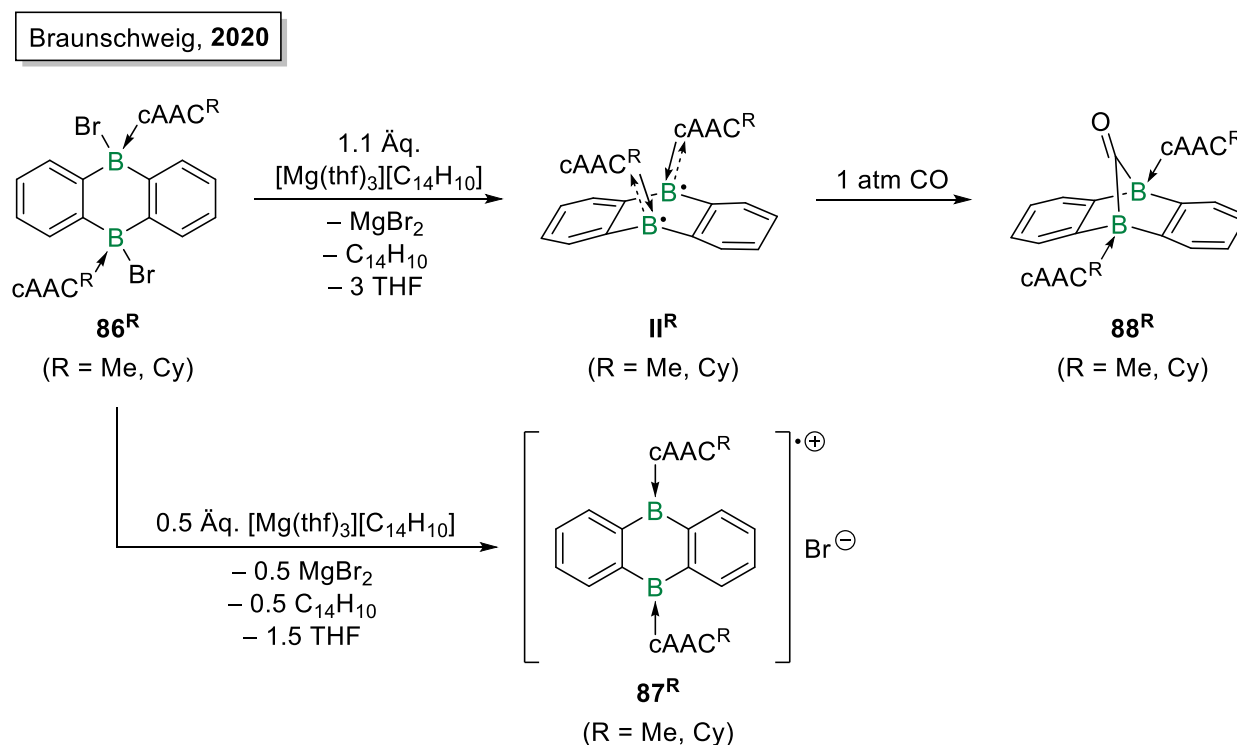
Im Vergleich zu den anionischen Diborataanthracenen ist die Klasse der neutralen, Lewis-Basen-stabilisierten Diboraaanthracene weitaus jünger, wobei die Darstellung eines ersten Vertreters erst im Jahr 2017 durch die Gruppe um HARMAN ermöglicht wurde. Ausgehend von dem zweifach IDipp-stabilisierten 9,10-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-diboraaanthracen (**81**) (IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) erfolgte eine Reduktion mit einem Überschuss Rieke-Magnesium zum neutralen Diboraaanthracen **82** (Schema 17).<sup>[88]</sup>



**Schema 17.** Synthese des neutralen, zweifach IDipp-stabilisierten Diboraaanthracens **82** sowie dessen Reaktivität gegenüber verschiedener Gasen nach HARMAN (IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden).

Das Diboraanthracen **82** weist ein diamagnetisches Verhalten auf und zeichnet sich durch eine planare Geometrie des zentralen, konjugierten  $\pi$ -Systems im Festkörper aus. Durch weitere Reaktivitätsstudien wurde außerdem gezeigt, dass die Verbindung **82** kleine Moleküle wie Ethen, Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid *via* formaler [4+2]-Cycloaddition aktivieren kann, wobei die bicyclischen Verbindungen **83**, **84** und **85** erhalten werden (Schema 17). Diese Reaktionen sind jedoch irreversibel, sodass auch unter thermischer Einwirkung keine für potenzielle Anwendungen interessante Freisetzung der Gase erzielt werden kann.<sup>[88]</sup> Eine solche Reversibilität der Molekülaktivierung konnte beispielsweise von KINJO für verwandte Diazadiborininsysteme bei analogen Reaktionen mit Ethen und Kohlenstoffdioxid beobachtet werden.<sup>[89-91]</sup>

Die Art der verwendeten Lewis-Base für die Stabilisierung niedervalenter Borverbindungen kann oftmals einen drastischen Einfluss auf die Moleküleigenschaften haben. So berichtete die Gruppe um BRAUNSCHWEIG im Jahr 2020 über die Synthese cAAC-stabilisierter, neutraler Diboraanthracene. Hierbei wurden analog zu Synthese von HARMAN zunächst die zweifach cAAC<sup>R</sup>-stabilisierten 9,10-Dibrom-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracene (**86<sup>R</sup>**) (R = Me, Cy; cAAC<sup>Cy</sup> = 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden) dargestellt und anschließend mit Bogdanović-Magnesium ( $[\text{Mg}(\text{thf})_3][\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$ ) reduziert (Schema 18).<sup>[92]</sup>



**Schema 18.** Darstellung cAAC<sup>R</sup>-stabilisierter, biradikalischer Diboraanthracene **88<sup>R</sup>** (R = Me, Cy) und deren Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid sowie einfache Reduktion zu den Diboraanthracen-Monoradikalkationen **87<sup>R</sup>** (R = Me, Cy) nach BRAUNSCHWEIG (cAAC<sup>Cy</sup> = 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,5-dimethyl-2-azaspiro[4.5]decan-1-yliden).

Durch einfache Reduktion der Addukte **86<sup>R</sup>** mit einem halben Äquivalent Bogdanović-Magnesium wurden hierbei unter anderem die monoradikalischen Salze **87<sup>R</sup>** (R = Me, Cy) dargestellt. Die Reduktion mit einem Äquivalent Bogdanović-Magnesium lieferte hingegen die neutralen Diboraanthracene **II<sup>R</sup>** (R = Me, Cy), von denen das cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierte Derivat **II<sup>Me</sup>** im Fokus dieser Arbeit stehen soll (Schema 18). Beide Verbindungen weisen biradikalische und paramagnetische Eigenschaften auf und zeigen in den Festkörperstrukturen eine ungewöhnliche Abwinklung des Diboraanthracengerüsts zu einer schmetterlingsartigen Konformation. Nähergehende ESR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen bestätigten für beide Biradikale **II<sup>R</sup>** einen offenschaligen Singulett-Grundzustand mit äußerst geringen Singulett-Triplett-Abständen (**II<sup>Me</sup>**:  $\Delta E_{ST} = 0.10 \text{ kca mol}^{-1}$ , **II<sup>Cy</sup>**:  $\Delta E_{ST} = 2.43 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Bei Raumtemperatur ist demnach ein signifikanter Anteil des thermisch leicht erreichbaren Triplettzustands populiert.<sup>[92]</sup>

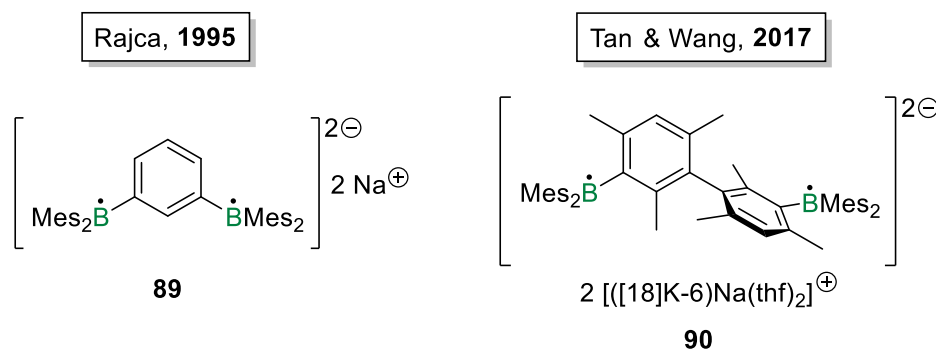
Der biradikalische Charakter der Verbindungen **II<sup>R</sup>** kann auf die Verwendung der cAAC-Liganden zurückgeführt werden, die sich in ihrer elektronischen Natur deutlich von der Klasse der NHCs unterscheiden, wie sie von HARMAN für die Stabilisierung des Diboraanthracens **82** verwendet wurden. So sind cAACs im Allgemeinen stärkere  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren als NHCs, was durch deren höher gelegenes HOMO und niedriger gelegenes LUMO begründet werden kann.<sup>[72,93]</sup> Während die zusätzlichen zwei Elektronen in den cAAC<sup>R</sup>-stabilisierten Diboraanthracenen **II<sup>R</sup>** durch die stärkere  $\pi$ -Rückbindung eher auf den B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen lokalisiert sind, sind diese im Falle des IDipp-stabilisierten Diboraanthracens **82** Teil des durchkonjugierten, planaren Anthracenmotivs.<sup>[88,92]</sup>

Die biradikalischen Systeme **II<sup>R</sup>** zeigen ähnlich zu den anderen Diborata- und Diboraanthracenen Potential in der metallomimetischen Aktivierung kleiner Moleküle, wie anhand der Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid veranschaulicht wurde. Hierbei gelang es, die diamagnetischen CO-verbrückten Bicyclen **88<sup>R</sup>** (R = Me, Cy) zu generieren (Schema 18).<sup>[92,94]</sup> Anhand dieses Beispiels wird erneut der kooperative Effekt der Boratome demonstriert, sodass Diboraacensysteme im Allgemeinen als Modellverbindungen für Bor-dotiertes Graphen angesehen werden können. Die Untersuchung dieser Verbindungen liefert demnach wichtige Beiträge zu Verständnis und Design Bor-dotierter Graphensysteme, was für potenzielle technische Anwendungen in der Zukunft erstrebenswert ist.<sup>[95-96]</sup>

## 1.6 Biradikalische Borverbindungen

Im vorherigen Kapitel wurde bereits die biradikalischen Eigenschaften der Diboraanthracene  $\mathbf{II}^R$  ( $R = \text{Me}, \text{Cy}$ ) eingegangen, die sich auf die Verwendung der stark  $\pi$ -aciden  $cAAC^{\text{Me}}$ -Liganden zurückführen lassen. Da neben dem Diboraanthracenderivat  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  auch die Darstellung weiterer, biradikalischer Verbindungen im Fokus dieser Arbeit steht, soll im Folgenden neben einer Definition solcher Systeme auch ein allgemeiner Überblick über bislang bekannte, biradikalischer Borverbindungen gegeben werden.

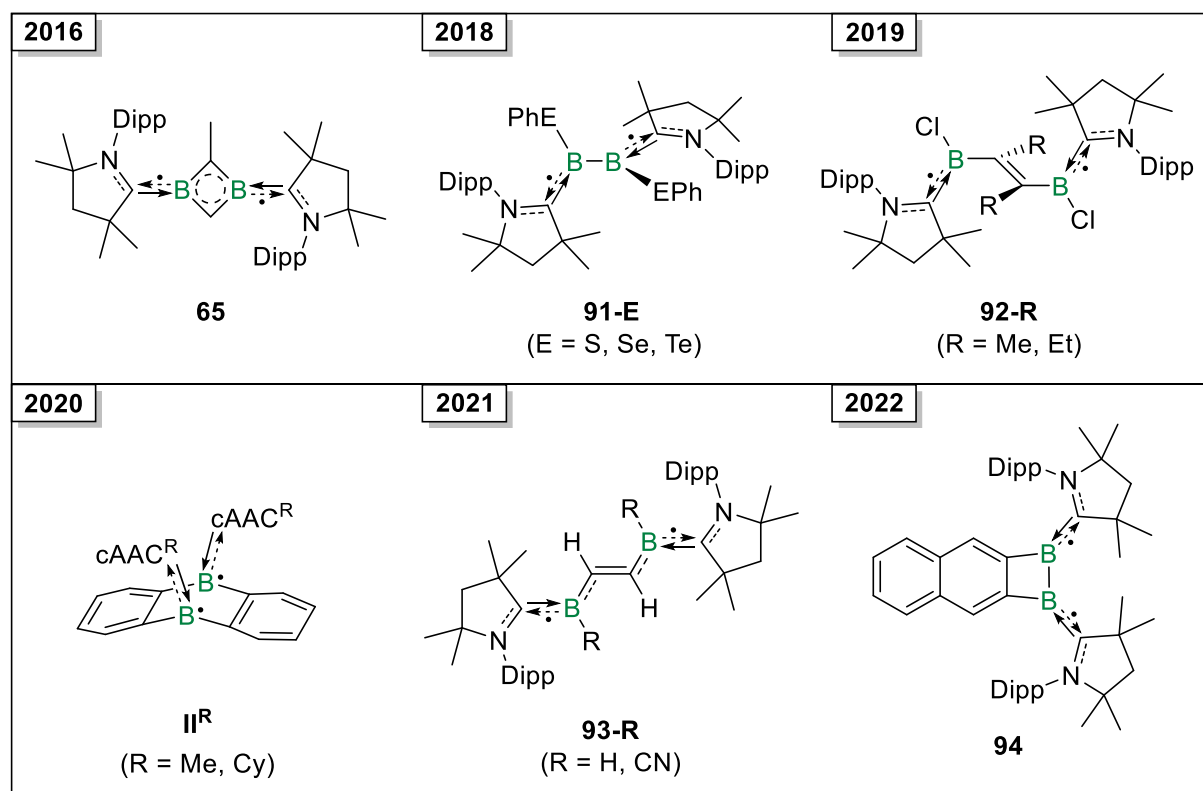
Verbindungen, in denen zwei ungepaarte Elektronenspins vorliegen, werden im allgemeinen als Biradikale oder auch Diradikale bezeichnet, wobei beide Begriffe in der Literatur oft äquivalent verwendet werden.<sup>[97]</sup> Aufgrund ihrer besonderen elektronischen Struktur und der daraus resultierenden Eigenschaften wuchs im Laufe der Zeit das Interesse an biradikalischen Systemen, sodass diese im Fokus der aktuellen Forschung stehen.<sup>[98]</sup> Das Einbringen dreifach koordinierter Boratome in biradikalische Systeme ermöglicht eine Modulation der elektronischen Eigenschaften. Die vakanten p-Orbitale an den Borzentren können beispielsweise durch Reduktion besetzt werden, wodurch radikalische Systeme erhalten werden. Da solche Verbindungen oft eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, muss eine sterische oder auch elektronische Stabilisierung erfolgen.<sup>[98]</sup> Vor allem die Synthese zweifach Bor-substituierter Biradikale über reduktive Ansätze stellt sich als problematisch heraus. Durch Bildung neuer  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen werden oft nur diamagnetische Verbindungen erhalten oder die Biradikale liegen im Singulett-Grundzustand vor, sodass lange Zeit nur wenig Triplettssysteme bekannt waren.<sup>[99]</sup> Ein frühes Beispiel einer biradikalischen Triplettverbindung wurde 1995 von RAJCA in Form des 1,3-Phenylen-verbrückten Dianions **89** demonstriert (Abbildung 7). Die Verwendung der sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen bot jedoch keine ausreichende Stabilisierung, sodass die Verbindung nicht isoliert werden konnte und ihre Struktur lediglich auf Basis der ESR-spektroskopischen Daten postuliert wurde.<sup>[100]</sup>



**Abbildung 7.** Beispiele dianionischer, Bor-zentrierter Biradikale auf Basis von Triarylboranen (Mes = Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl, [18]K-6 = [18]Krone-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan).

Mehr als zwanzig Jahre später gelang TAN und WANG im Jahr 2017 schließlich die Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines Triplett-Biradikals am Beispiel des Bimesitylenverbrückten Dianions **90** (Abbildung 7). Dieses erwies sich als deutlich persistenter, was auf die zusätzliche sterische Abschirmung durch die Bimesitylenbrücke zurückgeführt werden kann.<sup>[101]</sup>

Die Entwicklung der cAAC-Liganden und deren Einzug in die niedervalente Hauptgruppenchemie führte schließlich zu weiteren, wichtigen Fortschritten in der Synthese und Stabilisierung biradikalischer Borverbindungen.<sup>[102-103]</sup> So ermöglichte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG die Darstellung einer Reihe von cAAC-basierten, biradikalischen Diborverbindungen auf Basis verschiedener Struktur motive (Abbildung 8). Ein Beispiel hierfür ist das bereits behandelte 1,3-Diboret **65**, das ausgehend von Diboracumulen **64** durch eine [2+2]-Cycloaddition mit Propin erhalten wurde und einen Triplett-Grundzustand aufweist (Abbildung 8).<sup>[69]</sup> Das Diboracumulen **64** lässt sich außerdem mit Diphenyldichalcogeniden zu den Triplett-Biradikalen **91-E** (E = S, Se, Te) umsetzen, in denen die trigonal-planaren Borzentren um 90° gegeneinander verdreht sind und die ungepaarten Elektronenspins dadurch separiert vorliegen (Abbildung 8). Wird die analoge Umsetzung hingegen mit einem IDipp-stabilisierten Diborin durchgeführt, werden die entsprechenden Chalcogen-funktionalisierten Diborene erhalten, die planar und diamagnetisch sind.<sup>[104]</sup>



**Abbildung 8.** Auswahl neutraler cAAC-stabilsierter und Bor-zentrierter Biradikale von BRAUNSCHWEIG.

Des Weiteren gelang es der Gruppe um Braunschweig im Jahr 2019, die biradikalischen 1,2-Diborylalkene **92-R** ( $R = \text{Me}, \text{Et}$ ) (offenschaliger Singulett-Grundzustand) durch zweifache Reduktion der entsprechenden einfach  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten 1,2-Bis(dichlorboryl)alkene in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$  zu generieren (Abbildung 8). Die trigonalplanaren Borzentren in beiden Verbindungen liegen zwar coplanar vor, jedoch stehen diese jeweils orthogonal zur verbrückenden Ethyleneinheit, sodass die ungepaarten Elektronenspins räumlich weiter separiert sind.<sup>[99]</sup> Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, können biradikalische Systeme auch in Form der Diboraanthracensysteme **II<sup>R</sup>** ( $R = \text{Me}, \text{Cy}$ ) realisiert werden, die ebenfalls in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand mit geringem Singulett-Triplett-Abstand vorliegen (Abbildung 8).<sup>[92]</sup>

Eine weitere Besonderheit stellen die 1,2-Diborylalkene **93-R** ( $R = \text{H}, \text{CN}$ ) dar, die ausgehend von den entsprechenden  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Dihydrodiboren beziehungsweise Dicyanodiborenen durch Insertion von Acetylen generiert werden können (Abbildung 8). Beide Verbindungen besitzen ein planares und durchkonjugiertes Strukturmotiv und liegen in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand vor. Da der geschlossenschalige Singulettzustand energetisch nur geringfügig höher liegt, ist dieser bei Raumtemperatur größtenteils besetzt. Insgesamt sind die Biradikale **93-R** dadurch diamagnetisch, da der entsprechende offenschalige Triplettzustand quantenchemischen Untersuchungen zufolge energetisch noch höher liegt und daher nicht populiert wird.<sup>[105]</sup>

Kürzlich gelang Braunschweig und Mitarbeitern zudem die Synthese des gespannten,  $2\pi$ -aromatischen 1,2-Diborets **94** über die vierfache Reduktion eines zweifach  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalins. Auch diese Verbindung weist ein biradikalisches Verhalten auf und liegt in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand vor.<sup>[106]</sup> Der Grund hierfür liegt ähnlich zu den Diboraanthracenen **II<sup>R</sup>** erneut in der ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft der  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -Liganden, die eine effektive Delokalisierung der ungepaarten Elektronenspins erlauben. Hierbei zeigt sich erneut die Relevanz der Wahl geeigneter Lewis-Basen für die Stabilisierung niedervalenter Radikalverbindungen.

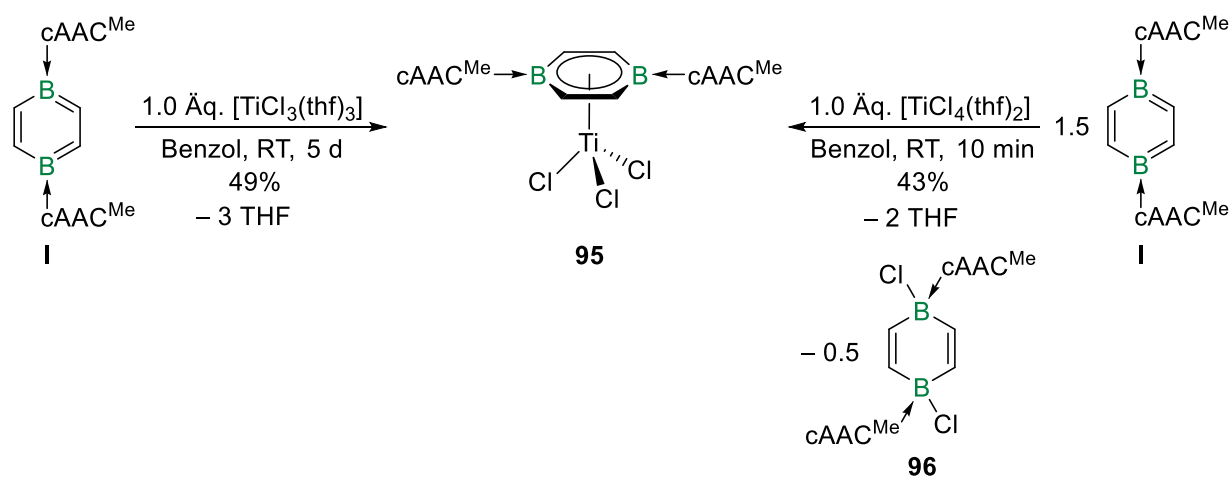
## II Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Diborabenzolkomplexe der frühen Übergangsmetalle

#### 2.1.1 Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Titankomplexes

Da bislang keine Diborabenzolkomplexe der frühen Übergangsmetalle bekannt sind, sollte im ersten Teil dieser Arbeit eine Synthese erster Vertreter realisiert werden. Die Gruppe um BRAUNSCHWEIG zeigte bereits, dass Diborabenzolkomplexe teilweise über eine einfache Umsetzung des Diborabenzols **I** mit verschiedenen Actinoidhalogeniden zugänglich sind.<sup>[79]</sup> Für frühe Übergangsmetalle gelang eine analoge Reaktion bislang nicht, wobei auch reduktive Synthesestrategien oder Salzeliminierungsreaktionen über die Diborabenzol-Dianionen **67-M<sub>2</sub>** (M = Li, Na, K) zu keiner Komplexierung führten.<sup>[74]</sup> Daher stand die Überprüfung weiterer Substrate im Fokus dieses Kapitels, wobei hier vor allem Titanverbindungen von zentralem Interesse für eine neutrale Komplexbildung waren.

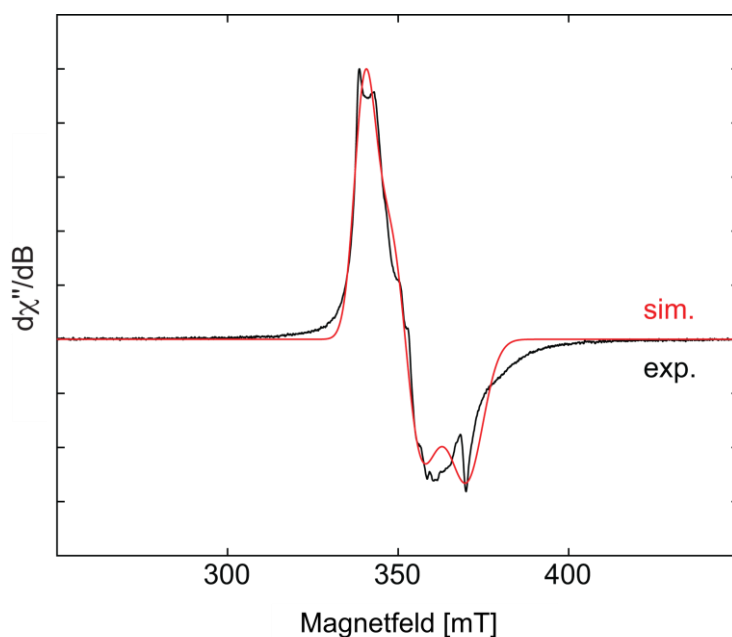
Dabei wurde das Diborabenzol **I** zunächst mit einer äquimolaren Menge an [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] in Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt, was zur Bildung einer dunkelbraunen Suspension nach fünf Tagen führte (Schema 19). Dabei wurde der Diborabenzol-Titankomplex [(η<sup>6</sup>-DBB)TiCl<sub>3</sub>] (**95**) als Produkt erhalten und nach Aufarbeitung als grünbrauner Feststoff in einer mittleren Ausbeute von 49% isoliert. Setzte man jedoch das Diborabenzol **I** mit [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] um, so kam es hier nicht etwa zur Bildung des analogen Ti(+IV)-Komplexes, sondern ebenfalls zur Entstehung des Ti(+III)-Komplexes **95**, wobei die Reaktanden in einem Verhältnis von 1.5:1 reagieren. In diesem Fall war die Reaktion bereits nach zehn Minuten bei Raumtemperatur beendet und das Produkt konnte in einer etwas geringeren Ausbeute von 43% isoliert werden.



**Schema 19.** Umsetzung von Diborabenzol **I** mit [TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] zu [(η<sup>6</sup>-DBB)TiCl<sub>3</sub>] (**95**) sowie alternative Syntheseroute durch Umsetzung mit [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] mit Bildung des Oxidationsprodukts **96**.

Somit findet zunächst eine Redoxreaktion des eingesetzten  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  mit einem Teil des eingesetzten Diborabenzols **I** statt, wodurch das Titan(+IV)-Zentrum zu Titan(+III) reduziert wird und als weiteres Produkt ein halbes Äquivalent des zweifach oxidierten Addukts **96** entsteht. Die Verbindung **96** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei identifiziert, jedoch sollen die Strukturparameter an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden (Abbildung 73, Anhang). Zudem sei erwähnt, dass diese Reaktion nur unter Verwendung von  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  möglich ist, da es im Falle des Basen-freien Titantetrachlorids ( $\text{TiCl}_4$ ) lediglich zu einer unselektiven Zersetzung des Diborabenzols **I** kommt.

Der Titan(+III)-Komplex **95** kann aufgrund der ungeraden Valenzelektronenzahl von 13 VE nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da dieser erwartungsgemäß ein paramagnetisches Verhalten zeigt. Daher wurde der Produktkomplex **95** mittels ESR-Spektroskopie in gefrorener THF-Lösung bei 70 K näher untersucht (Abbildung 9). Hierbei wird für den Komplex **95** eine einzelne Resonanz detektiert, deren Simulation einen rhombischer  $g$ -Tensor mit Werten von  $g_1 = 1.97$ ,  $g_2 = 1.90$  und  $g_3 = 1.81$  ergibt. Aufgrund starker Verbreiterung lassen sich jedoch keine genauen Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmen.



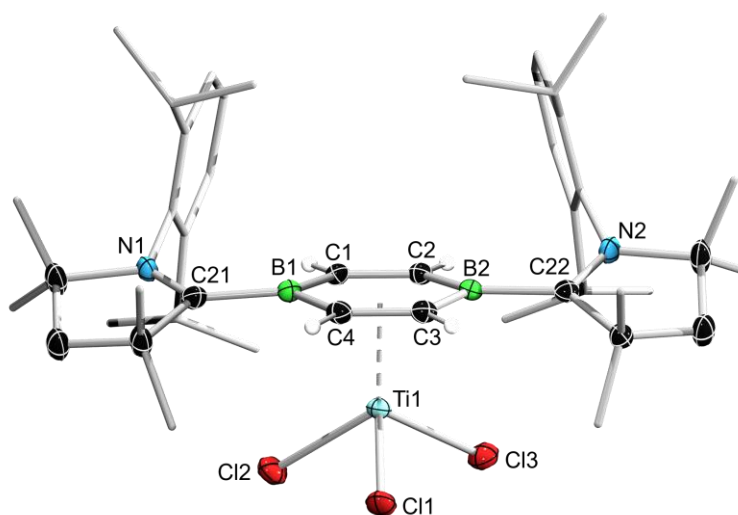
**Abbildung 9.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum (schwarz) von **95** in gefrorener THF-Lösung bei 70 K sowie Simulation (rot) mit rhombischem  $g$ -Tensor ( $g_1 = 1.97$ ,  $g_2 = 1.90$ ,  $g_3 = 1.81$ ).

Des Weiteren wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes **95** in THF aufgenommen (Abbildung 76, Anhang). Das Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 478$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda_2 = 390$  nm, die mit der braungelben Farbe der Verbindung in Lösung korrespondieren. Zusätzlich befindet sich noch eine weitere



Absorptionsbande geringerer Intensität bei  $\lambda_3 = 624$  nm. Das Absorptionsmaximum ist verglichen mit Diborabenzol **I** ( $\lambda_{\max} = 633$  nm) deutlich blauverschoben und vermutlich  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen des Liganden zuzuordnen.<sup>[69]</sup> Eine analoge hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums wurde bereits sowohl für die dreibeinigen Klavierstuhlkomplexe der Chromtriade **68-M** (**68-Cr**:  $\lambda_{\max} = 424$  nm, **68-Mo**:  $\lambda_{\max} = 412$  nm, **68-Cr**:  $\lambda_{\max} = 400$  nm)<sup>[75]</sup> als auch für die THF-stabilisierten Actinidkomplexe **69-M<sup>THF</sup>** (**69-Th<sup>THF</sup>**:  $\lambda_{\max} = 493$  nm, **69-U<sup>THF</sup>**:  $\lambda_{\max} = 488$  nm) beobachtet.<sup>[74]</sup>

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **95** in Benzol bei Raumtemperatur konnten zudem geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 10).



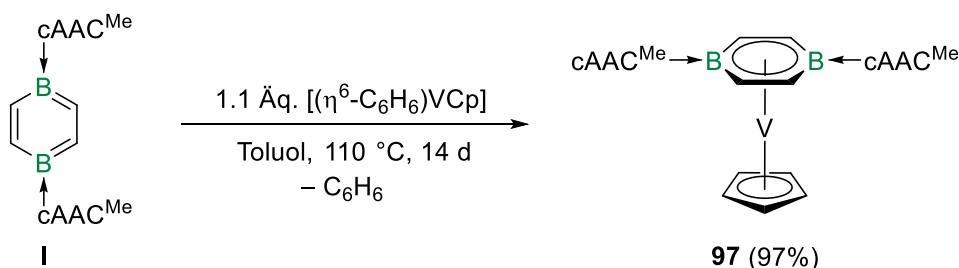
**Abbildung 10.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **95**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.310(3), C21–B1 1.594(3), B1–C1 1.517(3), C1–C2 1.392(3), C2–B2 1.517(3), B2–C3 1.503(3), C3–C4 1.413(3), C4–B1 1.511(3), B2–C22 1.593(3), C22–N2 1.307(3), Ti1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.99, Ti1–B1 2.506(2), Ti1–B2 2.544(2), N1–C21–B1–C1 19.5(2), N2–C22–B2–C2 28.6(2), B1–C1–C2–B2 0.2(2), B2–C3–C4–B1 0.0(2).

Die Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des 13-VE-Arenkomplexes **95**, wobei der Diborabenzolligand einen  $\eta^6$ -Koordinationsmodus einnimmt. Der Ligand ist zudem annähernd planar, was die endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkel von  $0.0(2)^\circ$  und  $0.2(2)^\circ$  verdeutlichen. Außerdem nehmen beide cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *anti*-Konformation ein, sodass die Pyrrolidinringe um  $19.5(2)^\circ$  (N1–C21–B1–C) und  $28.6(2)^\circ$  (N2–C22–B2–C2) aus der zentralen Diborabenzolebene herausgedreht sind. Die endocyclischen B–C-Bindungen sind mit 1.503(3)–1.517(3) Å im Bereich zwischen B–C-Einfach- und Doppelbindungen und sind zudem etwas verkürzt, verglichen mit den entsprechenden Bindungen im ungebundenen

Diborabenzol **I** (1.522(3)–1.540(3) Å).<sup>[69]</sup> Dagegen sind die endocyclischen C–C-Bindungen in **95** mit 1.392(3) Å (C1–C2) und 1.413(3) Å (C3–C4) im Bereich typischer aromatischer C–C-Mehrfachbindungen und etwas verlängert im Vergleich zu den analogen Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I** (1.372(3) Å und 1.378(3) Å).<sup>[69]</sup> Dies lässt vermuten, dass durch die Koordination ans Metall eine bessere  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb des Diborabenzolringes vorliegt. Des Weiteren betragen die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in **95** 1.594(3) Å (B1–C21) und 1.593(3) Å (B2–C22) und können zwischen B–C-Einfach- und Doppelbindungen eingeordnet werden. Zudem sind sie auch leicht verlängert verglichen mit dem ungebundenen Diborabenzol **I** (1.554(3) Å und 1.563(3) Å).<sup>[69]</sup> Die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen liegen mit 1.310(3) Å (N1–C21) und 1.307(3) Å (N2–C22) zwischen N–C-Einfach- und Doppelbindungen und sind damit deutlich kürzer als die analogen Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I** (1.335(3) Å und 1.346(3) Å).<sup>[69]</sup> Dies kann durch die schlechtere  $\pi$ -Rückbindung der zentralen Diborabenzoleinheit auf die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden erklärt werden, welche einen Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen hervorruft. Dieser wird durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome ausgeglichen, was in einer Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen resultiert. Außerdem kann für den Ti1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand ein Wert von ca. 1.99 Å bestimmt werden, der etwas verkürzt ist im Vergleich zu beispielsweise dem literaturbekannten Titan(+IV)-Mesitylenkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{TiCl}_3][\text{AlCl}_4]$  (ca. 2.09 Å).<sup>[107]</sup> Dies kann auf eine stärkere Interaktion des Diborabenzolliganden mit dem Titan(+III)zentrum zurückgeführt werden.

### 2.1.2 Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Vanadiumkomplexes

Auch bei den Metallen der Vanadiumtriade ist bislang kein entsprechender Diborabenzolkomplex bekannt, weshalb die Realisierung eines ersten Vertreters zum Ziel gesetzt wurde. Als geeignete Vorstufe für die Synthese wurde der gemischte 16-VE-Arenkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ ) gewählt, um eine Ligandenaustauschreaktion zu erzielen. Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das Diborabenzol **I** durch sehr gute Ligandeneigenschaften aus und besitzt damit das Potential, schwächer gebundene Arene wie Benzol von Metallzentren zu verdrängen. Bei der Umsetzung von Diborabenzol **I** mit 1.1 Äquivalenten des Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  in Toluol konnte nach 14 Tagen bei 110 °C ein vollständiger Umsatz zum gewünschten 16-VE-Diborabenzolkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}]$  (**97**) festgestellt werden (Schema 20). Im Verlauf der Reaktion zeigte sich ein allmählicher Farbumschlag nach dunkelgrün und nach Aufarbeitung wurde das Produkt in einer Ausbeute von 97% isoliert. Hierbei sei angemerkt, dass eine derartige Arenaustauschreaktion mit analogen Komplexen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{MCp}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ ) weiterer 3d-Metalle nicht möglich ist. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die jeweiligen Chrom- und Mangankomplexe aufgrund ihrer höheren Valenzelektronenzahl (Cr: 17 VE; Mn: 18 VE) elektronisch weniger flexibler sind und ein hierfür notwendiger rein dissoziativer Mechanismus nicht möglich ist.

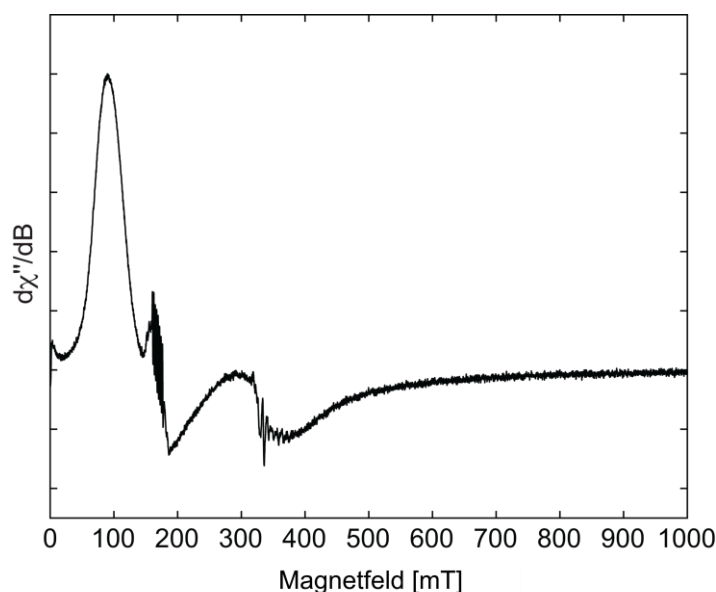


**Schema 20.** Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}]$  (**97**).

Trotz einer geraden Zahl an Valenzelektronen (16 VE) kann für den Komplex **97** keine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ - oder  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, was auf einen paramagnetischen Charakter der Verbindung hinweist. Dies ist jedoch nicht unerwartet, da auch der strukturell analoge Eduktkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$ , welcher erstmals von JONAS *et al.* in Reinform dargestellt wurde, paramagnetisch ist.<sup>[108]</sup> Theoretische Untersuchungen führen dies darauf zurück, dass ein offenschaliger Triplettzustand für solche Komplexe energetisch günstiger ist als der geschlossenschalige Singulettzustand.<sup>[109]</sup> Aus diesem Grund wurde das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  für den Diborabenzolkomplex **97** in Lösung mithilfe der EVANS-NMR-Methode experimentell bestimmt, wobei ein effektives magnetisches Moment von

$\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_{\text{B}}$  bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gefunden wurde.<sup>[110-111]</sup> Dieses korreliert mit einer Anzahl von zwei ungepaarten Elektronen und ist relativ ähnlich zu dem effektiven magnetischen Moment des carbocyclischen Analogons  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$ , wobei hier ein Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.86 \mu_{\text{B}}$  mittels SQUID-Messung im Festkörper bei Raumtemperatur bestimmt wurde.<sup>[112]</sup>

Aufgrund der NMR-Inaktivität des Diborabenzolkomplexes **97** wurde ein ESR-Spektrum in gefrorener Toluollösung bei 20 K aufgenommen (Abbildung 11). Im ESR-Spektrum sind keine aussagekräftigen, elektronischen Übergänge zu beobachten, sodass keine weiteren Parameter ausgewertet werden können. Es handelt sich bei dem Komplex **97** um ein so genanntes „Nicht-Kramers-System“ mit einer geraden Anzahl an ungepaarten Spins, die mit üblicher CW-ESR-Spektroskopie (CW = *continuous wave*) nicht untersucht werden können. Dies liegt vor allem an hohen Relaxationszeiten, einer großen Nullfeldaufspaltung und weiteren Mechanismen, die zu einer starken Linienverbreiterung führen.<sup>[113]</sup> Oft übersteigt die Nullfeldaufspaltung die Mikrowellenenergie des üblich verwendeten X-Bandes, wodurch keine Übergänge angeregt werden können.<sup>[114]</sup>

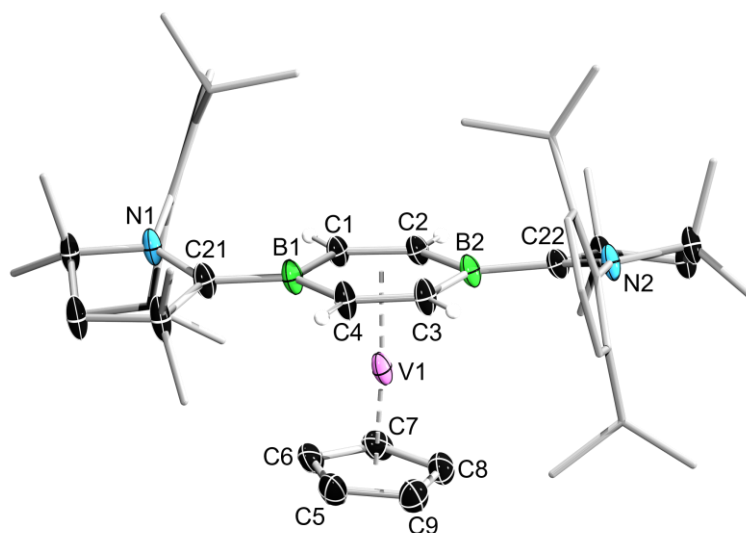


**Abbildung 11.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum von **97** in gefrorener Toluollösung bei 20 K.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum von **97** in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen, da die Verbindung eine intensiv dunkelgrüne Farbe in Lösung besitzt (Abbildung 77, Anhang). Im Spektrum zeigt sich eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$  sowie zwei weitere Banden hoher Intensität bei  $\lambda_2 = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda_3 = 837 \text{ nm}$ , wobei die drei Banden in ihrer Gesamtheit mit der dunkelgrünen Farbe der Verbindung

korrespondieren. Außerdem sind noch zwei Banden geringer Intensität bei  $\lambda_4 = 375$  nm und  $\lambda_5 = 556$  nm zu erkennen.

Durch Überschichten einer gesättigten Benzollösung von **97** mit Pentan bei Raumtemperatur konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten und dadurch die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden (Abbildung 12).

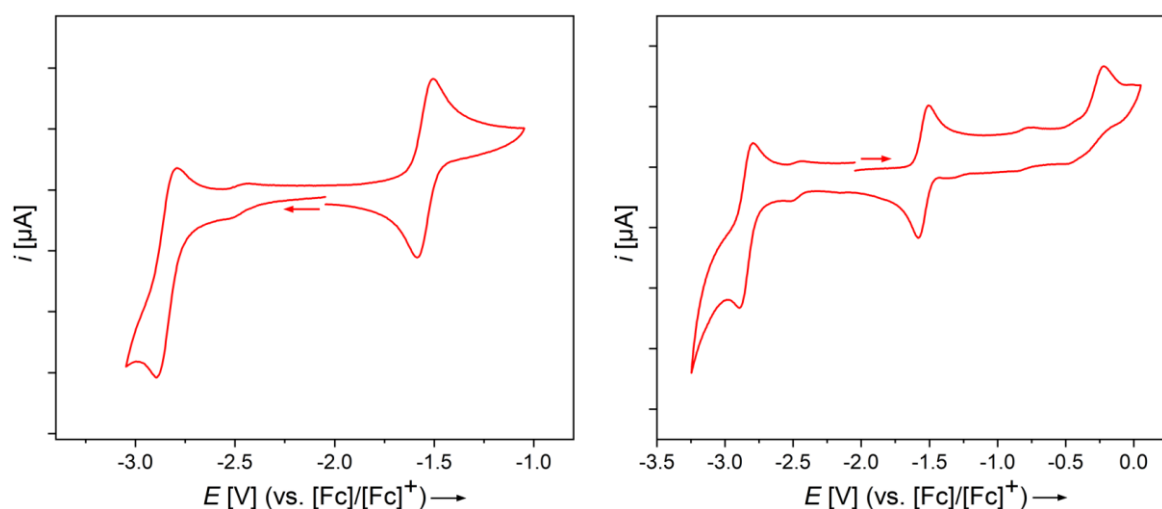


**Abbildung 12.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **97**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.3579(17), C21–B1 1.5365(19), B1–C1 1.5518(19), C1–C2 1.3944(18), C2–B2 1.5555(19), B2–C3 1.5497(19), C3–C4 1.3977(18), C4–B1 1.5538(19), B2–C22 1.5347(19), C22–N2 1.3624(16), V1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.74, V1–Centroid<sub>Cp</sub> ca. 1.94, V1–B1 2.3272(17), V1–B2 2.3581(18), N1–C21–B1–C1 16.2(2), N2–C22–B2–C3 15.4(2), B1–C1–C2–B2 2.6(2), B2–C3–C4–B1 1.3(2).

Die Festkörperstruktur von **97** lässt eine  $\eta^6$ -Koordination des Diborabenzolliganden an das Vanadiumzentrum erkennen und bestätigt die Bildung des gemischten Aren-Sandwichkomplexes. Mit endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von 1.3(2)° und 2.6(2)° ist der Diborabenzolligand zudem quasi-planar. Des Weiteren sind die Diborabenzol- und Cyclopentadienylebenen nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern um etwa 6.3° gegeneinander verkippt. Zudem nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *anti*-Konformation ein und sind nur minimal aus der Diborabenzolebene herausgedreht, was sich an den N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von 16.2(2)° und 15.4(2)° zeigt. Die endocyclischen B–C-Bindungen liegen im Bereich von 1.5497(19)–1.5555(19) Å und sind etwas verlängert verglichen zu den analogen Bindungen im freien Diborabenzol **I** (1.522(3)–1.540(3) Å).<sup>[69]</sup> Zusammen mit den endocyclischen C–C-Bindungen, die mit 1.3944(18) Å (C1–C2) und 1.3977(18) Å (C3–C4) etwas verlängert sind im Vergleich zum

freien Diborabenzol **I** (1.372(3) Å und 1.378(3) Å), spricht dies für eine schlechtere  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb des Diborabenzolringes durch die Koordination an das Vanadiumzentrum.<sup>[69]</sup> In der Festkörperstruktur von **97** lassen die im Vergleich zu Diborabenzol **I** verkürzten exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (B1–C21 1.5365(19) Å, B2–C22 1.5347(19) Å) und verlängerten N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (N1–C21 1.3579(19) Å, N2–C22 1.3624(16) Å) auf eine bessere  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden schließen. Die analogen Bindungen in **I** betragen 1.554(3) Å und 1.563(3) Å (B–C) beziehungsweise 1.335(3) Å und 1.346(3) Å (N–C).<sup>[69]</sup> Die V1–Centroid<sub>DBB</sub>- (ca. 1.74 Å), und V1–Centroid<sub>Cp</sub>-Abstände (ca. 1.94 Å) sind im Rahmen literaturbekannter Werte für ähnliche Komplexe.<sup>[108,115]</sup> Aufgrund einer rotationsbedingten Fehlordnung in den literaturbekannten Festkörperstrukturen von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$ , welche keine Diskussion der Bindungsparameter erlaubt, kann jedoch kein direkter Vergleich zwischen den Komplexen gezogen werden.<sup>[108,112,115]</sup>

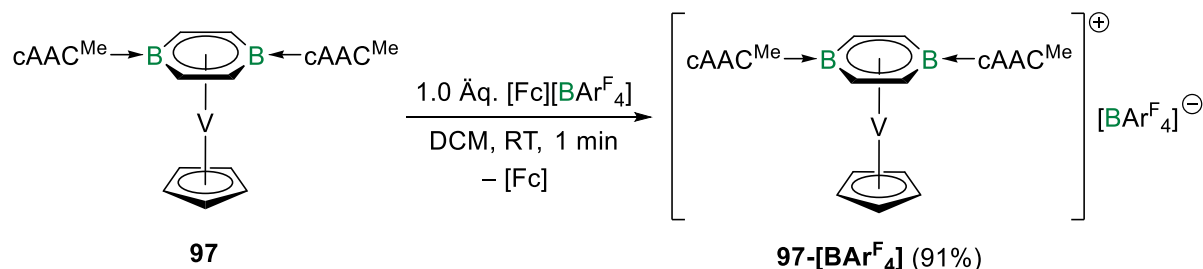
Um auch die elektronischen Eigenschaften des Vanadiumkomplexes **97** genauer zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme (vs. [Fc]/[Fc]<sup>+</sup>-Redoxpaar; Fc/Fc<sup>+</sup> = Ferrocen/Ferrocenium) in THF aufgenommen (Abbildung 13). So können für den Komplex **97** insgesamt zwei reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2_1} = -2.84$  V und  $E_{1/2_2} = -1.54$  V, sowie eine irreversible Oxidation bei  $E_{\text{pa}} = -0.22$  V bestimmt werden.



**Abbildung 13.** Cyclovoltammogramme von **97** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (*c* = 0.1 mol L<sup>-1</sup>) gemessen bei 250 mV s<sup>-1</sup> Scanrate mit voltametrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{1/2_1} = -2.84$  V,  $E_{1/2_2} = -1.54$  V,  $E_{\text{pa}} = -0.22$  V.

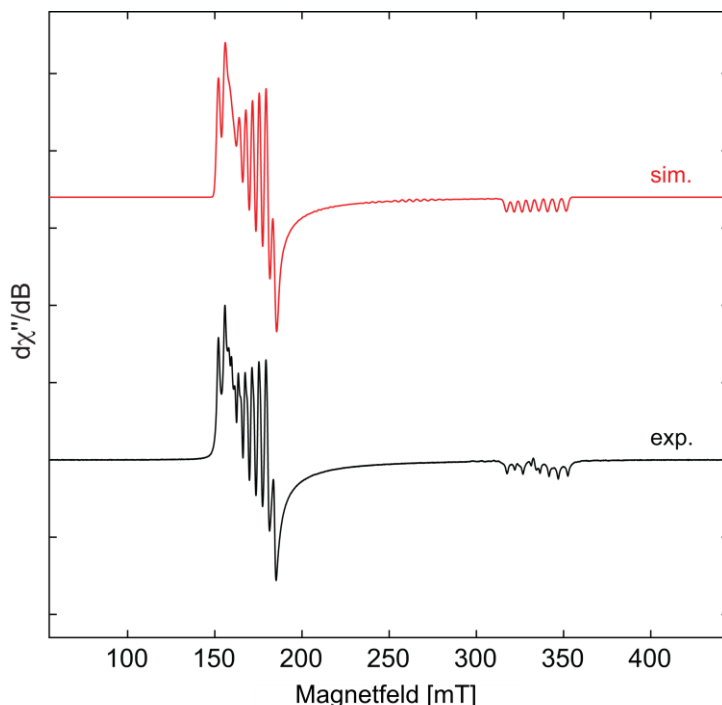
Im weiteren Verlauf wurde die Redoxchemie des Diborabenzol-Vanadiumkomplexes **97** auf Grundlage der zuvor aufgenommenen Cyclovoltammogramme näher untersucht. Das reversible Oxidationsereignis bei  $E_{1/2_2} = -1.54$  V sollte demnach auf synthetischem Weg durch eine Oxidation des Komplexes erreicht werden. Bei der Umsetzung von **97** mit einem Äquivalent des Oxidationsmittels [Fc][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (Ar<sup>F</sup> = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) zeigte sich

ein sofortiger Farbumschlag nach violett einhergehend mit der Bildung des Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ) (Schema 21). Nach Aufarbeitung wurde das Produkt in Form schwarzer Kristalle in einer sehr guten Ausbeute von 91% isoliert.



**Schema 21.** Einelektronenoxidation des Diborabenzol-Arenkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}]$  (**97**) zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ) durch Umsetzung mit einem Äquivalent  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = \text{Ferrocen}/\text{Ferrocenium}$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}$ ).

Der Produktkomplex **97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  kann nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, da er aufgrund der ungeraden Anzahl an Valenzelektronen (15 VE) und des daraus resultierenden ungepaarten Spins ein paramagnetisches Verhalten aufweist. Daher wurde ein ESR-Spektrum der Verbindung in gefrorener THF-Lösung bei 70 K aufgenommen (Abbildung 14).

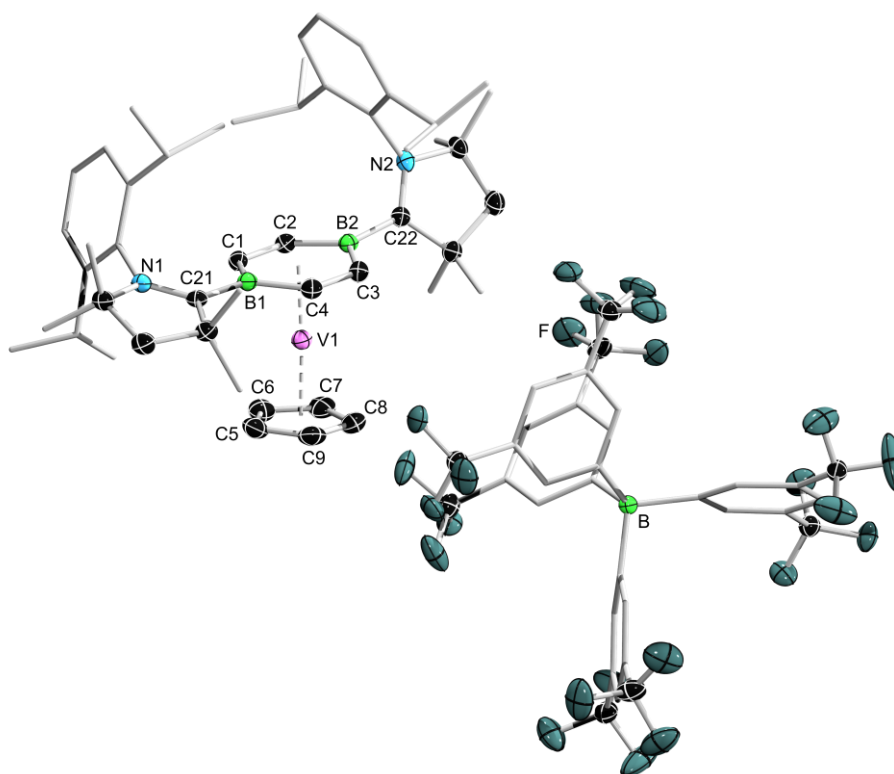


**Abbildung 14.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum (schwarz) von **97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  in gefrorener THF-Lösung bei 70 K sowie Simulation (rot) mit rhombischem  $g$ -Tensor ( $g_1 = 4.045$ ,  $g_2 = 3.905$ ,  $g_3 = 2.003$ ) und Vanadium-Hyperfeinkopplungskonstanten von  $A_1(^{51}\text{V}) = 220 \text{ MHz}$ ,  $A_2(^{51}\text{V}) = 199 \text{ MHz}$  und  $A_3(^{51}\text{V}) = 137 \text{ MHz}$ .

Dabei kann durch entsprechende Simulation ein rhombischer  $g$ -Tensor mit Werten von  $g_1 = 4.045$ ,  $g_2 = 3.905$  und  $g_3 = 2.003$  bestimmt werden. Des Weiteren weist das Spektrum charakteristische Vanadium-Hyperfeinkopplungskonstanten mit Werten von  $A_1(^{51}\text{V}) = 220$  MHz,  $A_2(^{51}\text{V}) = 199$  MHz und  $A_3(^{51}\text{V}) = 137$  MHz auf. Diese sind auf die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin des  $^{51}\text{V}$ -Isotops ( $I = 7/2$ , rel. Häufigkeit: 99.75%) zurückzuführen.<sup>[116-117]</sup>

Der Komplex **97**-[ $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ] besitzt eine in Lösung intensiv violette Farbe, weshalb ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in DCM bei Raumtemperatur aufgenommen wurde (Abbildung 78, Anhang). Hierbei findet sich ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 396$  nm, sowie drei weitere Absorptionsbanden mittlerer und geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 324$  nm,  $\lambda_3 = 570$  nm und  $\lambda_4 = 702$  nm.

Durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung von **97** mit Pentan bei  $-30$  °C wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, welche eine nähere Untersuchung der Struktur im Festkörper ermöglichte (Abbildung 15).



**Abbildung 15.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **97**-[ $\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ]. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.315(3), C21–B1 1.589(3), B1–C1 1.527(3), C1–C2 1.415(3), C2–B2 1.512(3), B2–C3 1.516(3), C3–C4 1.413(3), C4–B1 1.527(3), B2–C22 1.592(3), C22–N2 1.304(3), V1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.82, V1–Centroid<sub>Cp</sub> ca. 1.94, V1–B1 2.379(2), V1–B2 2.453(2), N1–C21–B1–C1 18.7(3), N2–C22–B2–C3 65.7(3), B1–C1–C2–B2 0.7(3), B2–C3–C4–B1 2.5(3).



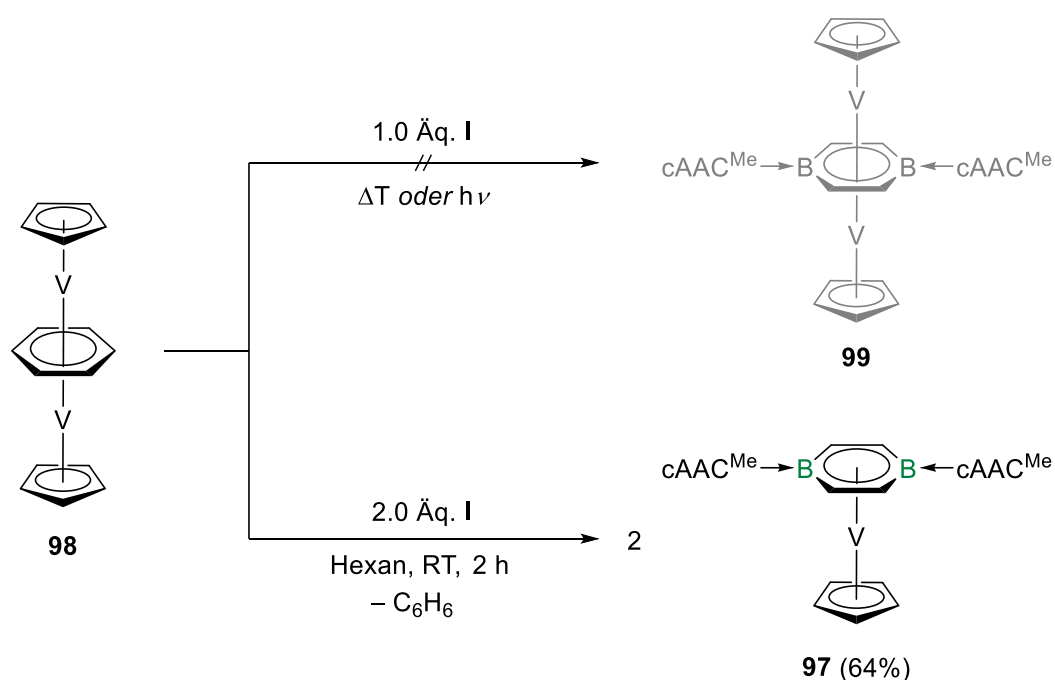
So bestätigt die Festkörperstruktur die Bildung des einfach oxidierten 15-VE-Komplexes **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] mit [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Gegenion. Die endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln liegen bei 0.7(3)° und 2.5(3)° und sind damit fast identisch zu den analogen Torsionswinkeln in der Neutralspezies **97** (1.3(2)° und 2.6(2)°). Ähnlich verhält es sich mit dem Winkel zwischen den Diborabenzol- und Cyclopentadienylebenen, der in **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] etwa 6.7° beträgt (**97**: ca. 6.3°). Bei **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *syn*-Konformation ein, wobei einer der Liganden fast coplanar zum Diborabenzolliganden steht (N1–C21–B1–C1 18.7(3)°), wohingegen der andere deutlich aus der Diborabenzolebene gedreht ist (N2–C22–B2–C3 65.7(3)°). Für die endocyclischen B–C-Bindungen können Werte im Bereich von 1.512(3)–1.527(3) Å bestimmt werden, die deutlich verkürzt sind verglichen mit der Neutralverbindung **97** (1.5497(19)–1.5555(19) Å). Dagegen sind die endocyclischen C–C-Bindungen in **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] mit 1.415(3) Å (C1–C2) und 1.413(3) Å (C3–C4) etwas verlängert im Vergleich zu den analogen Bindungen in **97**, die Längen von 1.3944(18) Å und 1.3977(18) Å aufweisen. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte innerhalb des Diborabenzolringes in **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] stärker ausgeprägt ist. Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (B1–C21 1.589(3) Å, B2–C22 1.592(3) Å) sind deutlich verlängert und die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (N1–C21 1.315(3) Å, N2–C22 1.304(3) Å) dementsprechend verkürzt verglichen zu **97** (B–C 1.5347(19) Å und 1.5365(19) Å; N–C 1.3579(19) Å und 1.3624(16) Å). Daraus lässt sich folgern, dass die  $\pi$ -Rückbindung des Diborabenzolringes zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden schwächer ausgeprägt ist und der daraus resultierende Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen durch den +M-Effekt der flankierenden Stickstoffatome abgesättigt wird. Der V1–Centroid<sub>Cp</sub>-Abstand in **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] ist mit ca. 1.94 Å unverändert zu dem in **97**, der V1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand ist mit ca. 1.82 Å dagegen signifikant vergrößert (**97**: ca. 1.74 Å).

Im weiteren Verlauf wurde zudem versucht, auch die anderen beiden im Cyclovoltammogramm beobachteten Redoxereignisse ausgehend von **97** chemisch zugänglich zu machen. Jedoch konnte weder die weitere irreversible Oxidation ( $E_{pa} = -0.22$  V), noch die reversible Reduktion ( $E_{1/2,1} = -2.84$  V) durch Verwendung verschiedenster Oxidations- ([Fc][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>], Ag[BF<sub>4</sub>], [NO][SbF<sub>6</sub>]) und Reduktionsmittel (Li, Na, K, KC<sub>8</sub>) unter variablen Reaktionsbedingungen realisiert werden. Auch führte die Zugabe einer Reihe von Lewis-Basen (PMe<sub>3</sub>, IPr<sup>Me</sup>, cAAC<sup>Me</sup>, CO; IPr<sup>Me</sup> = 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) nicht zur Bildung der entsprechenden 18-VE-Vanadiumkomplexe, obwohl für den Komplex **97** die Koordination eines weiteren Liganden am Vanadiumzentrum sowohl sterisch als auch elektronisch möglich sein sollte. Aufgrund der Oxophilie des Vanadiums wurden zudem verschiedene Sauerstoff-

basierte Oxidationsmittel ( $O_2$ ,  $N_2O$ , Pyridin-*N*-oxid) mit **97** umgesetzt, um einen Vanadylkomplex der Form  $[(\eta^6\text{-DBB})V(O)Cp]$  darzustellen, doch auch hierbei konnte lediglich eine vollständige, unselektive Zersetzung des Startkomplexes beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Borzentren des koordinierenden Diborabenzols in **97** deutlich reaktiver sind als das Vanadiumzentrum selbst. Zuletzt sollte eine oxidative Addition verschiedener Substrate ( $H_2$ ,  $Ph_2S_2$ ,  $Ph_2Se_2$ ,  $Ph_2Te_2$ ,  $PhBr$ ,  $MeI$ ,  $BrBCat$ ;  $Cat = Catecholato$ ) am Komplex **97** durchgeführt werden, doch auch in diesen Fällen zeigte sich keine erfolgreiche Umsetzung zu den gewünschten Produkten.

Neben der Synthese des zuvor beschriebenen Arenkomplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)VCp]$  gelang der Gruppe um JONAS in 1983 in weiteren Pionierarbeiten die Darstellung des ersten Tripeldecker-Sandwichkomplexes  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(VCp)_2]$  (**98**), in welchem ein Benzolmolekül als verbrückendes Mitteldeck fungiert. Die Besonderheit dieser Verbindung liegt darin, dass das Benzolmolekül unter thermischen Bedingungen durch andere Arene wie Toluol oder Mesitylen ausgetauscht werden kann, wobei die Tripeldeckerstruktur erhalten bleibt.<sup>[115]</sup> Diese Reaktivität sollte auch auf das Diborabenzol **I** übertragen werden, um nach Literaturvorbild die Synthese eines ersten Diborabenzol-Tripeldeckerkomplexes zu ermöglichen.

Demnach wurde Diborabenzol **I** zunächst mit einer äquimolaren Menge des Tripeldeckerkomplexes **98** umgesetzt, wobei sich nach zwei Stunden bei Raumtemperatur ein Farbumschlag nach dunkelgrün zeigte (Schema 22).



**Schema 22.** Versuchte Darstellung des Tripeldeckerkomplexes  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DBB})(VCp)_2]$  (**99**) ausgehend von  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(VCp)_2]$  (**98**) sowie tatsächliche Bildung des einfachen Arenkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})VCp]$  (**97**).

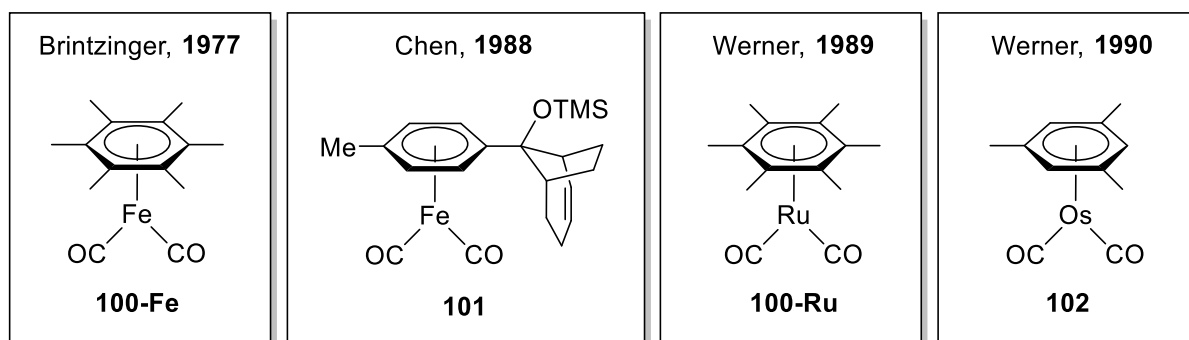
Jedoch wurde das hierbei gebildete Produkt nicht als der angestrebte Diborabenzol-Tripeldeckerkomplex  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DBB})(\text{VCp})_2]$  (**99**) identifiziert, sondern als der zuvor auf anderem Weg dargestellte einfache Arenkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}]$  (**97**). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Sterik des Diborabenzolliganden zu groß ist für die weitere Koordination eines [VCp]-Fragments. Die Reaktionsstöchiometrie wurde entsprechend angepasst und zwei Äquivalente **I** mit einem Äquivalent **98** zur Reaktion gebracht, wobei sich ein vollständiger Umsatz der eingesetzten Edukte nach zwei Stunden bei Raumtemperatur zeigte. Der auf diesem alternativen Weg erhaltene Komplex **97** konnte nach Aufarbeitung in einer moderaten Ausbeute von 64% isoliert werden. Die Ausbeute ist damit deutlich geringer im Vergleich zum direkten Ligandenaustausch ausgehend von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$ .

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass durch eine geeignete Substratwahl die Darstellung erster Diborabenzolkomplexe der frühen Übergangsmetalle möglich ist. Über die Umsetzung des Diborabenzols **I** mit Titanchloriden gelang unter milden Bedingungen die Synthese des Titankomplexes **95**. Dagegen lässt sich der Diborabenzol-Vanadiumkomplex **97** über Arenaustauschreaktionen ausgehend von Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen des Benzols darstellen. In ersten Reaktivitätsuntersuchungen der Verbindung gelang zudem die Darstellung des monokationischen Komplexes **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] über eine Einelektronenoxidation.

## 2.2 Diborabenzolkomplexe der Gruppe 8

### 2.2.1 Synthese zweibeiniger Klavierstuhlkomplexe der Gruppe 8

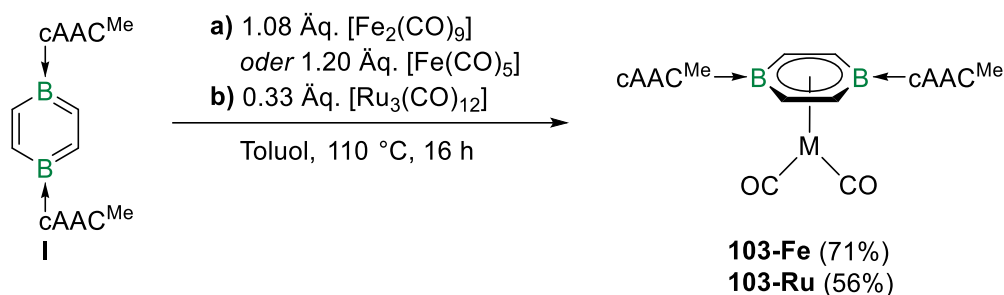
Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte zudem die Reaktivität des Diborabenzols **I** gegenüber Metallkomplexen der Gruppe 8 behandelt werden. Bisher sind keine Beispiele für Diborabenzolkomplexe der Eisentriade bekannt, weshalb die Synthese erster Vertreter zum Ziel gesetzt wurde. Als geeignete Vorstufen wurden hierfür Carbonylkomplexe gewählt, da diese über eine thermisch oder photolytisch induzierte Freisetzung der Carbonylliganden freie Koordinationsstellen generieren können, an denen wiederum andere Liganden wie Arene binden können. Dabei sind zweibeinige 18-VE-Klavierstuhlkomplexe der allgemeinen Form  $[(\eta^6\text{-C}_n\text{R}_n)\text{M}(\text{CO})_2]$  ( $n = 3\text{--}8$ ) von besonderem Interesse, da diese deutlich seltener zu finden sind im Vergleich zu ihren drei- oder vierbeinigen Vertretern. So werden zweibeinige Klavierstuhlkomplexe oft *in situ* durch Bestrahlung von Tricarbonylkomplexen generiert, neigen meist aber dazu, über verbrückende Carbonylliganden oder Metall–Metall-Bindungen zu dimerisieren.<sup>[118-122]</sup> Die Gruppe um BURSTEN zeigte anhand quantenchemischer Untersuchungen, dass die Stabilität zweibeiniger Klavierstuhlkomplexe größtenteils von der energetischen Lage des HOMOs verglichen zum LUMO und HOMO–1 bestimmt wird. Während das HOMO der zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe metallzentriert ist und einen nichtbindenden Charakter aufweist, ist das HOMO der dreibeinigen Klavierstuhlkomplexe deutlich in einer stabilisierenden Metall–Ligand- $\pi$ -Rückbindung beteiligt, weshalb die Synthese dieser Komplexe leichter ermöglicht ist.<sup>[123]</sup> Auch HOFFMANN *et al.* führen die hohe Instabilität der zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe auf eine unzureichende Stabilisierung des am Metall lokalisierten HOMOs zurück.<sup>[124]</sup> Abbildung 16 zeigt Beispiele der wenigen literaturbekannten Arenkomplexe der Form  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{M}(\text{CO})_2]$ , bei denen das Metall jeweils in der Oxidationsstufe null vorliegt.



**Abbildung 16.** Auswahl literaturbekannter, zweibeiniger Klavierstuhlkomplexe der Form  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{M}(\text{CO})_2]$ .

Frühe Vertreter von Arenkomplexen dieser Art sind die von BRINTZINGER und CHEN synthetisierten Eisenkomplexe **100-Fe** und **101**, wobei letzterer der einzige bislang im Festkörper strukturell charakterisierte Vertreter ist (Abbildung 16).<sup>[125-126]</sup> Die ersten Beispiele der höheren Homologen Ruthenium und Osmium sind die Komplexe **100-Ru** und **102** und wurden wenig später von WERNER *et al.* synthetisiert (Abbildung 16).<sup>[127-128]</sup> Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollte nun die Synthese erster Diborabenzolkomplexe der Eisentriade realisiert werden.

Die Umsetzung von Diborabenzol **I** mit den Carbonylkomplexen  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  beziehungsweise  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in Toluol führte nach 16 Stunden bei 110 °C zur Bildung des Diborabenzol-Klavierstuhlkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (**103-Fe**), einhergehend mit einem Farbumschlag nach dunkelgrün (Schema 23, **a**). Nach Aufarbeitung wurde der Komplex in einer guten Ausbeute von 71% in Form eines dunkelgrünen Feststoffes isoliert. Unter Verwendung von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  gelang unter analogen Reaktionsbedingungen die Darstellung des höheren homologen Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  (**103-Ru**) (Schema 23, **b**). Hierbei zeigte sich ein Farbumschlag nach blaugrün und das Produkt wurde nach anschließender Aufarbeitung als petrolblauer Feststoff in einer mittleren Ausbeute von 56% erhalten. Die analoge Umsetzung mit  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  führte hingegen lediglich zu einer unselektiven Zersetzung des Eduktes und keiner Komplexbildung.



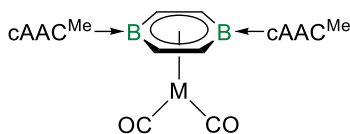
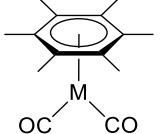
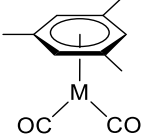
**Schema 23.** Synthese der zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**103-M**) ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) ausgehend von Diborabenzol **I** durch Umsetzung mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  oder  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (**a**) beziehungsweise  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (**b**).

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **103-Fe** und **103-Ru** wird jeweils eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 3.7$  ppm beziehungsweise  $\delta_{11\text{B}} = 4.4$  ppm detektiert. Diese sind deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zum freien Diborabenzol **I** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm)<sup>[69]</sup> und befinden sich in einem ähnlichen Bereich wie die der literaturbekannten, dreibeinigen Gruppe-6-Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**68-M**) ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (Schema 14, *vide supra*,  $\delta_{11\text{B}} = 6.0\text{--}7.0$  ppm).<sup>[75]</sup> Die Arylprotonen der koordinierenden Diborabenzoleinheit in den Komplexen **103-Fe** und **103-Ru** erfahren eine charakteristische

Abschirmung und Hochfeldverschiebung zu  $\delta_{\text{IH}} = 4.85$  ppm beziehungsweise  $\delta_{\text{IH}} = 4.63$  ppm verglichen zum freien Diborabenzol **I** ( $\delta_{\text{IH}} = 7.31$  ppm).<sup>[69]</sup>

Die Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru) wurden zusätzlich mittels IR-Spektroskopie im Festkörper charakterisiert, da die vorhandenen Carbonylliganden als spektroskopische Sonde fungieren und Rückschlüsse auf die elektronische Situation in den Komplexen zulassen (Abbildungen 97 und 98, Anhang). Die gemessenen Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der CO-Streckschwingung sind in Tabelle **1** vergleichend mit Werten literaturbekannter Aren(dicarbonyl)komplexe aufgelistet, wobei in allen Fällen zwei Hauptabsorptionsbanden gefunden werden.

**Tabelle 1.** Vergleichende Übersicht über IR-spektroskopisch ermittelte Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der CO-Streckschwingung von zweibeinigen Arenkomplexen der Gruppe 8. Angaben in [ $\text{cm}^{-1}$ ].

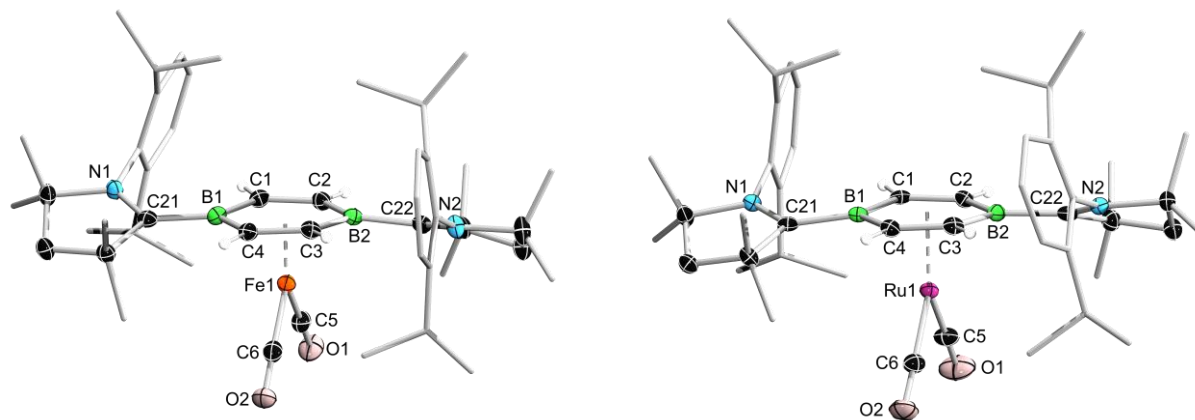
			
M = Fe	1878, 1822 ( <b>103-Fe</b> )	1954, 1892 ( <b>100-Fe</b> ) <sup>[125]</sup>	–
M = Ru	1920, 1842 ( <b>103-Ru</b> )	1973, 1903 ( <b>100-Ru</b> ) <sup>[127]</sup>	–
M = Os	–	–	1978, 1907 ( <b>102</b> ) <sup>[128]</sup>

Bei Komplex **103-Fe** zeigen sich für die Carbonylliganden zwei Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1878 \text{ cm}^{-1}$  und  $1822 \text{ cm}^{-1}$ , welche im direkten Vergleich zum rein carbocyclischen **100-Fe** ( $\tilde{\nu} = 1954 \text{ cm}^{-1}$  und  $1892 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[125]</sup> um durchschnittlich  $72 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Diese deutliche Differenz lässt sich darauf zurückführen, dass der Diborabenzolligand in **103-Fe** im Vergleich zum Hexamethylbenzolligand in **100-Fe** deutlich elektronenreicher ist und somit die Elektronendichte am Eisenzentrum erhöht wird. Daraus resultiert nach dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell wiederum eine stärkere Rückbindung des Eisenfragmentes in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale der *trans*-ständigen Carbonylliganden, was zu einer Verringerung der C–O-Bindungsordnung und einer Erniedrigung der Wellenzahl der CO-Streckschwingungen führt.<sup>[76-78]</sup> Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch beim Rutheniumkomplex **103-Ru** beobachten, für den zwei Hauptabsorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1920 \text{ cm}^{-1}$  und  $1842 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Diese sind im Vergleich zum Hexamethylkomplex **100-Ru** ( $\tilde{\nu} = 1973 \text{ cm}^{-1}$  und  $1903 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[127]</sup> um durchschnittlich  $57 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Trend, dass die Wellenzahlen der beiden Banden beim Übergang von Eisen zum höheren Homolog Ruthenium signifikant zunehmen, zeigt sich sowohl für die Diborabenzollkomplexe **103-Fe** und **103-Ru**, als auch für die literaturbekannten Hexamethylkomplexe **100-Fe** und **100-Ru**. Dies kann damit erklärt werden, dass die

$\pi$ -Rückbindung der 3d-Metalle im Vergleich zu den 4d-Metallen aus weniger diffusen d-Orbitalen ohne radiale Knotenebenen erfolgt und somit ein effizienterer Überlapp möglich ist.

Die Komplexe **103-Fe** und **103-Ru** wurden aufgrund ihrer Farbigkeit mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in einer Benzollösung bei Raumtemperatur charakterisiert (Abbildung 79, Anhang). Der Komplex **103-Fe** weist eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 425$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda_2 = 348$  nm auf, sowie eine weitere Bande geringerer Intensität bei  $\lambda_3 = 629$  nm, wobei alle Banden in ihrer Gesamtheit für die grüne Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich sind. Für den Rutheniumkomplex **103-Ru** liegt das Hauptabsorptionsmaximum dagegen bei  $\lambda_{\max} = 358$  nm und eine weitere starke Absorptionsbande ist bei  $\lambda_2 = 664$  nm zu erkennen, die mit der blaugrünen Farbe der Verbindung in Lösung korrespondiert. Zudem finden sich noch zwei weitere Absorptionsbanden geringerer Intensität bei  $\lambda_3 = 453$  nm und  $\lambda_4 = 494$  nm.

Durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung der jeweiligen Komplexe **103-Fe** und **103-Ru** konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten und die Festkörperstrukturen aufgeklärt werden (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **103-Fe** (links) und **103-Ru** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **103-Fe**: N1–C21 1.3276(18), C21–B1 1.575(2), B1–C1 1.523(2), C1–C2 1.411(2), C2–B2 1.533(2), B2–C3 1.523(2), C3–C4 1.413(2), C4–B1 1.535(2), B2–C22 1.565(2), C22–N2 1.3289(18), Fe1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.59, Fe1–B1 2.2075(17), Fe1–B2 2.2076(16), Fe1–C5 1.7358(16), Fe1–C6 1.7366(17), C5–O1 1.1662(19), C6–O2 1.171(2), N1–C21–B1–C1 24.7(2), N2–C22–B2–C3 20.8(2), B1–C1–C2–B2 5.2(2), B2–C3–C4–B1 4.1(2); für **103-Ru**: N1–C21 1.327(3), C21–B1 1.572(4), B1–C1 1.531(4), C1–C2 1.413(3), C2–B2 1.544(4), B2–C3 1.532(4), C3–C4 1.407(3), C4–B1 1.532(4), B2–C22 1.573(4), C22–N2 1.329(3), Ru1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.77, Ru1–B1 2.317(3), Ru1–B2 2.349(3), Ru1–C5 1.842(3), Ru1–C6 1.840(3), C5–O1 1.172(3), C6–O2 1.172(3), N1–C21–B1–C1 20.9(4), N2–C22–B2–C3 22.2(4), B1–C1–C2–B2 5.3(4), B2–C3–C4–B1 3.0(4).

Die Festkörperstrukturen von **103-Fe** und **103-Ru** zeigen eine  $\eta^6$ -Koordination des Diborabenzolliganden an das jeweilige Metallzentrum und bestätigen die Bildung der zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe. Hierbei sei angemerkt, dass **103-Ru** das erste strukturell charakterisierte Beispiel eines Ruthenium(0)-Komplexes dieser Art darstellt. Bei genauerer Betrachtung der Diborabenzolliganden fällt auf, dass diese leicht aus einer idealen Planarität verzerrt sind, was sich in B–C–B-Torsionswinkeln von  $4.1(2)^\circ$  und  $5.2(2)^\circ$  für **103-Fe** beziehungsweise  $3.0(4)^\circ$  und  $5.3(4)^\circ$  für **103-Ru** niederschlägt. Zudem nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden in beiden Strukturen eine *anti*-Konformation ein, was durch N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkel von  $24.7(2)^\circ$  und  $20.8(2)^\circ$  **103-Fe** beziehungsweise  $20.9(4)^\circ$  und  $22.9(4)^\circ$  für **103-Ru** veranschaulicht wird. Für beide Komplexe sind sowohl die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**103-Fe**: 1.565(2) Å und 1.575(2) Å, **103-Ru**: 1.572(4) Å und 1.573(4) Å) als auch die endocyclischen C–C-Bindungen (**103-Fe**: 1.411(2) Å und 1.413(2) Å, **103-Ru**: 1.407(3) Å und 1.413(3) Å) aufgeweitet im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I** (B–C 1.554(3) Å und 1.563(3) Å, C–C 1.372(3) Å und 1.378(3) Å).<sup>[69]</sup> Dies lässt auf eine geringere  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb des Diborabenzolringes und eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden schließen. Die Ursache hierfür liegt in der verminderten Elektronendichte im Diborabenzolring durch die Konkurrenz mit dem koordinierenden Metallfragment. Die übrigen endocyclischen B–C-Bindungslängen (**103-Fe**: 1.523(2)–1.535(2) Å, **103-Ru**: 1.531(4)–1.544(4) Å) sind nahezu unverändert zum Diborabenzol **I** (1.522(3)–1.540(3) Å).<sup>[69]</sup> Das Eisenzentrum in der Festkörperstruktur von **103-Fe** ist äquidistant zu den Boratomen im Diborabenzolring (Fe1–B1 2.2075(17) Å, Fe1–B2 2.2076(16) Å), wohingegen das Rutheniumzentrum in **103-Ru** etwas dezentriert vorliegt (Ru1–B1 2.317(3) Å, Ru1–B2 2.349(3) Å). Zudem ist der der Fe1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand in **103-Fe** mit ca. 1.59 Å identisch zu dem im carbocyclischen Analogon **101** von CHEN (Abbildung 16, *vide supra*). Des Weiteren sind die C–O-Bindungslängen der Carbonylliganden in **103-Fe** mit 1.1662(19) Å und 1.171(2) Å minimal länger als bei **101** (1.151(2) Å und 1.159(2) Å).<sup>[126]</sup> Dies spiegelt die stärkere Rückbindung des [(DBB)Fe]-Fragments in die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonylliganden wider, die auch durch die verringerten Wellenzahlen der CO-Streckungsschwingungen im IR-Spektrum unterstrichen wird (*vide supra*). Der M–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand nimmt in der Gruppe aufgrund des zunehmenden Atomradius erwartungsgemäß zu und liegt für **103-Ru** bei ca. 1.77 Å.

Um Aufschluss über das Redoxverhalten der Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru) zu erhalten, wurden Cyclovoltammogramme (vs. [Fc]/[Fc]<sup>+</sup>-Redoxpaar) in THF aufgenommen



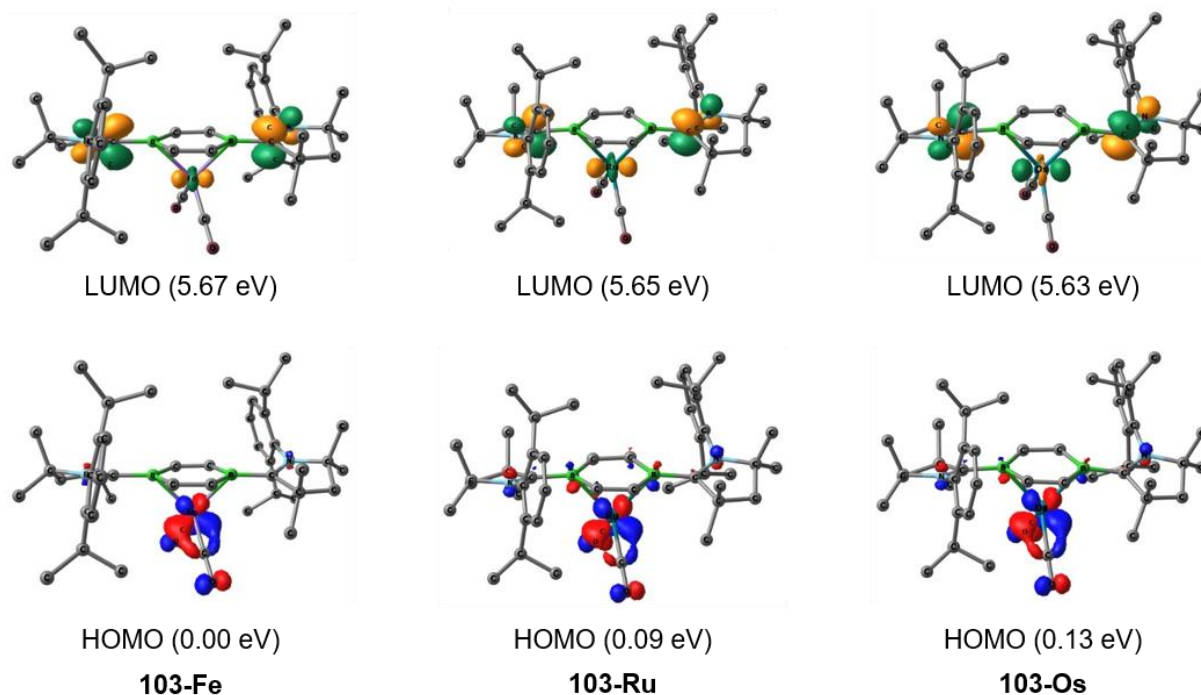
(Abbildungen 116 bis 119, Anhang). So zeigt der Komplex **103-Fe** zwei reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2_1} = -2.46$  V und  $E_{1/2_2} = -1.13$  V, sowie eine irreversible Reduktion bei  $E_{pc} = -3.05$  V und eine irreversible Oxidation bei ca.  $E_{pa} = -0.02$  V. Auch für **103-Ru** lassen sich insgesamt vier Redoxereignisse bestimmen, von denen aber nur die Bande bei  $E_{1/2} = -2.53$  V reversibel ist. Bei den anderen Redoxereignissen handelt es sich um eine irreversible Reduktion bei  $E_{pc} = -3.19$  V und zwei irreversible Oxidationen bei  $E_{pa1} = -1.42$  V und  $E_{pa2} = -0.87$  V. Die Identität des Metalls im Komplex beeinflusst daher nur die Oxidationsprozesse, sodass **103-Fe** weniger leicht oxidiert werden kann als **103-Ru**.

Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Struktur der Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru) wurden zudem DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) von PROF. DR. J. OSCAR C. JIMÉNEZ-HALLA auf dem  $\omega$ B97X-D/def2-svpp-Niveau angefertigt. Zum Vergleich wurde hierbei auch der synthetisch nicht zugängliche Osmiumkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Os}(\text{CO})_2]$  (**103-Os**) in Betracht gezogen. So ergeben die Berechnungen zur Bindungsdissoziationsenergie (BDE) für alle drei Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru, Os) die niedrigsten Energien für die Dissoziation in die neutralen Singulettfragmente [DBB] und  $[\text{M}(\text{CO})_2]$  (Tabelle 2). Dagegen liegen die Energien für eine Dissoziation in die geladenen Fragmente in allen Fällen um mehr als  $500 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher.

**Tabelle 2.** Bindungsdissoziationsenergien für verschiedene Fragmentierungsmöglichkeiten der Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru, Os) berechnet auf dem  $\omega$ B97X-D/def2-svpp-Niveau (korrigiert durch BSSE; BSSE = *basis set superposition error*).

	Fragmente	103-Fe	103-Ru	103-Os
BDE [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ]	[DBB] + $[\text{M}(\text{CO})_2]$	71.0	97.9	109.9
	$[\text{DBB}]^{2-} + [\text{M}(\text{CO})_2]^{2+}$	595.4	667.1	683.4

In den quantenchemischen Untersuchungen zu den Nettoladungen der Metallzentren erweisen sich diese ebenfalls als nahezu neutral, was unter anderem auch durch Berechnungen zur effektiven Oxidationsstufe (EOS) bestätigt wird,<sup>[129]</sup> die für die Metallzentren der Komplexe **103-M** (M = Fe, Ru) jeweils null beträgt. Bei der Betrachtung der Grenzorbitale von **103-M** (M = Fe, Ru, Os) lässt sich feststellen, dass das HOMO in allen Fällen am Metallcarbonyl-Fragment lokalisiert ist, wohingegen das LUMO neben den Metallzentren hauptsächlich an den Carbeneinheiten vorzufinden ist (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Grenzorbitale der zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe **103-M** (M = Fe, Ru, Os) berechnet auf dem  $\omega$ B97X-D/def2-svpp-Niveau.<sup>[130]</sup>

Zudem nimmt die Energie des HOMO mit absteigender Triade leicht zu (ca. 0.13 eV), die LUMO-Energien bleiben dagegen nahezu konstant. Daraus resultiert eine leichte Zunahme des HOMO–LUMO-Abstandes von Eisen über Ruthenium nach Osmium.

## 2.2.2 Reaktivität gegenüber elementaren Pnictogenen

Anknüpfend an die Synthese der Klavierstuhlkomplexe **103-M** (M = Fe, Ru) sollte die Folgereaktivität der Verbindungen untersucht werden, da diese aufgrund der Carbonylliganden ideale Vorstufen für eine weitere Funktionalisierung darstellen. Über eine thermisch oder photolytisch induzierte Freisetzung der Carbonylliganden lassen sich freie Koordinationsstellen generieren, die durch andere Liganden besetzt werden können. In diesem Falle war die Umsetzung mit elementaren Pnictogenen von Interesse, da diese mit geeigneten Komplexvorstufen unter der Bildung von Sandwichkomplexen reagieren, wobei cyclische Pnictogenliganden variabler Ringgröße erhalten werden.<sup>[131-132]</sup>

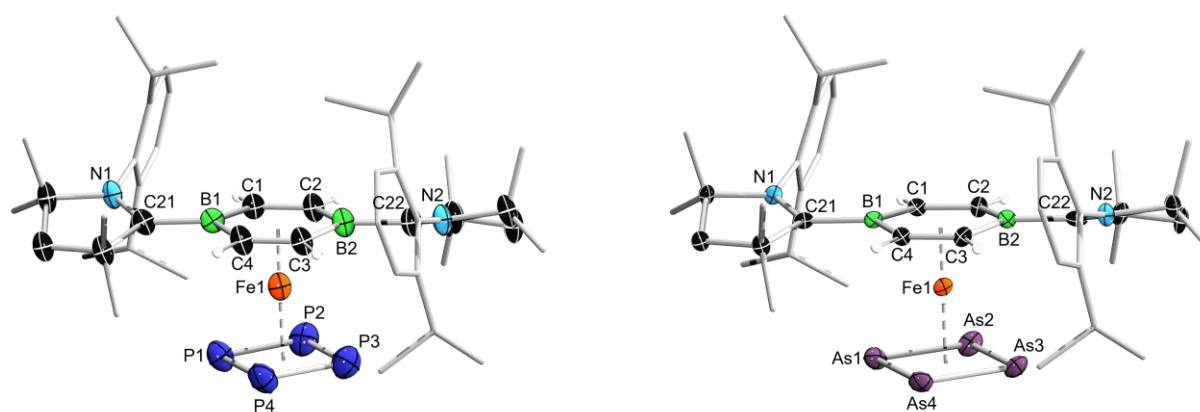
In diesem Zuge wurde der Eisenkomplex **103-Fe** mit einem Überschuss an weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) in Benzol für vier Tage mit einer Hg/Xe-Lampe bestrahlt, was zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun und zur Bildung des gemischten Sandwichkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**104-P**) führte (Schema 24). Das Produkt wurde nach der Aufarbeitung als dunkelbrauner, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 89% isoliert. Die Umsetzung ist mit einer Redoxreaktion verknüpft, da das Eisenzentrum im Produkt **104-P** eine Oxidationsstufe von +II



Vergleich zu literaturbekannten Komplexen wie beispielsweise dem verwandten Tris(phosphan)-Eisenkomplex  $[\{\kappa^3\text{-(PhP(CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  von MÉZAILLES, für den die entsprechende Resonanz bei  $\delta_{31\text{P}} = 53.2$  ppm liegt.<sup>[134]</sup> Der Arsenkomplex **104-As** wurde außerdem mittels  $^{75}\text{As}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, jedoch konnte im gesamten Bereich von  $-1300$  bis  $+2000$  ppm keine Resonanz detektiert werden, was auf die starke quadrupolare Verbreiterung durch die  $^{75}\text{As}$ -Kerne zurückgeführt werden kann.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **104-P** in Benzol zeigt eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 387$  nm, sowie weitere schulterartige Banden geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 299$  nm,  $\lambda_3 = 347$  nm,  $\lambda_4 = 435$  nm und  $\lambda_5 = 552$  nm (Abbildung 80, Anhang). Daraus ergibt sich der insgesamt rotbraune Farbeindruck der Verbindung in Lösung. Der Arsenkomplex **104-As**, welcher eine grünbraune Farbe in Lösung aufweist, besitzt zwei intensive Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm und  $\lambda_2 = 382$  nm (Abbildung 80, Anhang). Es werden zudem drei weitere Banden bei  $\lambda_3 = 322$  nm,  $\lambda_4 = 470$  nm und  $\lambda_5 = 570$  nm detektiert, von denen die letzten beiden stark verbreitert sind.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung aus **104-P** in Benzol bei Raumtemperatur beziehungsweise einer gesättigten Lösung aus **104-P** in DCM bei  $-30$  °C ließen sich Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse isolieren (Abbildung 19).



**Abbildung 19.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **104-P** (links) und **104-As** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **104-P**: N1–C21 1.326(6), C21–B1 1.596(7), B1–C1 1.516(7), C1–C2 1.414(7), C2–B2 1.535(7), B2–C3 1.520(7), C3–C4 1.409(7), C4–B1 1.526(7), B2–C22 1.583(8), C22–N2 1.317(7), Fe1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.55, Fe1–Centroid<sub>P4</sub> ca. 1.77, P1–P2 2.177(2), P2–P3 2.139(2), P3–P4 2.179(2), P4–P1 2.163(2), N1–C21–B1–C1 23.3(8), N2–C22–B2–C3 22.4(9), B1–C1–C2–B2 0.8(8), B2–C3–C4–B1 0.8(8),  $\Sigma(\text{P–P–P})$  ca. 360; für **104-As**: N1–C21 1.306(8), C21–B1 1.593(9), B1–C1 1.542(9), C1–C2 1.413(9), C2–B2 1.527(9), B2–C3 1.531(9), C3–C4 1.424(9), C4–B1 1.516(9), B2–C22 1.583(9), C22–N2 1.325(8), Fe1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.55, Fe1–Centroid<sub>As4</sub> ca. 1.79, As1–As2 2.3973(11), As2–As3 2.3831(11), As3–As4 2.3917(11), As4–As1 2.3854(11), N1–C21–B1–C1 22.0(11), N2–C22–B2–C3 21.0(11), B1–C1–C2–B2 0.7(10), B2–C3–C4–B1 0.7(10),  $\Sigma(\text{As–As–As})$  ca. 360.

In den Festkörperstrukturen beider Komplexe bestätigt sich die Bildung der gemischten Sandwichkomplexe und die Koordination der planaren *cyclo*-E<sub>4</sub>-Liganden. Verglichen zu dem zweibeinigen Klavierstuhlkomplex **103-Fe** sind die Diborabenzolliganden der Komplexe **104-P** und **104-As** planar, was sich in den endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von 0.8(8)° für **104-P** beziehungsweise 0.7(10)° für **104-As** zeigt. Die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden nehmen in beiden Strukturen eine *anti*-Konformation ein und sind aus der Diborabenzolebene herausgedreht, wobei die N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkel 23.3(8)° und 22.4(9)° für **104-P** beziehungsweise 22.0(11)° und 21.0(11)° für **104-As** betragen. Die endocyclischen C–C-Bindungen (**104-P**: 1.409(7) Å und 1.414(7) Å, **104-As**: 1.413(9) Å und 1.242(9) Å) und B–C-Bindungen (**104-P**: 1.516(7)–1.535(7) Å, **104-As**: 1.516(9)–1.542(9) Å) sind nahezu unverändert im Vergleich zum Klavierstuhlkomplex **103-Fe** (C–C 1.411(2) Å und 1.413(2) Å, B–C 1.523(2)–1.535(2) Å). Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**104-P**: 1.596(7) Å und 1.583(8) Å, **104-As**: 1.593(9) Å und 1.583(9) Å) sind im Vergleich zum Ausgangskomplex **103-Fe** (1.575(2) Å und 1.565(2) Å) leicht verlängert, was auf eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden schließen lässt. Dementsprechend sind die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in beiden Komplexen (**104-P**: 1.317(7) Å und 1.326(6) Å, **104-As**: 1.306(8) Å und 1.325(8) Å) minimal verkürzt verglichen mit den analogen Bindungen in **103-Fe** (1.3276(18) Å und 1.3289(18) Å). Insgesamt ist der Fe1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand in den Komplexen **104-P** und **104-As** (jeweils ca. 1.55 Å) etwas geringer als in **103-Fe** (ca. 1.59 Å), was für eine stärkere Wechselwirkung zwischen Aren und Metall spricht. Ein Grund hierfür könnte die Tatsache sein, dass das Eisenatom **104-E** (E = P, As) durch die Reduktion von E<sub>4</sub> zum [E<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Liganden in der Oxidationsstufe +II vorliegt und damit elektrophiler ist. Der Fe1–Centroid<sub>P<sub>4</sub></sub>-Abstand ist mit ca. 1.77 Å zudem etwas verlängert verglichen zum literaturbekannten Komplex  $[\{\kappa^3\text{-}(\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  von MÉZAILLES (ca. 1.82 Å).<sup>[134]</sup> Der Fe1–Centroid<sub>E<sub>4</sub></sub>-Abstand nimmt von **104-P** (ca. 1.77 Å) zu **104-As** (ca. 1.79 Å) geringfügig zu, was sich mit dem größeren Kovalenzradius der Arsenatome erklären lässt. Die E<sub>4</sub>-Liganden sind jeweils parallel zur Diborabenzolebene ausgerichtet und nahezu quadratisch-planar ( $\Sigma(\text{E–E–E}) \approx 360^\circ$ ). Des Weiteren können die E–E-Bindungen in **104-P** (2.139(2)–2.179(2) Å) und **104-As** (2.383(1)–2.397(1) Å) als partielle Doppelbindungen klassifiziert werden, was auf einen aromatischen Charakter der cyclischen Pnictogenliganden schließen lässt.<sup>[135]</sup> Während Komplexe mit delokalisierten *cyclo*-P<sub>4</sub>-Liganden in der Literatur häufiger vertreten sind, sind entsprechende As<sub>4</sub>-Analoge deutlich seltener, wobei für beide Typen einige Tripeldeckerkomplexe mit E<sub>4</sub>-Mitteldeck beziehungsweise inverse Sandwichkomplexe bekannt sind.<sup>[131-132]</sup> Dennoch sind die einzigen anderen strukturell

charakterisierten Beispiele für neutrale Komplexe mit einem *cyclo*-P<sub>4</sub>- beziehungsweise *cyclo*-As<sub>4</sub>-Enddeck der bereits beschriebene Eisenkomplex  $[\{\kappa^3\text{-(PhP(CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2)\}\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  von MÉZAILLES<sup>[134]</sup> sowie der Niobkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Nb(CO)}_2(\eta^4\text{-As}_4)]$  von SCHERER.<sup>[136]</sup> Die endocyclischen E–E-Bindungslängen in diesen Komplexen (P–P 2.1352(8)–2.1655(8) Å, As–As 2.345(4)–2.409(4) Å) sind vergleichbar zu denen in **104-P** und **104-As**.<sup>[134,136]</sup>

Um zu erklären, warum der Rutheniumkomplex **103-Ru** keine Reaktion gegenüber den elementaren Pnictogenen zeigt, wurden DFT-Rechnungen von PROF. DR. J. OSCAR C. JIMÉNEZ-HALLA auf dem  $\omega\text{B97X-D/def2-svpp}$ -Niveau vorgenommen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Gesamtreaktionsenergien für die Bildung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\eta^4\text{-E}_4)]$  (M = Fe, Ru; E = P, As) ausgehend von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M(CO)}_2]$  (**103-M**) (M = Fe, Ru) für Eisen und Ruthenium sehr ähnlich sind (Tabelle 3). Der entscheidende Unterschied liegt in der Dissoziationsenergie der beiden Carbonylliganden, die für **103-Ru** ( $\Delta G = 119.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) um  $45.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher ist als für **103-Fe** ( $\Delta G = 74.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), sodass keine Reaktion stattfindet.

**Tabelle 3.** Berechnete Reaktionsenergien für die schrittweise Reaktion von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M(CO)}_2]$  (**103-M**) (M = Fe, Ru) mit E<sub>4</sub> (E = P, As) auf dem  $\omega\text{B97X-D/def2-svpp}$ -Niveau.

Reaktion	E	$\Delta G$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe(CO)}_2] \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}] + 2 \text{ CO}$		74.5
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}] + \text{E}_4 \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\eta^4\text{-E}_4)]$	P	-124.3
	As	-100.9
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe(CO)}_2] + \text{E}_4 \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\eta^4\text{-E}_4)] + 2 \text{ CO}$	P	-49.8
	As	-26.4
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru(CO)}_2] \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}] + 2 \text{ CO}$		119.6
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}] + \text{E}_4 \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}(\eta^4\text{-E}_4)]$	P	-167.7
	As	-146.1
$[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru(CO)}_2] + \text{E}_4 \rightarrow [(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}(\eta^4\text{-E}_4)] + 2 \text{ CO}$	P	-48.1
	As	-26.4

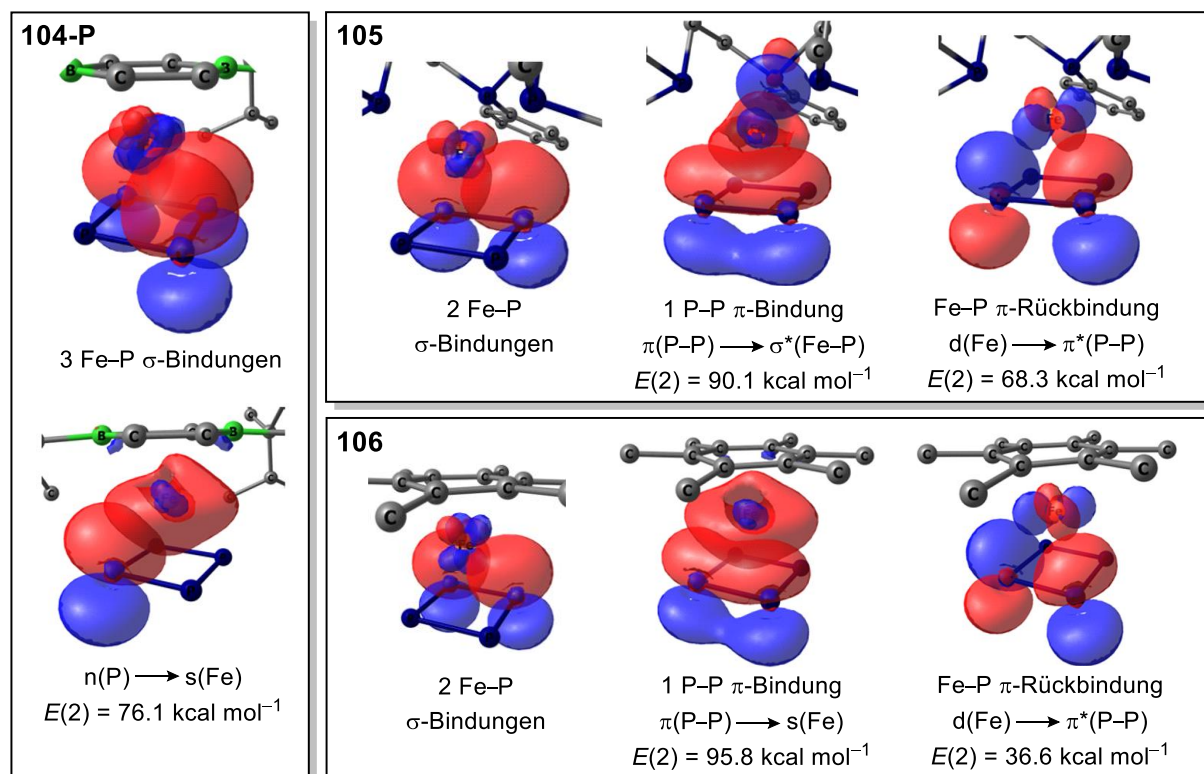
Des Weiteren wurde die elektronische Struktur von **104-P** und **104-As** unter Zuhilfenahme des NBO-Ansatzes (NBO = *natural bond orbital*) untersucht (Tabelle 4). Zum Vergleich wurden zusätzliche Rechnungen für den Modellkomplex  $[\{\kappa^3\text{-(PhP(CH}_2\text{CH}_2\text{PMe})_2)\}\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**105**) durchgeführt, welcher eine vereinfachte Form des Komplexes von MÉZAILLES ist, wobei hier die Cyclohexylgruppen durch Methylgruppen ausgetauscht wurden.<sup>[134]</sup> Außerdem wurden die analogen Berechnungen auch für den theoretischen Modellkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{M}(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**106**) angefertigt, welcher ein rein carbocyclisches Analogon zu **104-P** darstellt.

**Tabelle 4.** Nach Fragmenten summierte NBO-Ladungen der Komplexe **104-P**, **104-As**, **105** und **106** berechnet auf dem  $\omega$ B97X-D/def2-svpp-Niveau ( $L = \text{cAAC}^{\text{Me}}$ ).

Fragment	<b>104-P</b>	<b>104-As</b>	<b>105</b>	<b>106</b>
Neutraler Ligand	+0.193	+0.170	+0.572	+0.074
Fe	+0.584	+0.592	+0.215	+0.521
E <sub>4</sub>	-0.777	-0.763	-0.788	-0.595

So zeigen die berechneten Nettoladungen an den E<sub>4</sub>-Liganden und den Metallzentren, dass das Eisenatom in allen vier Verbindungen eine Oxidationsstufe von +II aufweist und dianionische, 6 $\pi$ -HÜCKEL-aromatische [E<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Liganden vorliegen, was ebenfalls durch zusätzliche EOS-Berechnungen gestützt wird. Wesentliche Unterschiede finden sich hingegen beim Vergleich der NBO-Ladungen (NBO = natürliches Bindungorbital) für die Neutralfragmente der P<sub>4</sub>-Komplexe **104-P**, **105** und **106**. So ist die NBO-Ladung des Tris(phosphan)-Fragments von **105** (+0.572) höher als die des Diborabenzol-Fragments von **104-P** (+0.193), was andeutet, dass ersteres stärker elektronenschiebend ist. Dies steht auch im Einklang mit der Hochfeldverschiebung der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz des Literaturkomplexes [ $\kappa^3$ -(PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy)<sub>2</sub>)]Fe( $\eta^4$ -P<sub>4</sub>)] ( $\delta_{31\text{P}} = 53.2$  ppm) im Vergleich zum Diborabenzolkomplex **104-P** ( $\delta_{31\text{P}} = 61.4$  ppm).<sup>[134]</sup> Dennoch ist die Elektronendonation des Diborabenzolliganden insgesamt höher als die des Hexamethylbenzolliganden in **106** (+0.072). Im weiteren Verlauf wurden auch die Bindungssituationen innerhalb der Pnictogenkomplexe **104-E** (E = P, As), **105** und **106** mithilfe des NBO-Ansatzes untersucht (Abbildung 20). Die Ergebnisse zeigen, dass in den Eisenkomplexen **104-P** und **104-As** insgesamt drei Fe–E- $\sigma$ -Bindungen (E = P, As) vorliegen sowie ein freies Elektronenpaar an einem Pnictogenatom, welches stark in Richtung des freien s-Orbitals des Eisenatoms delocalisiert ist ( $n(\text{E}) \rightarrow s(\text{Fe})$ ). Für **104-P** und **104-As** können dabei Wechselwirkungsenergien von  $E(2) = 76.1$  kcal mol<sup>-1</sup> beziehungsweise  $E(2) = 76.1$  kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt werden. Der Tris(phosphan)ligand in **105** induziert einen stärkeren Ladungstransfer zu den Eisen- und P<sub>4</sub>-Fragmenten, weist jedoch eine geringere C<sub>s</sub>-Symmetrie auf. Aus diesem Grund finden sich für den Komplex **105** bei der Betrachtung der NBOs nur zwei Fe–P- $\sigma$ -Bindungen und eine P–P- $\pi$ -Bindung, wobei letztere zusätzlich in ein antibindendes Fe–P- $\sigma^*$ -Orbital doniert ( $E(2) = 90.1$  kcal mol<sup>-1</sup>). Zudem findet

eine  $\pi$ -Rückbindung von einem d-Orbital des Eisenatoms in ein P–P- $\pi^*$ -Orbital statt ( $E(2) = 68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Der Hexamethylbenzolligand in **106** weist die höchste Symmetrie ( $D_{6h}$ ) auf, jedoch ist hier der Ladungstransfer zu den Eisen- und P<sub>4</sub>-Fragmenten insgesamt am schwächsten ausgeprägt. Bei der Analyse der NBOs zeigen sich für Komplex **106** zwei Fe–P- $\sigma$ -Bindungen und eine P–P- $\pi$ -Bindung, welche mit dem freien s-Orbitals des Eisenatoms wechselwirkt ( $E(2) = 95.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Es lässt sich außerdem eine  $\pi$ -Rückbindung eines d-Orbitals am Eisenzentrum in Richtung des antibindenden P–P- $\pi^*$ -Orbitals erkennen ( $E(2) = 36.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Bindungssituation zwischen den Eisen- und P<sub>4</sub>-Einheiten maßgeblich von der Symmetrie und Elektronik des Neutralliganden bestimmt wird.



**Abbildung 20.** Bindungs-NBOs der Fe-P<sub>4</sub>-Einheit der Komplexe **104-P**, **105** und **106** berechnet auf dem  $\omega$ B97X-D/def2-svpp-Niveau (Isoflächenwert: 0.05 a.u.).<sup>[130]</sup>

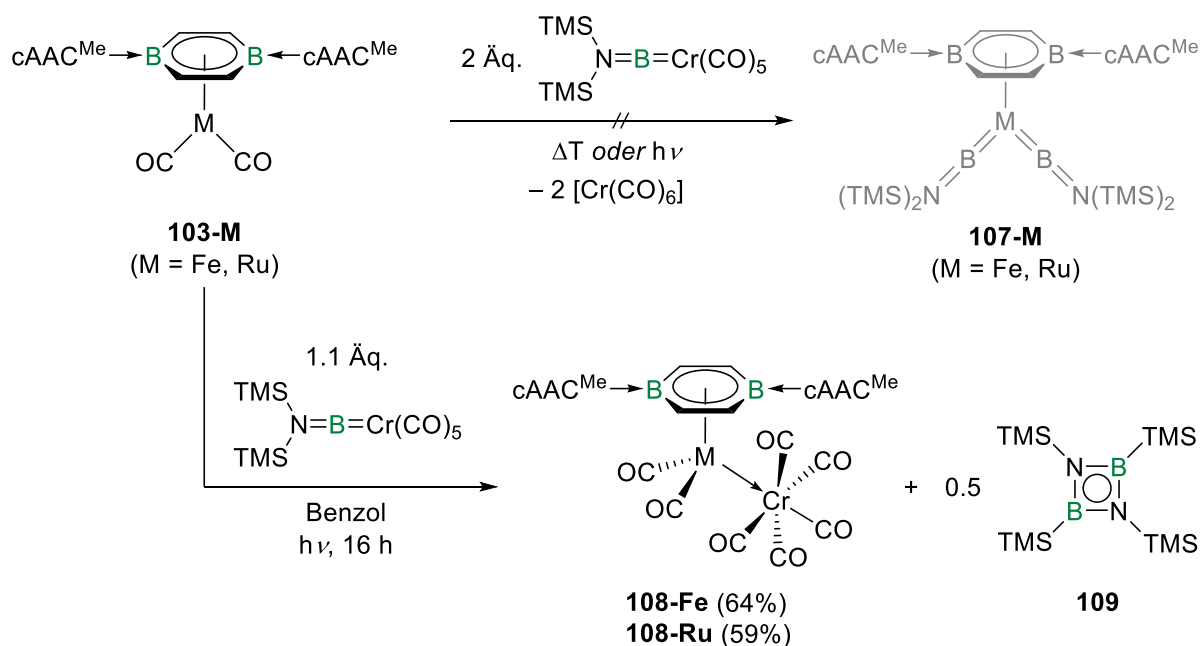


### 2.2.3 Reaktivität gegenüber Metallborylenkomplexen

In weiteren Reaktivitätsversuchen sollte ein Austausch der Carbonylliganden mit anderen Lewis-Basen realisiert werden. Dazu wurden die beiden zweibeinigen Klavierstuhlkomplexe **103-M** (M = Fe, Ru) in Anwesenheit verschiedener Lewis-Basen aus der Klasse der Phosphane, Carbene, Amine, Nitrile, Isonitrile, Phosphinidene oder Nitrene bestrahlt, jedoch konnte in keinem Fall ein Austausch der Carbonylfunktionen erzielt werden. Eine weitere gängige Methode zur Aktivierung von Carbonylkomplexen stellt die Umsetzung mit Amin-*N*-oxiden dar, da diese die Carbonylliganden zu CO<sub>2</sub> unter Bildung des jeweiligenamins oxidieren können.<sup>[137]</sup> Da das CO<sub>2</sub>-Molekül einen schlechteren Liganden als CO darstellt, wird dieses leicht vom Komplex abgespalten und die freie Koordinationsstelle wird vom jeweiligen Amin eingenommen, welches wiederum leicht durch andere Lewis-Basen verdrängt werden kann. Doch auch unter Verwendung dieser Strategie ließ sich kein Ligandenaustausch an den Klavierstuhlkomplexen **103-M** (M = Fe, Ru) erzielen, weshalb im Folgenden Borylene als stärkere Liganden eingesetzt werden sollten. Eine elegante Möglichkeit, Borylenliganden in Metallkomplexe einzuführen, stellt der intermetallische Borylentransfer dar. Hierbei wird von Metallborylenkomplexen ausgegangen, welche unter photolytischen, aber auch thermischen Bedingungen Syntheseäquivalente freier Borylene generieren und diese auf andere Substrate übertragen können. Dies wurde bereits durch die Gruppe um BRAUNSCHWEIG unter Verwendung von terminalen Borylenkomplexen der Form [(OC)<sub>5</sub>M{BN(TMS)<sub>2</sub>}] (M = Cr, Mo, W) anhand zahlreicher Beispiele demonstriert.<sup>[138]</sup> Durch die Übertragung des formalen {(TMS)<sub>2</sub>NB:}-Borylens auf Alkine oder Metallkomplexe gelang auf diesem Weg nicht nur die Darstellung verschiedener Borirene,<sup>[139]</sup> sondern auch neuartiger Metallborylenkomplexe.<sup>[140-143]</sup> Zudem zeigte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG, dass ausgehend vom Iridiumdicarbonylkomplex [Cp\*Ir(CO)<sub>2</sub>] durch zweifachen Borylentransfer der Bis(borylen)komplex [Cp\*Ir{BN(TMS)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> dargestellt werden kann.<sup>[144]</sup> Da auch die Klavierstuhlkomplexe **103-Fe** und **103-Ru** zwei Carbonylliganden tragen, sollten hier in Analogie zur Literatur die jeweiligen Bis(borylen)komplexe [(η<sup>6</sup>-DBB)M{BN(TMS)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**107-M**) (M = Fe, Ru) synthetisiert werden.

Folglich wurde **103-Fe** mit zwei Äquivalenten des Borylenkomplexes [(OC)<sub>5</sub>Cr{BN(TMS)<sub>2</sub>}] in Benzol für 16 Stunden mit einer Hg/Xe-Lampe bestrahlt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelbraun sowie die Bildung schwarzer Kristalle beobachtet wurde (Schema 25). Hierbei kam es jedoch nicht zu einem Borylentransfer unter der Ausbildung des Bis(borylen)komplexes [(η<sup>6</sup>-DBB)Fe{BN(TMS)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**107-Fe**), sondern zur Entstehung des heterobimetallischen Komplexes [(η<sup>6</sup>-DBB)Fe(CO)<sub>2</sub>{Cr(CO)<sub>5</sub>}] (**108-Fe**). Diese Verbindung kann als sogenanntes

*metal only Lewis pair* (MOLP) klassifiziert werden, da hier das elektronenreiche Eisenzentrum als Lewis-Base an das Chromfragment koordiniert, wodurch dieses ebenfalls eine Valenzelektronenzahl von 18 VE erreicht.<sup>[145]</sup> Zur Bildung des Produktes **108-Fe** ist daher nur ein Äquivalent des Chromborylenkomplexes  $[(OC)_5M\{BN(TMS)_2\}]$  nötig, weshalb die Reaktion mit angepasster Stöchiometrie wiederholt wurde. Hierbei wurde das Produkt nach der anschließenden Aufarbeitung in Form schwarzer Kristalle in einer Ausbeute von 64% isoliert.



**Schema 25.** Versuchte Darstellung der Bis(borylen)komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})M\{BN(TMS)_2\}_2]$  (**107-M**) (M = Fe, Ru) ausgehend von **103-M** (M = Fe, Ru) sowie tatsächliche Bildung der MOLP-Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})M(CO)_2\{Cr(CO)_5\}]$  (**108-M**) (M = Fe, Ru) unter Freisetzung von *cyclo*- $B_2N_2(TMS)_4$  (**109**) als weiteres Produkt.

Auch die Bestrahlung des Rutheniumkomplexes **103-Ru** in Anwesenheit von zwei Äquivalenten des Borylenkomplexes  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$  in Benzol für 16 Stunden führte zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun und der Bildung schwarzer Kristalle. Analog zur Reaktion mit dem Eisenkomplex **103-Fe** wurde hier ebenfalls nicht der Bis(borylen)komplex  $[(\eta^6\text{-DBB})Ru\{BN(TMS)_2\}_2]$  (**107-Ru**) erhalten, sondern der MOLP-Rutheniumkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})Ru(CO)_2\{Cr(CO)_5\}]$  (**108-Ru**) (Schema 25). Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das Produkt in einer Ausbeute von 59% in Form schwarzer Kristalle isoliert. In beiden zuvor beschriebenen Reaktionen stellt sich die Frage um den Verbleib des freigesetzten Borylens  $\{(TMS)_2NB\}$ . So zeigte die  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischungen in beiden Fällen eine neue Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11B} = 50.6$  ppm. Diese lässt sich dem Tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin (**109**) zuordnen,<sup>[146]</sup> welches ausgehend von dem transienten Borylen

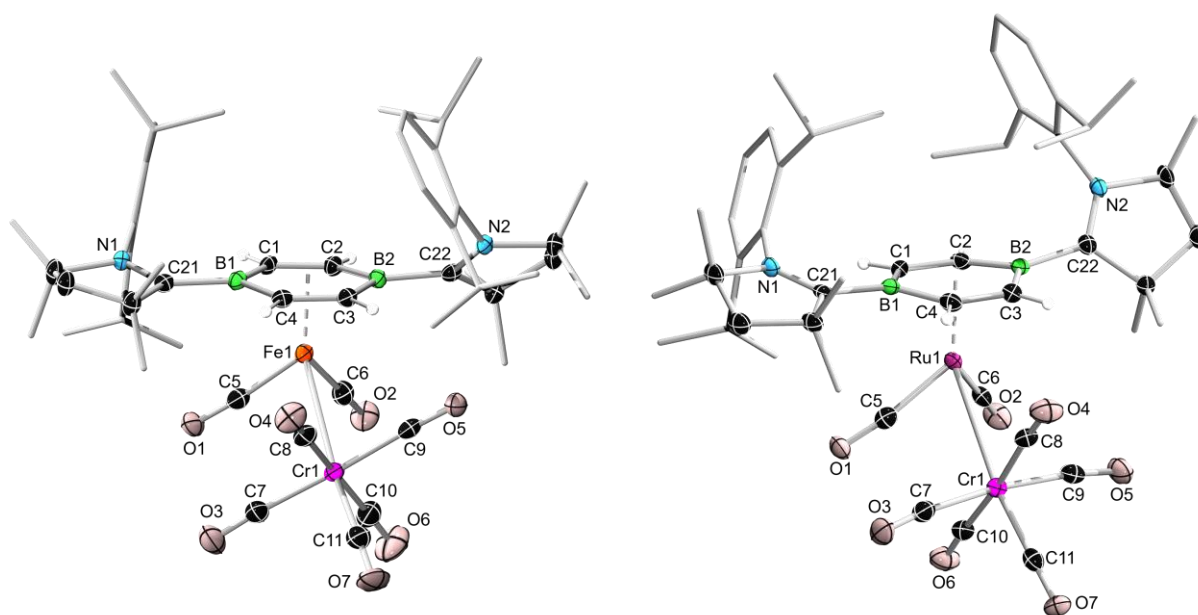
$\{(TMS)_2NB:\}$  gebildet wird (Schema 25). Eine ähnliche Beobachtung wurde zuvor von der Gruppe um BRAUNSCHWEIG bei der Reduktion des Chromborylenkomplexes  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$  mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit ( $KC_8$ ) gemacht. Hierbei wurde postuliert, dass bei der reduktiven Freisetzung des transienten Borylens zunächst eine sofortige Umlagerung zum 1,2-Bis(trimethylsilyl)iminoboran stattfindet, welches dann zum entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretin *cyclo*- $B_2N_2(TMS)_4$  (**109**) dimerisiert.<sup>[146]</sup> Das transiente Borylen wird demnach nicht auf die Metallkomplexe übertragen, sondern reagiert über diesen Reaktionspfad irreversibel ab. Aus diesem Grund wurde überprüft, ob durch die Verwendung eines anderen Metallborylenkomplexes dennoch ein Borylenttransfer erzielt werden kann. Die Umsetzungen beider Klavierstuhlkomplexe **103-M** (M = Fe, Ru) mit dem Terphenylborylenkomplex  $[(OC)_5Cr(BTp)]$  (Tp = 2,6-Di(2,4,6-triisopropylphenyl)phenyl) unter analogen Bedingungen lieferte jedoch ebenfalls die MOLP-Komplexe **108-M** (M = Fe, Ru).<sup>[147]</sup> Hierbei ließ sich jedoch kein weiteres Produkt in den  $^{11}B$ -NMR-Spektren erkennen, was auf eine unselektive Reaktion des freigesetzten  $\{TpB:\}$ -Borylens hindeutet. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die MOLP-Komplexe **108-M** nicht auf direktem Weg ausgehend von den Klavierstuhlkomplexen **103-M** durch Reaktion mit geeigneten Präkursoren wie  $[Cr(CO)_6]$  oder  $[(Me_3N)Cr(CO)_5]$  dargestellt werden können.

Beide isolierten MOLP-Komplexe **108-Fe** und **108-Ru** weisen eine sehr geringe Löslichkeit in unpolaren oder aromatischen Lösungsmitteln auf und zersetzen sich in polaren oder halogenierten Lösungsmitteln innerhalb kurzer Zeit. Aus diesem Grund wurden beide Verbindungen NMR-spektroskopisch bei  $-45\text{ °C}$  in  $CD_2Cl_2$  charakterisiert. Das jeweilige  $^{11}B$ -NMR-Spektrum lässt jedoch keine Resonanz erkennen, was auf die quadrupolare Verbreiterung durch die  $^{10/11}B$ -Isotope zurückzuführen ist. Zudem erfahren die Arylprotonen der koordinierenden Diborabenzoleinheit in den Komplexen **108-Fe** und **108-Ru** eine leichte Abschirmung und damit Hochfeldverschiebung im  $^1H$ -NMR-Spektrum zu  $\delta_{IH} = 4.32\text{ ppm}$  beziehungsweise  $\delta_{IH} = 4.55\text{ ppm}$  verglichen mit dem jeweiligen Ausgangskomplex (**103-Fe**:  $\delta_{IH} = 4.85\text{ ppm}$ , **103-Ru**:  $\delta_{IH} = 4.63\text{ ppm}$ ).

Des Weiteren wurden IR-Spektren beider Komplexe im Festkörper aufgenommen, wobei in beiden Fällen mehrere charakteristische Absorptionsbanden im Bereich von etwa  $\tilde{\nu} = 1830\text{--}2010\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind, die auf verschiedene Streckschwingungen der unsymmetrischen Carbonylliganden zurückgeführt werden können (Abbildungen 98 und 99, Anhang).

Aufgrund der Farbigkeit der Komplexe wurden UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur aufgenommen. Für **108-Fe** ist eine

Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 388$  nm sowie eine weitere Bande geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 519$  nm erkennbar. Für **108-Ru** liegt das Hauptabsorptionsmaximum dagegen bei  $\lambda_{\max} = 367$  nm, wobei eine weitere schwache Bande bei  $\lambda_2 = 588$  nm detektiert wird. Die beobachteten Absorptionen stehen im Einklang mit der rotbraunen Farbe beider Komplexe in Lösung. Da sowohl der Eisenkomplex **108-Fe** als auch der Rutheniumkomplex **108-Ru** bereits während der Reaktion aus der Lösung kristallisierten, konnten die so gewonnen Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden (Abbildung 21).



**Abbildung 21.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **108-Fe** (links) und **108-Ru** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **108-Fe**: N1–C21 1.311(3), C21–B1 1.603(3), B1–C1 1.526(3), C1–C2 1.410(3), C2–B2 1.526(3), B2–C3 1.506(3), C3–C4 1.407(3), C4–B1 1.531(3), B2–C22 1.604(3), C22–N2 1.314(2), Fe1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.64, Fe1–B1 2.237(2), Fe1–B2 2.290(2), Fe1–C5 1.753(2), Fe1–C6 1.746(2), C5–O1 1.164(3), C6–O2 1.167(3), Fe1–Cr1 3.0083(5), Cr1–C11 1.815(3), C11–O7 1.169(3), N1–C21–B1–C1 15.7(3), N2–C22–B2–C3 45.0(3), B1–C1–C2–B2 3.3(3), B2–C3–C4–B1 0.8(3); für **108-Ru**: N1–C21 1.316(3), C21–B1 1.594(3), B1–C1 1.531(4), C1–C2 1.407(3), C2–B2 1.520(3), B2–C3 1.509(3), C3–C4 1.415(3), C4–B1 1.526(3), B2–C22 1.594(3), C22–N2 1.304(3), Ru1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.82, Ru1–B1 2.370(3), Ru1–B2 2.456(2), Ru1–C5 1.862(3), Ru1–C6 1.859(3), C5–O1 1.165(3), C6–O2 1.160(3), Ru1–Cr1 2.9960(4), Cr1–C11 1.816(3), C11–O7 1.167(3), N1–C21–B1–C1 19.2(4), N2–C22–B2–C3 59.0(3), B1–C1–C2–B2 2.8(3), B2–C3–C4–B1 0.1(3).

Die Festkörperstrukturen bestätigen die erfolgreiche Bildung der MOLP-Komplexe **108-Fe** und **108-Ru** wobei das jeweilige Gruppe-8-Metall als Lewis-Base an das Chrompentacarbonyl-Fragment koordiniert. Der Diborabenzolligand bindet in einer  $\eta^6$ -Koordination an beide Metallzentren, jedoch sind die Arene leicht aus der idealen Planarität verzerrt, was sich an endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von  $0.8(3)^\circ$  und  $3.3(3)^\circ$  für **108-Fe**

beziehungsweise  $0.1(3)^\circ$  und  $2.8(3)^\circ$  für **108-Ru** zeigt. Des Weiteren sind die  $cAAC^{Me}$ -Liganden in beiden Strukturen in einer *anti*-Konformation ausgerichtet, allerdings ist jeweils einer der zwei  $cAAC^{Me}$ -Liganden deutlich weiter aus der Diborabenzolebene herausgedreht als der andere, was sich an den N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln zeigt (**108-Fe**:  $15.7(3)^\circ$  und  $45.0(3)^\circ$ , **108-Ru**:  $19.2(4)^\circ$  und  $59.0(3)^\circ$ ). Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**108-Fe**:  $1.603(3) \text{ \AA}$  und  $1.604(3) \text{ \AA}$ ; **108-Ru**:  $1.594(3) \text{ \AA}$ ) sind im Vergleich zu dem jeweiligen Eduktkomplex (**103-Fe**:  $1.565(2) \text{ \AA}$  und  $1.575(2) \text{ \AA}$ ; **103-Ru**:  $1.572(4) \text{ \AA}$  und  $1.573(4) \text{ \AA}$ ) leicht verlängert, was auf eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung zum  $cAAC^{Me}$ -Liganden schließen lässt. Der daraus resultierende Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen wird durch den +M-Effekt der flankierenden Stickstoffatome ausgeglichen, weshalb die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**108-Fe**:  $1.311(3) \text{ \AA}$  und  $1.314(2) \text{ \AA}$ ; **108-Ru**:  $1.304(3) \text{ \AA}$  und  $1.316(3) \text{ \AA}$ ) etwas verkürzt sind verglichen mit den zweibeinigen Eduktkomplexen (**103-Fe**:  $1.3276(18) \text{ \AA}$  und  $1.3289(18) \text{ \AA}$ ; **103-Ru**:  $1.327(3) \text{ \AA}$  und  $1.329(3) \text{ \AA}$ ). Alle übrigen endocyclischen C–C-, und B–C-Bindungen sind im Rahmen der Messungenauigkeit identisch zu denen im jeweiligen Ausgangskomplex. Drastische Unterschiede zeigen sich hingegen in den M–Centroid<sub>DBB</sub>-Abständen, die für **108-Fe** ca.  $1.64 \text{ \AA}$  und für **108-Ru** ca.  $1.82 \text{ \AA}$  betragen und damit deutlich länger sind als in **103-Fe** (ca.  $1.59 \text{ \AA}$ ) und **103-Ru** (ca.  $1.77 \text{ \AA}$ ). Das kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Koordination an das Chromfragment die Elektronendichte am Gruppe-8-Metallatom verringert wird, weshalb die Interaktion ( $\delta$ -Rückbindung) mit dem Diborabenzolliganden abgeschwächt wird. Auffällig ist zudem, dass beide Metallatome unter dem Diborabenzolliganden dezentriert vorliegen, was an unterschiedlichen M–B-Abständen festgemacht werden kann (**108-Fe**:  $2.237(2) \text{ \AA}$  und  $2.290(2) \text{ \AA}$ ; **108-Ru**:  $2.370(3) \text{ \AA}$  und  $2.456(2) \text{ \AA}$ ). Die verminderte Elektronendichte an den Gruppe-8-Metallatomen zeigt sich zudem an den Fe/Ru–CO-Bindungslängen (**108-Fe**:  $1.746(2) \text{ \AA}$  und  $1.753(2) \text{ \AA}$ ; **108-Ru**:  $1.859(3) \text{ \AA}$  und  $1.862(3) \text{ \AA}$ ), die etwas länger sind als in **103-Fe** ( $1.7358(16) \text{ \AA}$  und  $1.7366(17) \text{ \AA}$ ) und **103-Ru** ( $1.840(3) \text{ \AA}$  und  $1.842(3) \text{ \AA}$ ). Aufgrund dieser verringerten Metall–Ligand–Rückbindung sind auch die C–O-Bindungslängen innerhalb der Carbonylliganden leicht verkürzt (**108-Fe**:  $1.164(3) \text{ \AA}$  und  $1.167(3) \text{ \AA}$ ; **108-Ru**:  $1.160(3) \text{ \AA}$  und  $1.165(3) \text{ \AA}$ ) verglichen zu den Klavierstuhlkomplexen **103-Fe** ( $1.1662(19) \text{ \AA}$  und  $1.171(2) \text{ \AA}$ ) und **103-Ru** ( $1.171(2) \text{ \AA}$ ). Die Fe1–Cr1-Bindungslänge in **108-Fe** ist mit  $3.0083(5) \text{ \AA}$  etwas größer als in vergleichbaren, literaturbekannten MOLP-Verbindungen wie beispielsweise  $[(OC)_4FeCr(CO)_5][(Ph_3P)_2N]_2$  (Fe–Cr  $2.941(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[148]</sup> Der analoge Abstand im Ruthenium-Analogon **108-Ru** ist mit  $2.9960(4) \text{ \AA}$  etwas kürzer, jedoch ist kein vergleichbarer, strukturell charakterisierter Komplex literaturbekannt. Des Weiteren sind die Cr1–C11-

Bindungen (**108-Fe**: 1.815(3) Å; **108-Ru**: 1.816(3) Å) in beiden Verbindungen verkürzt beziehungsweise die C11–O7-Bindungen (**108-Fe**: 1.169(3) Å; **108-Ru**: 1.167(3) Å) verlängert verglichen zum Durchschnitt der übrigen äquatorialen Carbonylliganden (**108-Fe**: Cr–C ca. 1.892 Å, C–O ca. 1.149 Å; **108-Ru**: Cr–C ca. 1.895 Å, C–O ca. 1.148 Å), was auf den *trans*-Einfluss des gegenüberstehenden Gruppe-8-Komplexfragments zurückzuführen ist.

Der *trans*-Einfluss beschreibt in der Komplexchemie den elektronischen Einfluss eines Liganden auf einen dazu *trans*-ständigen Liganden und lässt sich am besten anhand von Carbonylkomplexen veranschaulichen. Demnach konkurrieren zwei zueinander *trans*-ständige Carbonylliganden, die jeweils über eine  $\sigma$ -Hinbindung an ein Metallzentrum binden, um die Elektronendichte dieses Metalls, die in Form der jeweiligen  $\pi$ -Rückbindung gleichmäßig auf beide Liganden verteilt ist. Wird nun eine dieser Carbonylfunktionen durch einen stark elektronenschiebenden Liganden ausgetauscht, zu dem das Metall nur eine schwache bis keine  $\pi$ -Rückbindung eingeht, so steht mehr Elektronendichte für die  $\pi$ -Rückbindung zum *trans*-ständigen Carbonylliganden zur Verfügung. Aufgrund dieser stärkeren Wechselwirkung kommt es zu einer deutlich verringerten Wellenzahl für die entsprechende CO-Streckschwingung, was mit dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell erklärt werden kann.<sup>[76-78]</sup> Eine ähnliche Situation findet sich in den MOLP-Komplexen **108-Fe** und **108-Ru**, in denen das Gruppe-8-Komplexfragment als Lewis-Base die Elektronendichte am Chromzentrum erhöht, was in einer Verkürzung der jeweiligen Cr1–C11-Bindung beziehungsweise einer Verlängerung der C11–O7-Bindung resultiert.

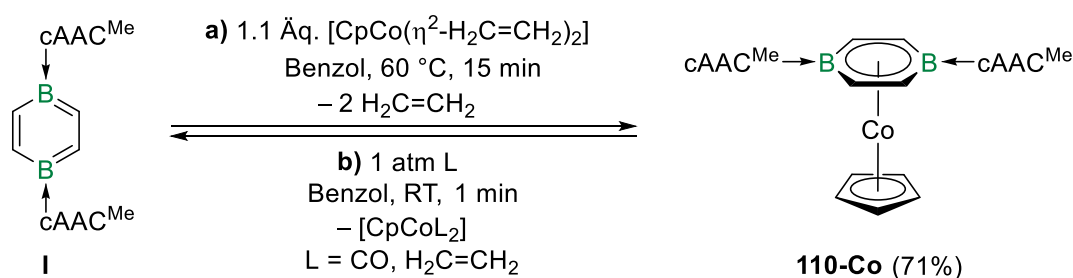
Im Rahmen der Untersuchungen zur Gruppe 8 gelang die Darstellung neuer Diborabenzolkomplexe des Eisens und Rutheniums. Zudem konnte für den Eisenkomplex **103-Fe** ein Austausch der Carbonylliganden über eine Umsetzung mit elementaren Pnictogenen der Form E<sub>4</sub> (E = P, As) erzielt werden, wobei gemischte Sandwichkomplexe mit interessanten Strukturmotiven erhalten wurden. Es wurde außerdem versucht, ausgehend von dem Eisenkomplex **103-Fe** und beziehungsweise Rutheniumkomplex **103-Ru** jeweils zweifache Borylenkomplexe über eine Borylentransferreaktion mit [(OC)<sub>5</sub>Cr{BN(TMS)<sub>2</sub>}] darzustellen. Dabei wurden allerdings neuartige, heterobimetallische MOLP-Komplexe erhalten, in welchen sich die hohe Lewis-Basizität der Gruppe-8-Metallzentren in Form einer dativen Metall–Metall-Bindung widerspiegelt.

## 2.3 Diborabenzolkomplexe der Gruppe 9

### 2.3.1 Synthese und Reaktivität eines Diborabenzol-Cobaltkomplexes

Im Anschluss an die Realisierung von Diborabenzolkomplexen der Gruppe 8 sollten auch entsprechende Arenkomplexe der Gruppe 9 dargestellt werden, welche bis *dato* nicht bekannt sind. Dazu wurde an eigene Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis angeknüpft, in denen gezeigt wurde, dass das Diborabenzol **I** mit  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  unter Austausch der Carbonylliganden an das Cobaltzentrum koordinieren kann. Jedoch stellte sich die Umsetzung als unselektiv heraus und es wurden durch weitere Redoxreaktionen Gemische der komplexen Salze  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2]_n$  ( $n = 1, 2$ ) erhalten, für die lediglich Strukturbeweise erbracht werden konnten.<sup>[11]</sup> Für eine gezielte Synthese eines Cobaltkomplexes wurde daher der erstmals von JONAS *et. al.* dargestellte Komplex  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  als geeignete Vorstufe gewählt, da die Ethenliganden bereits unter milden Bedingungen durch andere Liganden verdrängt werden können.<sup>[149]</sup> Zudem bietet der Komplex genug Platz für die Koordination des sterisch anspruchsvollen Diborabenzolliganden. Die Freisetzung des Ethens ist außerdem irreversibel, da dieses aus der Reaktion entweichen kann, wodurch die Ligandenaustauschreaktion weiter erleichtert wird. Des Weiteren wurde bereits in frühen Untersuchungen zum Komplex  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  gezeigt, dass dieser für die katalytische [2+2+2]-Cyclootrimerisierung von Alkinen unter milden Bedingungen verwendet werden kann. Die dabei gebildeten Arene koordinieren intermediär an das Cobaltzentrum und bilden paramagnetische 20-VE-Komplexe der Form  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{CoCp}]$ , die bereits kristallographisch nachgewiesen wurden.<sup>[149-151]</sup>

Um nun einen analogen Diborabenzolkomplex darzustellen, wurde das Diborabenzol **I** mit 1.1 Äquivalenten  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  in Benzol vereint und für 15 Minuten bei 60 °C gerührt, was zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun führte (Schema 26, **a**). Als Produkt der Reaktion wurde der Diborabenzol-Cobaltkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}]$  (**110-Co**) erhalten, welcher nach anschließender Aufarbeitung in einer guten Ausbeute von 71% isoliert wurde.



**Schema 26.** **a)** Darstellung des Cobaltkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}]$  (**110-Co**) durch Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ . **b)** Rückreaktion mit CO oder  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  unter Bildung von  $[\text{CpCoL}_2]$  (L = CO,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).

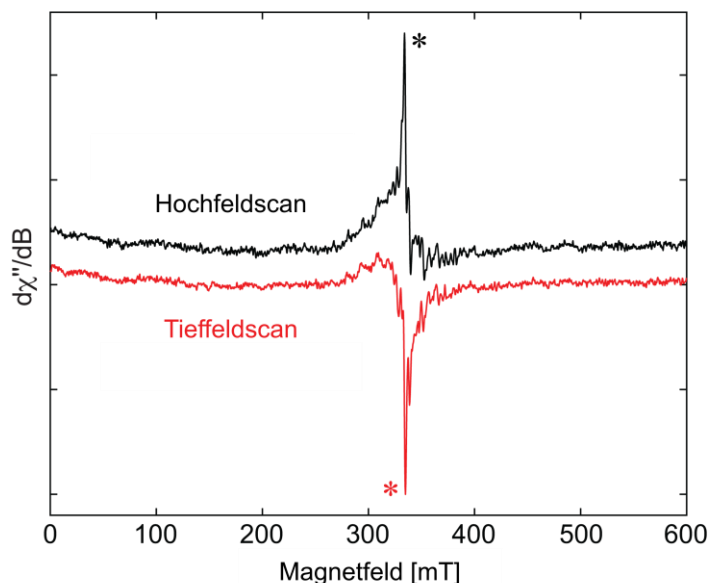
Eine Reaktion unter Verwendung von zwei oder mehr Äquivalenten  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CH}_2)_2]$  führte allerdings nicht zur zweifachen Koordination unter Bildung eines Tripeldeckerkomplexes der Form  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-DBB})(\text{CoCp})_2]$ , sondern ebenfalls zur Entstehung des einfachen Sandwichkomplexes **110-Co**. Wird der Cobaltkomplex **110-Co** in Benzol mit Kohlenstoffmonoxid oder Ethen versetzt, so kommt es fast instantan zur Freisetzung des Diborabenzols **I**, was neben der türkisblauen Farbe der Reaktionslösung auch durch eine neue Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{11\text{B}} = -24.8$  ppm bestätigt wurde (Schema 26, **b**). Durch den großen Überschuss der gasförmigen Reaktanden wird das Diborabenzol **I** vom Cobaltfragment verdrängt und die freien Koordinationsstellen werden besetzt, sodass als weiteres Produkt die entsprechenden Komplexe  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{H}_2\text{C=CH}_2$ ) erhalten werden. Die leichte Verdrängbarkeit des Diborabenzolliganden trotz seiner hohen  $\pi$ -Donorstärke lässt sich darauf zurückführen, dass der Komplex **110-Co** mit seinen 20 VE die 18-VE-Regel überschreitet. Durch die zusätzlichen Valenzelektronen kommt aufgrund der Besetzung von antibindenden Orbitalen zu einer energetischen Destabilisierung des Komplexes und einer schlechteren Wechselwirkung des Arens mit dem Cobaltzentrum.

Ähnlich zum zuvor beschriebenen, strukturell analogen Vanadiumkomplex **97** zeigt sich auch für **110-Co** keinerlei Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hingegen werden stark verbreiterte Resonanzen detektiert, die jedoch nicht weiter zugeordnet werden können. Diese Beobachtungen deuten auf einen paramagnetischen Charakter der Verbindung hin, obwohl der Komplex eine gerade Anzahl an Valenzelektronen (20 VE) aufweist. Unter Verwendung der EVANS-NMR-Methode wurde für den Cobaltkomplex **110-Co** bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.53 \mu_{\text{B}}$  bestimmt, welches mit einer Anzahl von zwei ungepaarten Elektronen korreliert.<sup>[110-111]</sup> Die Gruppe um JONAS fand für den strukturell ähnlichen Hexamethylbenzolkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{CoCp}]$  im Festkörper einen etwas höheren Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.85 \mu_{\text{B}}$ .<sup>[149]</sup>

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Komplexes **110-Co** wurde ein ESR-Spektrum in gefrorener Toluollösung bei 20 K aufgenommen (Abbildung 22). Im Spektrum lassen sich jedoch keine aussagekräftigen Übergänge beobachten, sodass eine genauere Auswertung von Parametern nicht möglich ist. Das mit einem Stern markierte Signal könnte auf geringe Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung zurückzuführen sein. Das Signal zeigt außerdem einen sogenannten „Passage-Effekt“, da je nach Scanrichtung das Vorzeichen wechselt. Als Ursache für einen solchen Effekt lässt sich vermuten, dass sich das Spinsystem nicht im thermischen Gleichgewicht befindet oder die Relaxationsrate der Elektronenspins gegenüber der Scanrate zu langsam ist. Analog zum Vanadiumkomplex **97** kann auch der



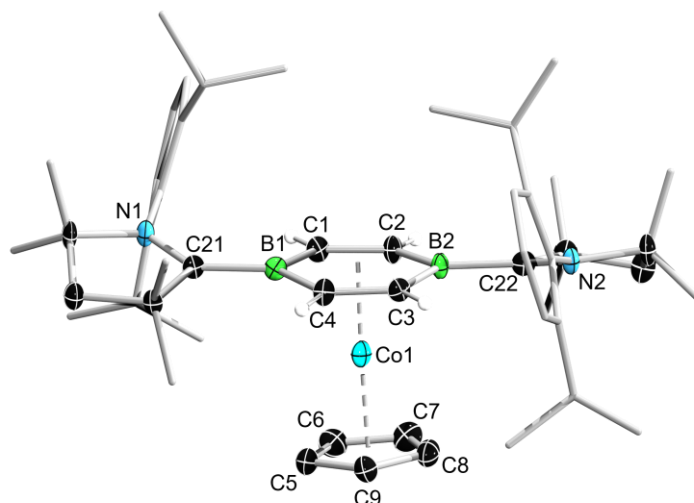
Cobaltkomplex **110-Co** als „Nicht-Kramers-System“ klassifiziert werden, weshalb keine detaillierte Untersuchung mittels X-Band-CW-ESR-Spektroskopie möglich ist.<sup>[113]</sup>



**Abbildung 22.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum von **110-Co** in gefrorener Toluollösung bei 20 K. Das mit dem Stern markierte Signal (\*) ist auf eine radikalische Verunreinigung zurückzuführen.

Da der Komplex **110-Co** eine intensiv dunkelbraune Farbe in Lösung aufweist, wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 82, Anhang). Dieses zeigt eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 477$  nm mit zwei Schultern bei  $\lambda_2 = 447$  nm und  $\lambda_3 = 505$  nm, die allesamt farbgebend sind. Das Absorptionsmaximum befindet sich damit in einem ähnlichen Bereich wie der strukturell analoge Vanadiumkomplex **97** ( $\lambda_{\text{max}} = 449$  nm). Außerdem befinden sich im langwelligeren Bereich vier weitere Absorptionsbanden niedrigerer Intensität bei  $\lambda_4 = 835$  nm,  $\lambda_5 = 749$  nm,  $\lambda_6 = 583$  nm und  $\lambda_7 = 978$  nm.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung des Komplexes **110-Co** in Toluol bei Raumtemperatur gelang die Isolierung geeigneter Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse und damit die Strukturaufklärung der Verbindung (Abbildung 23).

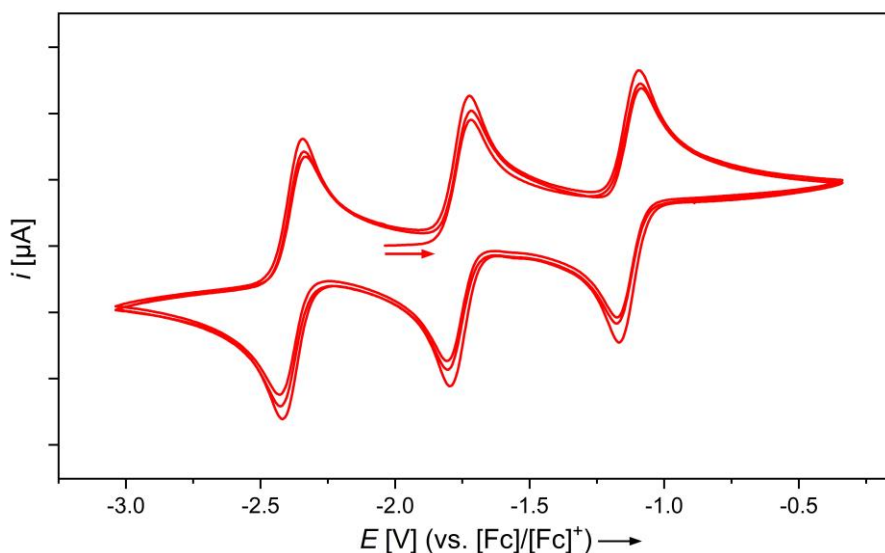


**Abbildung 23.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **110-Co**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.339(6), C21–B1 1.565(7), B1–C1 1.537(7), C1–C2 1.398(7), C2–B2 1.553(7), B2–C3 1.542(8), C3–C4 1.411(7), C4–B1 1.539(7), B2–C22 1.545(8), C22–N2 1.341(6), Co1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.66, Co1–Centroid<sub>Cp</sub> ca. 1.91, Co1–B1 2.252(6), Co1–B2 2.332(6), N1–C21–B1–C1 20.3(9), N2–C22–B2–C3 17.1(9), B1–C1–C2–B2 2.9(8), B2–C3–C4–B1 2.6(8).

Die so erhaltene Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des 20-VE-Arenkomplexes **110-Co** mit einem  $\eta^6$ -koordinierenden Diborabenzolliganden. Die endocyclischen B–C–B-Torsionswinkel deuten mit 2.6(8)° und 2.9(8)° auf eine geringfügige Verzerrung des Diborabenzolliganden aus der idealen Planarität hin. Zudem sind die Diborabenzol- und Cyclopentadienylebenen nicht exakt coplanar, sondern um ca. 5.8° gegeneinander verkippt. Diese Beobachtung ist analog zum strukturell verwandten Vanadiumkomplex **97**, bei welchem der Kippwinkel ca. 6.3° beträgt. Die *cAAC*<sup>Me</sup>-Liganden in **110-Co** nehmen eine *anti*-Konformation ein und die Pyrrolidinringe sind jeweils um 20.3(9)° (N1–C21–B1–C1) beziehungsweise 17.1(9)° (N2–C22–B2–C3) aus der Diborabenzolebene herausgedreht. Zudem liegen die endocyclischen B–C-Bindungen im Bereich von 1.537(7)–1.553(7) Å und sind minimal verlängert im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I** (1.522(3)–1.540(3) Å).<sup>[69]</sup> Die endocyclischen C–C-Bindungen sind mit 1.398(7) Å und 1.411(7) Å etwas länger als die analogen Bindungen in Diborabenzol **I** (1.372(3) Å und 1.378(3) Å), was auf eine verringerte  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb des Diborabenzolringes hindeutet und ebenfalls für den strukturell analogen Vanadiumkomplex **97** beobachtet wurde.<sup>[69]</sup> Sowohl die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.545(8) Å und 1.565(7) Å) in **110-Co** als auch die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.339(6) Å und 1.341(6) Å) sind im Vergleich zu den äquivalenten Bindungen in Diborabenzol **I** nahezu unverändert. Die Co1–Centroid<sub>DBB</sub>- (ca. 1.66 Å), und Co1–Centroid<sub>Cp</sub>-Abstände (ca. 1.91 Å) sind zudem ähnlich

zum literaturbekannten Indenyl-Arenkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Co}(\eta^5\text{-}\{1,3\text{-(TMS)}_2\text{-C}_9\text{H}_5\})]$  ( $\text{Co1-Centroid}_{\text{Aren}}$  ca. 1.69 Å,  $\text{Co1-Centroid}_{\text{Cp}}$  ca. 1.91 Å), welcher den einzigen strukturell charakterisierten Komplex dieser Art darstellt.<sup>[151]</sup>

Aufgrund der interessanten elektronischen Struktur des 20-VE-Komplexes **110-Co** wurde zudem ein Cyclovoltammogramm (vs.  $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^+$ -Redoxpaar) in THF aufgenommen, welches insgesamt drei reversible Redoxereignisse erkennen lässt (Abbildung 24). Die zwei Redoxereignisse bei  $E_{1/2_2} = -1.75$  V und  $E_{1/2_3} = -1.12$  V entsprechen dabei zwei reversiblen Oxidationen. Der 20-VE-Komplex **110-Co** kann also erwartungsgemäß ein oder zwei Elektronen abgeben, um schrittweise zu einem 18-VE-Komplex zu gelangen. Des Weiteren lässt sich das dritte Redoxereignis bei  $E_{1/2_1} = -2.37$  V auf eine reversible Reduktion zurückführen, was der Bildung eines 21-VE-Komplexes entsprechen würde.

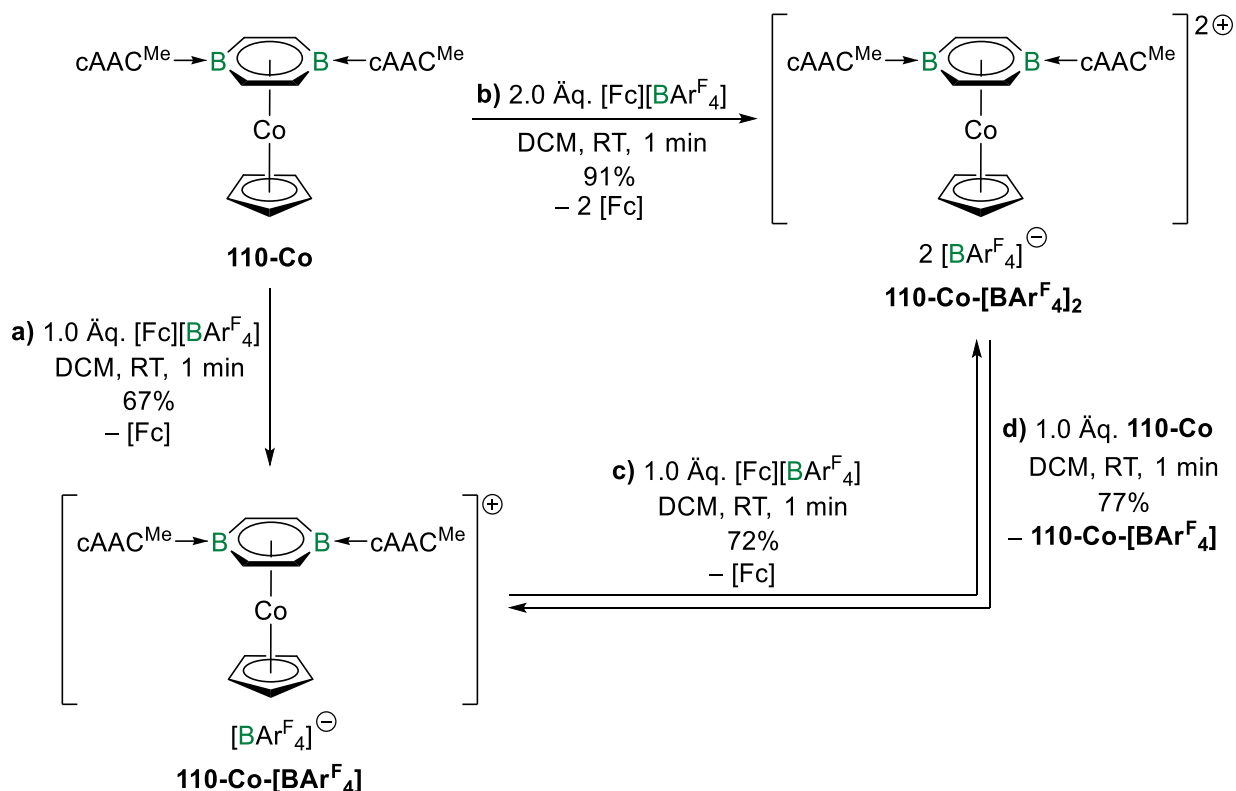


**Abbildung 24.** Cyclovoltammogramm von **110-Co** in  $\text{THF}/[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  ( $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gemessen bei  $250 \text{ mV s}^{-1}$  Scanrate mit voltammetrischer Antwort in drei Cyclen. Formale Potentiale:  $E_{1/2_1} = -2.37$  V,  $E_{1/2_2} = -1.75$  V,  $E_{1/2_3} = -1.12$  V.

Da das Cyclovoltammogramm des Diborabenzol-Cobaltkomplexes **110-Co** bereits eine interessante Redoxchemie erkennen lässt, sollte diese im weiteren Verlauf auch experimentell umgesetzt werden. Um die im Cyclovoltammogramm beobachtete Reduktion des Komplexes **110-Co** zu erreichen, wurde dieser mit einer Reihe an Reduktionsmitteln (Li, Na, K,  $\text{KC}_8$ ) versetzt. Jedoch konnte trotz Variation der Reaktionsbedingungen keine Reduktion und Isolierung eines anionischen Komplexes erzielt werden, weshalb nachfolgend Oxidationschemie des Komplexes **110-Co** untersucht wurde.

Demnach wurde der Neutralkomplex **110-Co** zunächst mit einem Äquivalent  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  als Oxidationsmittel in DCM umgesetzt, was zu einem sofortigen Farbumschlag nach braungelb

führte (Schema 27, a). Das bei dieser Reaktion gebildete Produkt wurde als der salzartige Komplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (**110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]$** ) identifiziert und nach Aufarbeitung in einer mittleren Ausbeute von 67% isoliert. Durch die Einelektronenoxidation liegt das Cobaltzentrum im Komplex nun in der Oxidationsstufe +II vor und das monokationische Cobaltkomplexfragment besitzt eine ungerade Valenzelektronenzahl von 19 VE.

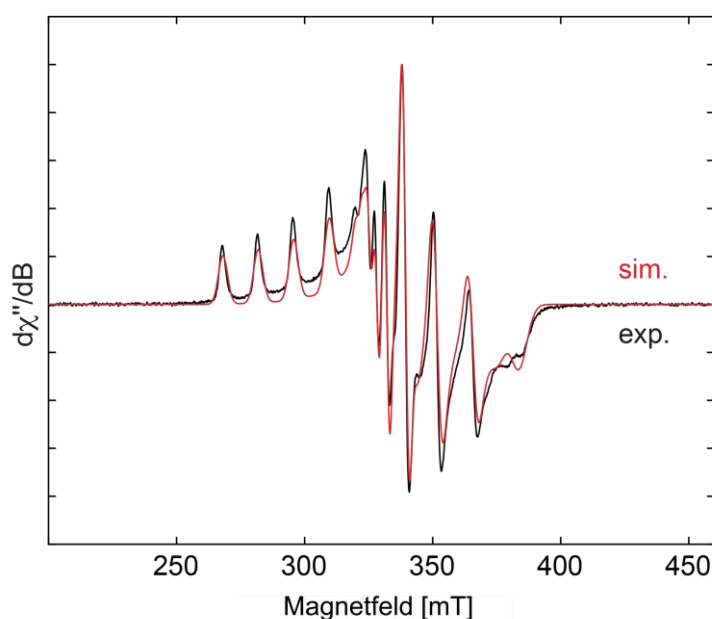


**Schema 27.** a) Einelektronenoxidation des Diborabenzol-Arenkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}]$  (**110-Co**) zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  (**110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]$** ) durch Umsetzung mit einem Äquivalent  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ . b) Zweielektronenoxidation zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$  (**110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$** ) durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ . c) Weitere Oxidation von **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]$**  zu **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$**  durch ein weiteres Äquivalent  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ . d) Komproportionierung von **110-Co** und **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$**  zu **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$** .

Um nun auch die zweifache Oxidation des Komplexes **110-Co** zu erzielen, wurde dieser mit zwei Äquivalenten  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  in DCM umgesetzt, wobei ein direkter Farbumschlag nach grüngelb beobachtet wurde. Dabei gelang die Synthese des dikationischen Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$  (**110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$** ), welcher nach Aufarbeitung in einer sehr guten Ausbeute von 91% isoliert wurde (Schema 27, b). Das dikationische Komplexfragment weist hier eine gerade Valenzelektronenzahl von 18 VE auf, wobei das Cobaltzentrum in einer Oxidationsstufe von +III vorliegt. Des Weiteren ließ sich der zweifach oxidierte Komplex **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]_2$**  auf alternativem Wege durch eine weitere Oxidation des monokationischen Komplexes **110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}_4}]$**  darstellen, indem dieser mit einem weiteren Äquivalent  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$  umgesetzt wurde (Schema 27, c). Hierbei betrug die Ausbeute insgesamt 72%. Im

Gegensatz dazu konnte der monokationische Komplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** auch über eine Komproportionierungsreaktion des Neutralkomplexes **110-Co** mit dem dikationischen Komplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** in einem Verhältnis von 1:1 generiert werden, wobei die Ausbeute in diesem Fall bei 77% lag (Schema 27, **d**).

Der 19-VE-Komplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** zeigt aufgrund seiner ungeraden Anzahl an Valenzelektronen ein paramagnetisches Verhalten auf, was zu einer starken Verbreiterung der Resonanzen in den <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren führt. Aus diesem Grund wurde der Cobaltkomplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** mittels ESR-Spektroskopie in gefrorener Toluollösung bei 40 K näher untersucht (Abbildung 25). Hierbei lässt sich durch geeignete Simulation des Spektrums ein rhombischer *g*-Tensor mit Werten von  $g_1 = 2.114$ ,  $g_2 = 2.0164$  und  $g_3 = 1.857$  bestimmen. Zusätzlich zeigen sich charakteristische Cobalt-Hyperfeinkopplungen mit Kopplungskonstanten von  $A_1(^{59}\text{Co}) = 513$  MHz,  $A_2(^{59}\text{Co}) = 86$  MHz und  $A_3(^{59}\text{Co}) = 170$  MHz, welche auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektronenspins mit dem Kernspin des <sup>59</sup>Co-Isotops ( $I = 7/2$ , rel. Häufigkeit: 100%) zurückzuführen sind.<sup>[116-117]</sup>



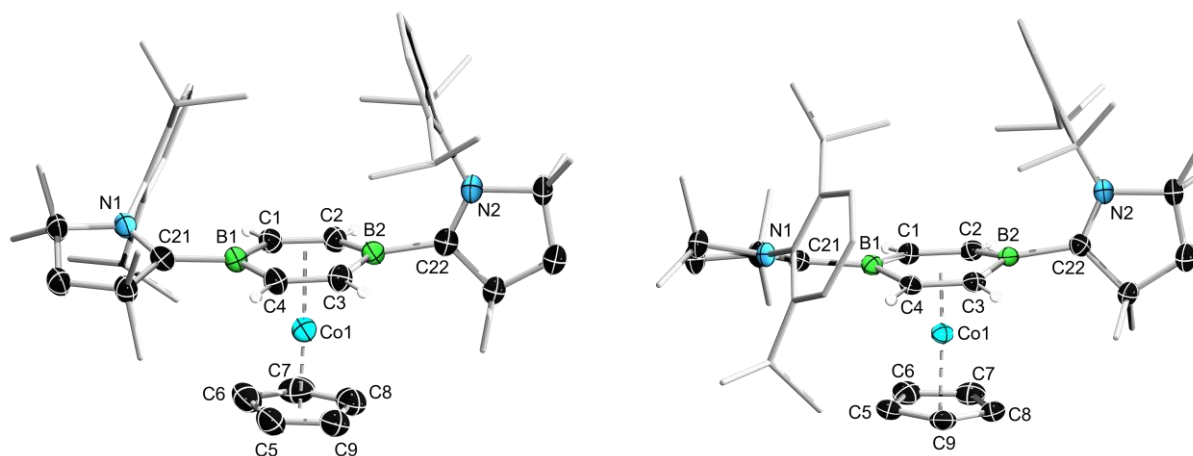
**Abbildung 25.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum (schwarz) von **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** in gefrorener Toluollösung bei 40 K sowie Simulation (rot) mit rhombischem *g*-Tensor ( $g_1 = 2.114$ ,  $g_2 = 2.0164$ ,  $g_3 = 1.857$ ) und Cobalt-Hyperfeinkopplungskonstanten von  $A_1(^{59}\text{Co}) = 513$  MHz,  $A_2(^{59}\text{Co}) = 86$  MHz und  $A_3(^{59}\text{Co}) = 170$  MHz.

Dagegen zeigt das zweiwertige Salz **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** aufgrund der 18 VE des dikationischen Cobaltkomplexfragments erwartungsgemäß diamagnetische Eigenschaften. Für den koordinierenden Diborabenzolliganden wird im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei  $\delta_{11\text{B}} = 17.7$  ppm detektiert, die etwas hochfeldverschoben vorliegt im Vergleich zum ungebundenen Diborabenzol **I** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm).<sup>[69]</sup> Das schwach koordinierende

[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion ist dagegen als scharfes Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta_{1B} = -6.6$  ppm zu beobachten. Die Arylprotonen des koordinierenden Diborabenzolliganden erfahren durch die Koordination an das Cobaltzentrum eine Hochfeldverschiebung, sodass diese nun im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta_{1H} = 5.00$  ppm vorzufinden sind (**I**:  $\delta_{1H} = 7.31$  ppm).<sup>[69]</sup>

Die Komplexe **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]** und **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** wurden aufgrund ihrer Farbigkeit mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in DCM bei Raumtemperatur charakterisiert (Abbildung 83, Anhang). Für den Komplex **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]**, welcher in Lösung eine orangegelbe Farbe aufweist, wird dabei ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 399$  nm detektiert. Dagegen zeigt der zweifach oxidierte Komplex **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 389$  nm, die gemeinsam mit einem schwächeren Absorptionsmaximum bei  $\lambda_2 = 624$  nm für die grüngelbe Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich ist.

Durch Übersichten einer gesättigten DCM-Lösung der jeweiligen Komplexe **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]** und **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** mit Pentan konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 26).



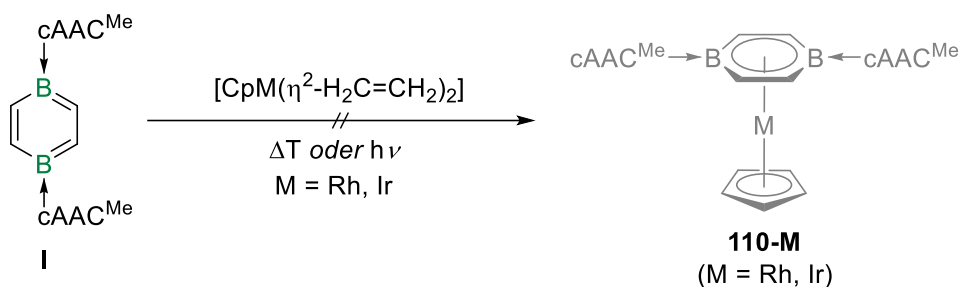
**Abbildung 26.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]** (links) und **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie, alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H und die Gegenionen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]**: N1–C21 1.307(3), C21–B1 1.603(3), B1–C1 1.525(3), C1–C2 1.400(3), C2–B2 1.515(3), B2–C3 1.512(3), C3–C4 1.408(3), C4–B1 1.529(3), B2–C22 1.598(3), C22–N2 1.299(3), Co1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.63, Co1–Centroid<sub>Cp</sub> ca. 1.77, Co1–B1 2.202(3), Co1–B2 2.302(2), N1–C21–B1–C1 22.3(4), N2–C22–B2–C3 84.3(3), B1–C1–C2–B2 3.2(3), B2–C3–C4–B1 0.4(4); für **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**: N1–C21 1.305(3), C21–B1 1.617(4), B1–C1 1.529(4), C1–C2 1.416(4), C2–B2 1.517(4), B2–C3 1.520(4), C3–C4 1.407(4), C4–B1 1.533(3), B2–C22 1.602(4), C22–N2 1.300(3), Co1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.57, Co1–Centroid<sub>Cp</sub> ca. 1.66, Co1–B1 2.231(3), Co1–B2 2.298(3), N1–C21–B1–C1 23.1(4), N2–C22–B2–C3 76.7(3), B1–C1–C2–B2 2.4(4), B2–C3–C4–B1 2.1(4).

Beide Festkörperstrukturen belegen die Bildung der 19-VE- und 18-VE-Cobaltkomplexe **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** beziehungsweise **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**, die jeweils einen Diborabenzolliganden im  $\eta^6$ -Koordinationsmodus aufweisen. Für beide Komplexe ist die zentrale Diborabenzoleinheit nicht ideal planar, was sich in den endocyclischen B–C–B-Torsionswinkeln von  $0.4(4)^\circ$  und  $3.2(3)^\circ$  für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** beziehungsweise  $2.1(4)^\circ$  und  $2.4(4)^\circ$  für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** widerspiegelt. Der Verkippungswinkel der Diborabenzol- und Cyclopentadienylebenen nimmt zudem ausgehend von der Neutralspezies **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** (ca.  $5.8^\circ$ ) hin zum einfach oxidierten Komplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** (ca.  $5.3^\circ$ ) und schließlich zum zweifach oxidierten Komplex **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** (ca.  $4.8^\circ$ ) schrittweise ab. Es fällt außerdem auf, dass für beide Komplexe jeweils einer der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden relativ coplanar zur Diborabenzolebene ausgerichtet ist, während der andere nahezu senkrecht dazu steht, was sich an den exocyclischen N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von  $22.3(4)^\circ$  und  $84.3(3)^\circ$  für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** beziehungsweise  $23.1(4)^\circ$  und  $76.7(3)^\circ$  für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** zeigt. Sowohl die endocyclischen B–C-Bindungen (**110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]**: 1.512(3)–1.529(3) Å, **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**: 1.517(4)–1.533(3) Å) als auch die endocyclischen C–C-Bindungen (**110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]**: 1.400(3) Å und 1.408(3) Å, **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**: 1.407(4) Å und 1.416(4) Å) sind im Vergleich zu Komplex **110-Co** im Rahmen der Messungenauigkeit nahezu unverändert. Anders verhält es sich mit den exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen, die mit 1.589(3) Å und 1.603(3) Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** beziehungsweise 1.602(4) Å und 1.617(4) Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** deutlich verlängert sind verglichen zum 20-VE-Komplex **110-Co** (1.545(8) Å und 1.565(7) Å). Dies spricht für eine stark verringerte  $\pi$ -Rückbindung des Diborabenzol-Fragments zu den flankierenden cAAC<sup>Me</sup>-Liganden. Der daraus resultierende Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen wird durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome ausgeglichen, wodurch es zu einer Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen auf 1.299(3) Å und 1.307(3) Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** beziehungsweise 1.300(3) Å und 1.305(3) Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** kommt, was im Bereich von N–C-Doppelbindungen liegt.<sup>[152]</sup> Deutliche Trends lassen sich außerdem für die der Co–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstände beobachten, die ausgehend von der Neutralspezies **110-Co** (ca. 1.66 Å) hin zu **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** (ca. 1.63 Å) und schließlich zu **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** (ca. 1.57 Å) durch die Oxidation schrittweise abnehmen. Dieser Trend ist ebenfalls für die Co–Centroid<sub>Cp</sub>-Abstände zu beobachten, fällt hier aber deutlich stärker aus. So sinkt der Co–Centroid<sub>Cp</sub>-Abstand ausgehend von ca. 1.91 Å für **110-Co** zunächst auf ca. 1.77 Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** und weiter auf ca. 1.66 Å für **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**. Die gemischten Arenkomplexe erfahren also eine Stauchung mit steigender Ladung, was darauf zurückzuführen ist, dass durch die stufenweise Oxidation Elektronen aus

höherliegenden, antibindenden Orbitalen entfernt werden. Dadurch steigt die Wechselwirkung des Cobaltzentrums mit den beiden carbocyclischen Liganden, was mit der Annäherung zu einer idealen Valenzelektronenzahl von 18 VE im Einklang steht.

### 2.3.2 Synthese eines Diborabenzol-Rhodium- und Iridiumkomplexes

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Synthese des Cobaltkomplexes **110-Co** sollten nun auch die höheren homologen Diborabenzolkomplexe der Form  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{MCp}]$  (**110-M**) (M = Rh, Ir) über einen Ligandenaustausch mit geeigneten Komplexvorstufen realisiert werden. Daher wurde das Diborabenzol **I** mit einer äquimolaren Menge der Komplexe  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  (M = Rh, Ir) in Benzol versetzt, jedoch konnten die gewünschten Produkte weder unter thermischen, noch photolytischen Reaktionsbedingungen erhalten werden (Schema 28). In beiden Fällen findet keinerlei Umsetzung des Diborabenzols **I** statt und es kommt lediglich zu einer langsamen Zersetzung des jeweiligen Cyclopentadienylbis(ethen)komplexes.

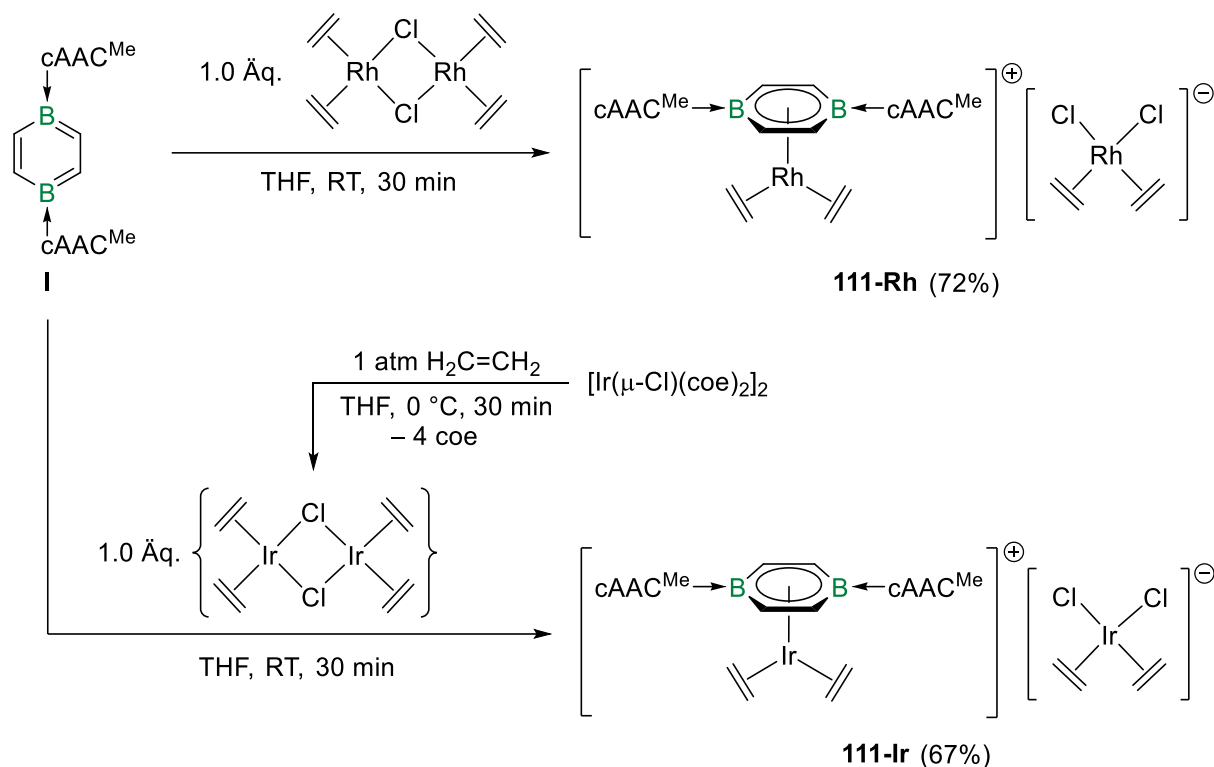


**Schema 28.** Versuchte Darstellung der höheren homologen Diborabenzolkomplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{MCp}]$  (**110-M**) (M = Rh, Ir) durch Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  (M = Rh, Ir).

Da in den vorhergehenden Experimenten kein Rhodium-, oder Iridiumkomplex des Diborabenzols **I** ausgehend von den Komplexen  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  (M = Rh, Ir) erzielt werden konnte, wurden im Folgenden andere Substrate gewählt. Der dimere Alkenkomplex  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  stellt eine häufig verwendete Ausgangsverbindung in der Rhodiumkomplexchemie dar, da dieser funktionalisierbare Halogensubstituenten trägt und nicht nur elektronisch ungesättigt ist, sondern auch labile und damit leicht austauschbare Ethenliganden besitzt.<sup>[153-154]</sup> Bei der äquimolaren Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  in THF bei Raumtemperatur wurde nach 30 Minuten die Bildung einer rotorangen Suspension beobachtet (Schema 29). Das hierbei entstehende Produkt stellte sich als der salzartige Komplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Rh}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2][(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\text{RhCl}_2]$  (**111-Rh**) heraus und wurde nach Aufarbeitung in einer guten Ausbeute von 72% erhalten. Bei der Reaktion kommt es zu einer unsymmetrischen Spaltung des dimeren Rhodiumkomplexes,



jedoch bleibt die Oxidationsstufe der beiden Rhodiumzentren im kationischen und anionischen Komplexfragment mit jeweils +I unverändert. Das Diborabenzol-Komplekxkation in **111-Rh** weist eine Valenzelektronenzahl von 18 VE auf, wohingegen das Komplexanion 16 VE besitzt.



**Schema 29.** Umsetzung von Diborabenzol **I** mit einem Äquivalent  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Rh}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2][(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\text{RhCl}_2]$  (**111-Rh**) sowie analoge Reaktion mit *in situ* generiertem  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  zu  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ir}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2][(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\text{IrCl}_2]$  (**111-Ir**) (coe = Cycloocten).

Anschließend wurde versucht, diese Reaktion auch auf das höhere Homolog Iridium zu übertragen. Da der hierfür notwendige Komplex  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  instabil ist und nicht gelagert werden kann, wurde dieser zuvor *in situ* aus dem dimeren Komplex  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  (coe = Cycloocten) durch Einleiten von Ethen bei 0 °C für 30 Minuten dargestellt.<sup>[155]</sup> Anschließend wurde eine äquimolaren Menge Diborabenzol **I** dazugegeben und die Reaktion weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, was zu einem Farbumschlag nach grüngelb führte. Nach darauffolgender Aufarbeitung wurde der angestrebte Iridiumkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ir}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2][(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\text{IrCl}_2]$  (**111-Ir**) in einer moderaten Ausbeute von 67% isoliert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine direkte Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  zu keinerlei Reaktion führte, was auf den sterischen Anspruch der Cyclooctenliganden zurückgeführt werden kann.

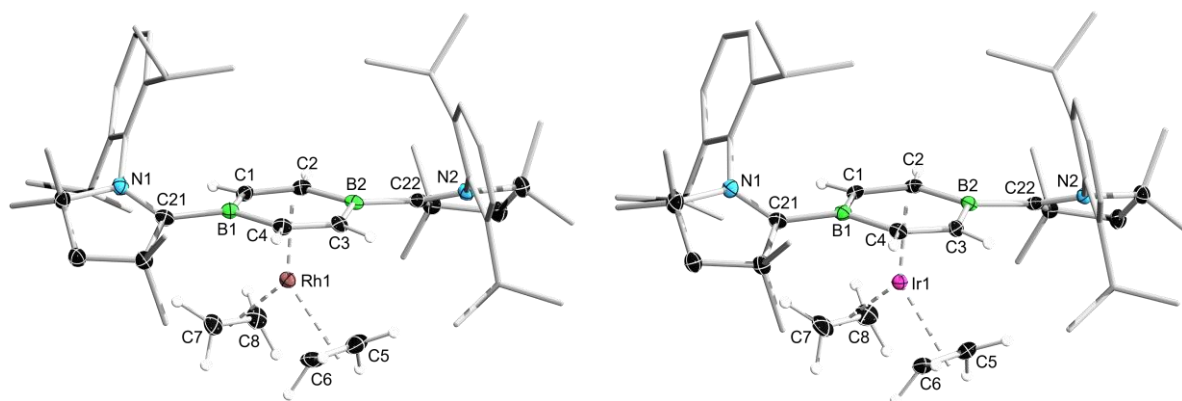
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **111-Rh** und **111-Ir** wird jeweils eine breite Resonanz bei  $\delta_{11\text{B}} = 11.4$  ppm beziehungsweise  $\delta_{11\text{B}} = 8.9$  ppm für den Diborabenzolliganden detektiert.

Diese Werte sind deutlich hochfeldverschoben im Vergleich zum nicht komplexierten Diborabenzol **I** ( $\delta_{11B} = 24.8$  ppm).<sup>[69]</sup> Ähnlich zu den bereits behandelten Metallkomplexen des Diborabenzols **I** erfahren die Arylprotonen des Diborabenzolliganden auch bei den beiden Gruppe-9-Komplexen **111-Rh** und **111-Ir** eine deutliche Hochfeldverschiebung zu  $\delta_{1H} = 4.53$  ppm beziehungsweise  $\delta_{1H} = 4.30$  ppm (**I**:  $\delta_{1H} = 7.31$  ppm).<sup>[69]</sup> Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rhodiumkomplexes **111-Rh** können für die Kohlenstoffatome der koordinierenden Ethenliganden zudem charakteristische Dubletts mit Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{Rh-C}} = 11.5$  Hz und  $^1J_{\text{Rh-C}} = 12.8$  Hz gefunden werden. Der Grund hierfür liegt in der Wechselwirkung mit dem Kernspin des NMR-aktiven  $^{103}\text{Rh}$ -Isotops ( $I = 1/2$ , rel. Häufigkeit: 100%).<sup>[116-117]</sup>

Zur weiteren Charakterisierung beider Verbindungen wurden Raman-Spektren im Festkörper aufgenommen (Abbildung 114 und 115, Anhang), da die charakteristischen Alkenbanden in den entsprechenden IR-Spektren nur schwach ausgeprägt sind. Dabei werden für **111-Rh** zwei starke Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1496$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1410$   $\text{cm}^{-1}$  detektiert, welche den C=C-Streckschwingungen der koordinierenden Ethenliganden zugeordnet werden können. Für das Iridium-Analogon **111-Ir** liegen die entsprechenden Absorptionsbanden dagegen bei  $\tilde{\nu} = 1513$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1401$   $\text{cm}^{-1}$ . Diese C=C-Streckschwingungen sind im Vergleich zu freiem Ethen ( $\tilde{\nu} = 1623$   $\text{cm}^{-1}$ ) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben,<sup>[156-158]</sup> was sich anhand des synergistischen Effekts nach dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell erklären lässt.<sup>[76-78]</sup> So koordinieren die Ethen-Moleküle in einer  $\sigma$ -Hinbindung an das Metallzentrum, wodurch die Elektronendichte im bindenden  $\pi$ -Orbital der C–C-Doppelbindung erniedrigt wird. Gleichzeitig kommt es zu einer  $\pi$ -Rückbindung aus einem d-Orbital des Metalls in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der C–C-Doppelbindung, wodurch die Bindung noch weiter geschwächt und damit aufgeweitet wird.

Aufgrund der Farbigkeit beider Komplexe **111-Rh** und **111-Ir** wurden außerdem UV/Vis-Absorptionsmessungen in DCM bei Raumtemperatur angefertigt (Abbildung 84, Anhang). Im Spektrum von Verbindung **111-Rh** wird das Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm mit einer Schulter bei  $\lambda_2 = 346$  nm detektiert, was mit der orangen Farbe der Verbindung in Lösung korrespondiert. Für das höhere Homolog **111-Ir** ist dagegen nur eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 441$  nm erkennbar, die für die gelbe Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich ist.

Durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung von **111-Rh** beziehungsweise **111-Ir** mit Pentan bei  $-30$  °C konnten geeignete Einkristalle der jeweiligen Verbindung für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 27).



**Abbildung 27.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **111-Rh** (links) und **111-Ir** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie, alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H und Alken-H sowie die Gegenionen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **111-Rh**: N1–C21 1.313(3), C21–B1 1.592(4), B1–C1 1.539(4), C1–C2 1.420(3), C2–B2 1.521(4), B2–C3 1.532(4), C3–C4 1.412(4), C4–B1 1.518(4), B2–C22 1.594(4), C22–N2 1.311(3), Rh1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.74, Rh1–B1 2.344(3), Rh1–B2 2.341(3), C5–C6 1.404(4), C7–C8 1.401(4), N1–C21–B1–C1 31.7(4), N2–C22–B2–C3 33.9(4), B1–C1–C2–B2 3.6(4), B2–C3–C4–B1 3.5(4); für **111-Ir**: N1–C21 1.310(4), C21–B1 1.598(4), B1–C1 1.539(4), C1–C2 1.427(4), C2–B2 1.519(5), B2–C3 1.536(4), C3–C4 1.418(4), C4–B1 1.521(5), B2–C22 1.602(4), C22–N2 1.308(4), Ir1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.74, Ir1–B1 2.339(3), Ir1–B2 2.336(3), C5–C6 1.432(5), C7–C8 1.428(5), N1–C21–B1–C1 32.5(5), N2–C22–B2–C3 34.1(4), B1–C1–C2–B2 3.7(4), B2–C3–C4–B1 3.9(4).

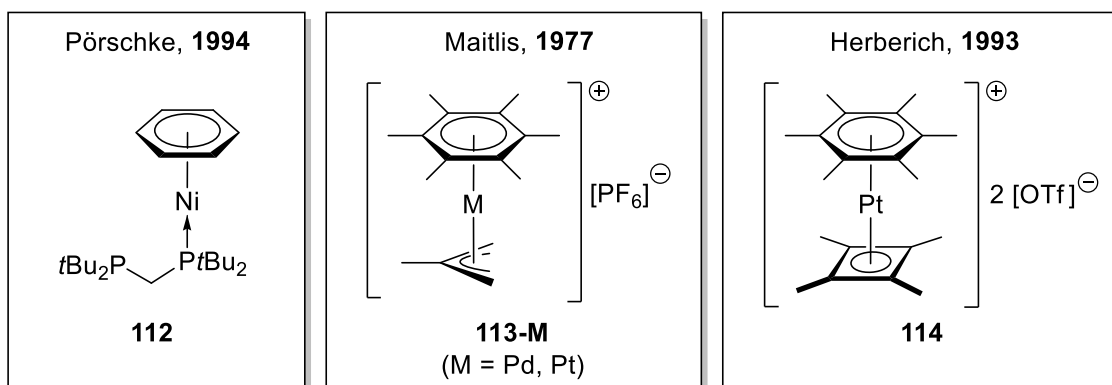
Die so erhaltenen Festkörperstrukturen beider Verbindungen verifizieren die Bildung der salzartigen Komplexe **111-Rh** und **111-Ir**. Die Diborabenzolliganden, welche in einer  $\eta^6$ -Koordination vorliegen, sind aus der idealen Planarität verzerrt, was sich in den endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von  $3.5(4)^\circ$  und  $3.6(4)^\circ$  für **111-Rh** beziehungsweise  $3.7(4)^\circ$  und  $3.9(4)^\circ$  für **111-Ir** niederschlägt. In beiden Verbindungen sind die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden leicht aus der Diborabenzolebene herausgedreht, was sich an den entsprechenden N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln bemerkbar macht (**111-Rh**:  $31.7(4)^\circ$  und  $33.9(4)^\circ$ , **111-Ir**:  $32.5(5)^\circ$  und  $34.1(4)^\circ$ ). Die endocyclischen B–C-Bindungen (**111-Rh**: 1.518(4)–1.539(4) Å, **111-Ir**: 1.519(5)–1.539(4) Å) sind im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert verglichen zum freien Diborabenzol **I** (1.522(3)–1.540(3) Å).<sup>[69]</sup> Dagegen sind die endocyclischen C–C-Bindungen (**111-Rh**: 1.412(4) Å und 1.420(3) Å, **111-Ir**: 1.418(4) Å und 1.427(4) Å) durch die Koordination an das jeweilige Metall etwas aufgeweitet (**I**: 1.372(3) Å und 1.378(3) Å).<sup>[69]</sup> Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**111-Rh**: 1.592(4) Å und 1.594(4) Å; **111-Ir**: 1.598(4) Å und 1.602(4) Å) sind im Vergleich zu den analogen Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I** (1.554(3) Å und 1.563(3) Å) leicht verlängert, was auf eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden schließen lässt.<sup>[69]</sup> Daraus folgt eine Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in beiden



## 2.4 Diborabenzolkomplexe der Gruppe 10

### 2.4.1 Synthese von Diborabenzolkomplexen der Gruppe 10

Halbsandwichkomplexe der späten Übergangsmetalle, insbesondere der Nickeltriade, zeichnen sich im Allgemeinen durch erstrebenswerte Eigenschaften aus, die für Anwendungen wichtig sind und sie von Beginn an zum Gegenstand der Forschung machten. Aufgrund ihrer elektronischen und koordinativen Flexibilität sowie ihrer Neigung, oxidative Additionsreaktionen und reduktive Eliminierungsreaktionen einzugehen, stellen sie ideale Verbindungen für den Einsatz in der Katalyse dar.<sup>[158]</sup> Besonders seit der Entwicklung zahlreicher katalytischer Transformation wie beispielsweise der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung, für deren Entdeckung 2010 der Nobelpreis vergeben wurde, wuchs das Interesse an immer besseren und selektiveren Katalysatoren stetig.<sup>[159]</sup> So entwickelte sich im Laufe der Zeit eine umfangreiche Bibliothek an Basen-stabilisierten Metallkomplexen der Gruppe 10. Bei Betrachtung der Klasse der Arenkomplexe zeigt sich, dass bedeutend weniger Vertreter bekannt sind, obwohl diese Komplexe eine wichtige Rolle als Schlüsselintermediate bei der metallvermittelten Arenfunktionalisierung spielen.<sup>[160-163]</sup> Im Falle des Nickels konnten derartige Komplexe bereits früh durch Reduktion geeigneter Basen-stabiler Übergangsmetallhalogenide in Anwesenheit von Arensolventien synthetisiert werden. Auf diese Weise ermöglichte JONAS 1974 die Synthese des Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ni}\{\eta^2\text{-Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}_2\}]$ , welcher den ersten Benzolkomplex des nullwertigen Nickels darstellt und einen bidentaten Phosphanliganden aufweist.<sup>[164]</sup> Alternative Syntheserouten basieren auf der metallvermittelten Cyclotrimerisierung von Alkinen.<sup>[165-166]</sup> Dies ermöglichte PÖRSCHKE 1994 die Isolierung des Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ni}\{\eta^1\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2\}]$  (**112**) durch Trimerisierung von Ethin, welcher den ersten strukturell charakterisierten Aren-Nickelkomplex mit monodentatem Liganden repräsentiert (Abbildung 28).



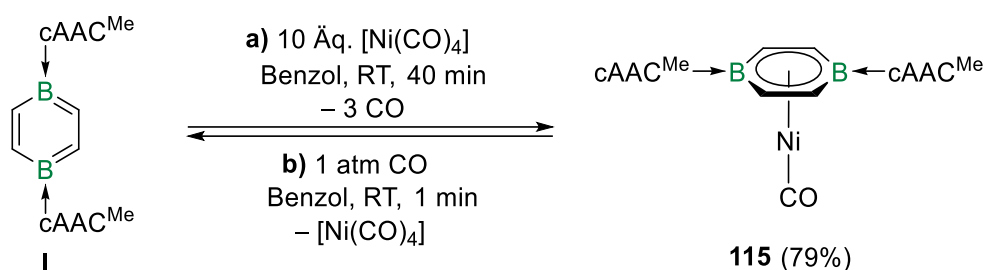
**Abbildung 28.** Auswahl früher, literaturbekannter Arenkomplexe der Nickeltriade.

In den Folgejahren konnte schließlich eine Vielzahl an einfach Phosphan-,<sup>[167]</sup> NHC-,<sup>[168-169]</sup> und Silylen-stabilisierten Aren-Nickel(0)-Komplexen dargestellt werden.<sup>[170-172]</sup> Vergleichbare Verbindungen des nullwertigen Palladiums und Platins sind nicht literaturbekannt, dennoch wurden 1977 die ersten Arenkomplexe beider Metalle in einer Oxidationsstufe von +I von der Gruppe um MAITLIS dargestellt. Hierbei handelt es sich um die Hexamethylbenzolkomplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})][\text{PF}_6]$  (**113-M**) (M = Pd, Pt), von denen jedoch nur der Palladium-Vertreter isoliert wurde, da der Platinkomplex aufgrund der geringen Stabilität nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Abbildung 28).<sup>[173]</sup> Die erstmalige Isolierung und auch strukturelle Charakterisierung eines Aren-Platinkomplexes wurde schließlich 1993 von HERBERICH anhand des Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Pt}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)][\text{OTf}]_2$  (**114**) (OTf = Trifluormethansulfonat) demonstriert (Abbildung 28).<sup>[174]</sup> Zwar sind für Palladium(0) auch Arenkomplexe in der Literatur vertreten, jedoch beruht deren Stabilität auf einer räumlich erzwungenen Nähe zu einem Terphenylsubstituenten und zusätzlichen, koordinierenden Lewis-Basen.<sup>[175]</sup> Für Platin(0) sind bislang allerdings keine Arenkomplexe bekannt.

In Vorarbeiten aus der Gruppe um BRAUNSCHWEIG wurde das Diborabenzol **I** bereits mit Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) ( $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ , cod = Cycloocta-1,5-dien) umgesetzt, wobei erste Ergebnisse die teilweise Bildung eines Komplexes der Form  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\eta^2\text{-cod})]$  andeuteten. Jedoch gelang aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen bislang keine Isolierung des Produkts in analysenreiner Form.<sup>[74]</sup> Die Cyclooctadienliganden sind aufgrund ihrer Zweizähnigkeit und des damit einhergehenden Chelat-Effekts schlecht gegen Diborabenzol **I** austauschbar, weshalb eine erhöhte Reaktionstemperatur vonnöten ist. Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen kommt es aber zu Zersetzungsreaktionen und auch weitere Optimierungsversuche schlugen fehl.<sup>[1]</sup>

Als geeignetere Ausgangsverbindung für die Synthese eines Diborabenzol-Nickelkomplexes wurde daher Nickeltetracarbonyl ( $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ) gewählt, da die Carbonylliganden unter thermischen oder photolytischen Bedingungen verhältnismäßig einfach freigesetzt werden können. Die dadurch entstehenden freien Koordinationsstellen lassen sich dann von anderen Liganden besetzen. Die entsprechende Umsetzung des Diborabenzols **I** mit zehn Äquivalenten  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  in Benzol führte zu einem sofortigen Farbumschlag nach blaugrün (Schema 31, **a**). Nachdem die Reaktionsmischung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der Kolben unter verminderten Druck gesetzt, um das freigesetzte Kohlenstoffmonoxid aus dem Gleichgewicht zu entfernen und einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, weshalb auch ein Überschuss an  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  verwendet werden muss. Nach weiteren zehn Minuten bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen und es ließ sich eine dunkelgrüne Färbung

der Reaktionsmischung erkennen. Als Produkt der Reaktion wurde der 18-VE-Komplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})]$  (**115**) erhalten, welcher nach Aufarbeitung in einer guten Ausbeute von 79% isoliert wurde. Für einbeinige Klavierstuhlkomplexe, die eine derartige lineare Koordinationsgeometrie aufweisen, hat sich in der Literatur der Name Melkschemelkomplex oder auch „*pogo-stick*“-Komplex etabliert, sodass auch **115** unter diese Kategorie fällt.<sup>[158,176-180]</sup> Während eine Reihe an Nickel(0)-Arenkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden (Phosphane, Silylene, NHCs) bekannt sind und strukturell charakterisiert wurden,<sup>[167,169-172,181-183]</sup> stellt Komplex **115** den ersten *pogo-stick*-Aren(carbonyl)komplex des nullwertigen Nickels dar. Die Bildung des Komplexes **115** ist zudem reversibel, was die Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid zeigt (Schema 31, **b**), wobei das eingesetzte Diborabenzol **I** quantitativ rückgewonnen und  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  als weiteres Produkt erhalten wurde.



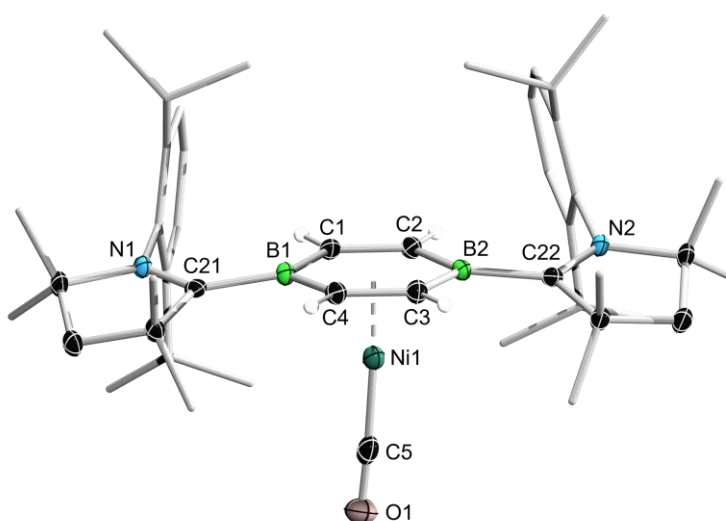
**Schema 31.** a) Darstellung des *pogo-stick*-Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})]$  (**115**) durch Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . b) Rückreaktion durch Umsetzung mit CO unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

Für den Nickelkomplex **115** wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei  $\delta_{11\text{B}} = 7.6$  ppm für den Diborabenzolliganden detektiert, die um ca. 17 ppm hochfeldverschoben ist im Vergleich zu Diborabenzol **I** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm).<sup>[69]</sup> Ebenso erfahren die Arylprotonen des Diborabenzolliganden durch die Koordination ans Metall eine charakteristische Verschiebung ins Hochfeld und sind bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 5.68$  ppm zu beobachten (**I**:  $\delta_{\text{H}} = 7.31$  ppm).<sup>[69]</sup>

Die Verbindung **115** wurde zusätzlich mittels IR-Spektroskopie im Festkörper untersucht, um über den Carbonylliganden als spektroskopische Sonde Informationen über die Donorstärke des *trans*-ständigen Diborabenzolliganden zu erlangen (Abbildung 100, Anhang). Die CO-Streckschwingung des Nickelkomplexes **115** wird bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1857$   $\text{cm}^{-1}$  observiert. Andere Nickel(0)-Monocarbonylkomplexe mit starken Donorliganden wie beispielsweise  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Ni}(\text{CO})]$  ( $\tilde{\nu} = 1900$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[184]</sup> oder  $[(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Ni}(\text{CO})]$  ( $\tilde{\nu} = 1913$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[185]</sup> weisen dagegen deutlich höhere Wellenzahlen für die CO-Streckschwingung auf, was erneut die ausgeprägte Donorstärke des Diborabenzols **I** belegt.

Zusätzlich wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum von **115** in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen, da die Verbindung eine intensiv dunkelgrüne Farbe in Lösung aufzeigt (Abbildung 85, Anhang). Dabei kann eine Hauptabsorptionsbande bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 418$  nm detektiert werden sowie eine zweite Absorptionsbande hoher Intensität bei  $\lambda_2 = 615$  nm, die beide farbgebend sind. Außerdem ist bei einer Wellenlänge von  $\lambda_3 = 327$  nm noch ein kleineres Absorptionsmaximum als Schulter zu erkennen.

Durch Überschichten einer gesättigten Benzollösung von **115** mit Hexan wurden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, sodass die Struktur der Verbindung im Festkörper aufgeklärt werden konnte.



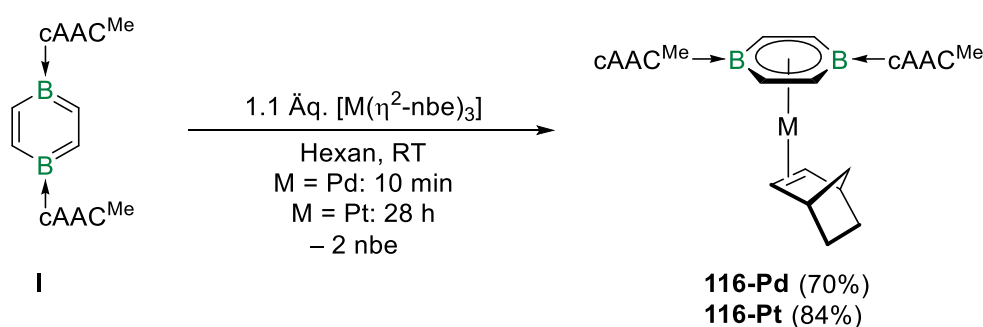
**Abbildung 29.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **115**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB–H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.327(2), C21–B1 1.576(3), B1–C1 1.538(3), C1–C2 1.411(2), C2–B2 1.532(3), B2–C3 1.534(3), C3–C4 1.406(3), C4–B1 1.529(3), B2–C22 1.574(3), C22–N2 1.327(2), Ni1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.59, Ni1–B1 2.180(2), Ni1–B2 2.200(2), Ni1–C5 1.715(2), C5–O1 1.152(3), N1–C21–B1–C1 15.6(2), N2–C22–B2–C2 20.1(2), B1–C1–C2–B2 0.1(2), B2–C3–C4–B1 0.6(2).

Die Festkörperstruktur verifiziert die Bildung des *pogo-stick*-Komplexes **115**, in dem der Diborabenzolligand in einem  $\eta^6$ -Koordinationsmodus vorliegt. Mit endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von 0.1(3)° und 0.6(2)° ist der Ligand zudem effektiv planar. Die *cAAC*<sup>Me</sup>-Liganden liegen in einer *syn*-Konformation vor und die Pyrrolidineinheiten sind etwas aus der Diborabenzolebene herausgedreht, was sich an den N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C2-Torsionswinkeln von 15.6(2)° beziehungsweise 20.1(2)° zeigt. Sowohl die endocyclischen B–C-Bindungen (1.529(3)–1.538(3) Å) als auch die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.574(3) Å und 1.575(3) Å) sind im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert im Vergleich zum ungebundenen Diborabenzol **I**.<sup>[69]</sup> Im Gegensatz dazu sind die



endocyclischen C–C-Bindungen mit 1.406(3) Å und 1.411(2) Å etwas aufgeweitet im Vergleich zu Diborabenzol **I** (1.372(3) Å und 1.378(3) Å).<sup>[69]</sup> Ebenso sind die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen innerhalb der Pyrrolidineinheit mit jeweils 1.327(2) Å etwas verkürzt verglichen mit Diborabenzol **I** (1.335(3) Å und 1.346(3) Å).<sup>[69]</sup> Der Ni1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand liegt mit ca. 1.59 Å im Bereich literaturbekannter Nickel(0)-Arenkomplexe wie beispielsweise dem Toluolkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Ni}(\text{PCy}_3)]$ , für den der Ni–Centroid<sub>Toluol</sub>-Abstand ebenfalls ca. 1.59 Å beträgt.<sup>[167]</sup> Die Ni–C<sub>CO</sub>- und C–O-Bindungen sind mit 1.715(2) Å beziehungsweise 1.152(3) Å analog zu denen im verwandten Komplex  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})]$  (Ni–C<sub>CO</sub> 1.719(5) Å, C–O 1.154(3) Å), was auf eine ähnliche Donorstärke des Diborabenzolliganden und der zwei Tri(cyclohexyl)phosphanliganden hindeutet.<sup>[186]</sup>

Anknüpfend an die vorherigen Ergebnisse sollten auch Diborabenzolkomplexe der höheren Homologen Palladium und Platin realisiert werden. Als geeignete Vorstufen wurden die Tris(norbornen)metallkomplexe der Form  $[\text{M}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  (M = Pd, Pt; nbe = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) gewählt, da die schwachen Norbornenliganden leicht durch andere Liganden verdrängt werden können. Außerdem bieten diese einen Zugang zu den jeweiligen Metallen in der Oxidationsstufe 0. Die Umsetzung von Diborabenzol **I** mit 1.1 Äquivalenten  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  in Hexan bei Raumtemperatur führte zu einem sofortigen Farbumschlag nach dunkelviolett, wobei nach etwa zehn Minuten der Palladiumkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pd}(\eta^2\text{-nbe})]$  (**116-Pd**) in Form dünner Nadeln ausfiel (Schema 32). Nach Aufarbeitung wurde der 18-VE-Komplex **116-Pd** als dunkelvioletter, kristalliner Feststoff in einer guten Ausbeute von 70% isoliert.



**Schema 32.** Synthese der Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\eta^2\text{-nbe})]$  (**116-M**) (M = Pd, Pt) durch Umsetzung mit  $[\text{M}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  (M = Pd, Pt; nbe = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en).

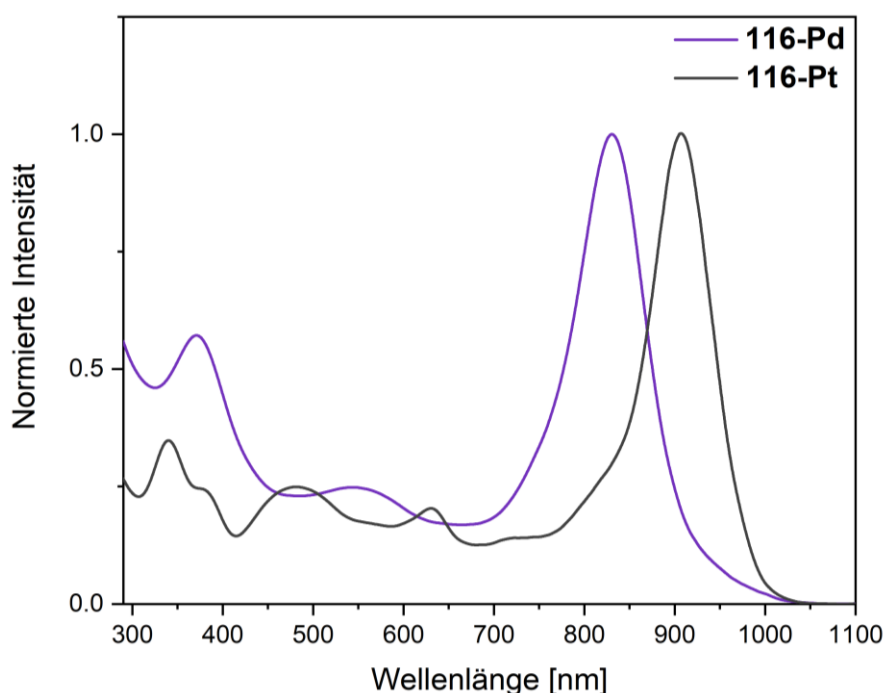
Das Produkt zeigt eine hohe Instabilität gegenüber polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise THF, da das Lösen der Verbindung zu einer umgehenden Zersetzung zu Diborabenzol **I** und metallischem Palladium führte. In aromatischen Lösungsmitteln erweist sich **116-Pd** als stabiler, jedoch kommt es auch hier zu einer vollständigen Zersetzung der Verbindung

innerhalb weniger Stunden. Daher können lediglich unpolare Lösungsmittel wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Hexan oder Pentan für eine Handhabung der Verbindung in Lösung verwendet werden, da hier erst nach etwa zwölf Stunden eine vollständige Zersetzung des Komplexes auftritt.

In Anlehnung an Vorarbeiten aus der Gruppe um BRAUNSCHWEIG, bei denen jedoch keine Isolierung des Produkts oder strukturelle Charakterisierung gelang,<sup>[74]</sup> wurde die analoge Synthese mit auch mit  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  durchgeführt. Dazu wurde Diborabenzol **I** mit 1.1 Äquivalenten  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  in Hexan versetzt die Reaktionsmischung zunächst für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 32). Um einen vollständigen Reaktionsumsatz zu erzielen, wurden anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, wodurch das freigesetzte Norbornen aus dem Gleichgewicht entzogen wurde. Anschließend wurde erneut Hexan zur Reaktionsmischung gegeben und diese weitere vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde noch zwei weitere Male wiederholt, sodass die gesamte Reaktionszeit 28 Stunden betrug. Schließlich wurde der Platinkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})]$  (**116-Pt**) nach der Aufarbeitung als schwarzer Feststoff in einer guten Ausbeute von 84% isoliert. Der Komplex **116-Pt** stellt den ersten isolierten und strukturell charakterisierten Vertreter eines Platin(0)-Arenkomplexes dar.

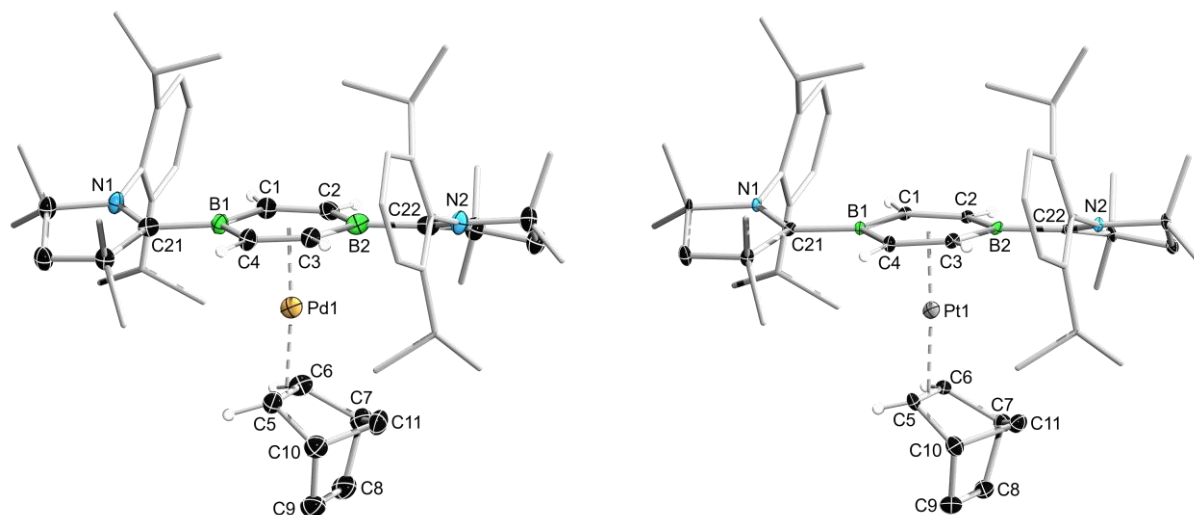
Die beiden 18-VE-Komplexe **116-Pd** und **116-Pt** zeigen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum jeweils eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 13.0$  ppm beziehungsweise  $\delta_{11\text{B}} = 9.6$  ppm. Durch die Koordination des Diborabenzolliganden an das jeweilige Metallzentrum kommt es zu einer deutlichen Abschirmung der Boratome und damit auch Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz im Vergleich zum ungebundenen Diborabenzol **I** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm).<sup>[69]</sup> Dieser Effekt ist für das schwerere Homolog Platin aufgrund des größeren Kovalenzradius und der insgesamt höheren und diffuseren Elektronendichte etwas stärker ausgeprägt. Ähnlich verhält es sich mit den Arylprotonen der zentralen Diborabenzoleinheit. Zeigt das ungebundene Diborabenzol **I** für diese eine Resonanz bei  $\delta_{1\text{H}} = 7.31$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, so werden diese nun bei  $\delta_{1\text{H}} = 6.03$  ppm für **116-Pd** beziehungsweise bei  $\delta_{1\text{H}} = 5.59$  ppm für **116-Pt** detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **116-Pt** wird für die Alkenprotonen des Platin-gebundenen Norbornens zudem eine charakteristische Kopplung von  $^2J_{\text{Pt-H}} = 95.5$  Hz zum NMR-aktiven  $^{195}\text{Pt}$ -Isotop ( $I = 1/2$ ) beobachtet, welches eine natürliche Häufigkeit von 33.83% aufweist.<sup>[116-117]</sup> Der Komplex wurde daher auch mittels  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die entsprechende Resonanz als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{195\text{Pt}} = -4952$  ppm detektiert wird.

Beide Komplexe wurden aufgrund ihrer Farbigkeit mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Hexan bei Raumtemperatur untersucht (Abbildung 30). Dabei zeigt der Palladiumkomplex **116-Pd** eine starke Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 835$  nm, die im NIR-Bereich (NIR = nahes Infrarot) liegt. Zudem befindet sich eine weitere Absorptionsbande bei  $\lambda_2 = 374$  nm sowie eine dritte Absorptionsbande bei  $\lambda_3 = 560$  nm, die in Übereinstimmung mit der violetten Farbe des Komplexes in Lösung ist. Für den Platinkomplex **116-Pt** zeigt sich das Hauptabsorptionsmaximum ebenfalls im NIR-Bereich, welches mit  $\lambda_{\max} = 904$  nm etwas bathochrom verschoben ist im Vergleich zum Palladium-Analogon **116-Pd**. Weitere Absorptionsbanden bei  $\lambda_2 = 340$  nm,  $\lambda_3 = 482$  nm,  $\lambda_4 = 379$  nm und  $\lambda_5 = 630$  nm sind für die insgesamt dunkelgraue Farbe des Komplexes in Lösung verantwortlich. Die Absorptionsmaxima beider Komplexe sind insgesamt deutlich rotverschoben im Vergleich zu Diborabenzol **I** ( $\lambda_{\max} = 633$  nm).<sup>[69]</sup>



**Abbildung 30.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **116-Pd** (violett) und **116-Pt** (dunkelgrau) in Hexan bei Raumtemperatur. **116-Pd**:  $\lambda_{\max} = 835$  nm,  $\lambda_2 = 374$  nm,  $\lambda_3 = 560$  nm; **116-Pt**:  $\lambda_{\max} = 904$  nm,  $\lambda_2 = 340$  nm,  $\lambda_3 = 482$  nm,  $\lambda_4 = 379$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 630$  nm.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **116-Pd** in Hexan beziehungsweise **116-Pt** in Toluol bei jeweils  $-30^\circ\text{C}$  wurden geeignete Einkristalle beider Verbindungen für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 31).



**Abbildung 31.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **116-Pd** (links) und **116-Pt** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H und Alken-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **116-Pd**: N1–C21 1.338(5), C21–B1 1.571(6), B1–C1 1.541(6), C1–C2 1.392(6), C2–B2 1.545(7), B2–C3 1.534(7), C3–C4 1.397(6), C4–B1 1.539(6), B2–C22 1.562(7), C22–N2 1.338(6), Pd1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.89, Pd1–B1 2.417(5), Pd1–B2 2.440(5), C5–C6 1.430(6), N1–C21–B1–C1 17.2(7), N2–C22–B5–C3 18.6(7), B1–C1–C2–B2 5.9(7), B2–C3–C4–B1 4.7(7); für **116-Pt**: N1–C21 1.340(4), C21–B1 1.568(4), B1–C1 1.539(4), C1–C2 1.409(4), C2–B2 1.538(4), B2–C3 1.531(4), C3–C4 1.411(4), C4–B1 1.540(4), B2–C22 1.561(4), C22–N2 1.346(4), Pt1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.87, Pt1–B1 2.424(3), Pt1–B2 2.428(3), C5–C6 1.446(5), N1–C21–B1–C1 16.8(5), N2–C22–B5–C3 19.7(5), B1–C1–C2–B2 6.7(4), B2–C3–C4–B1 7.3(5).

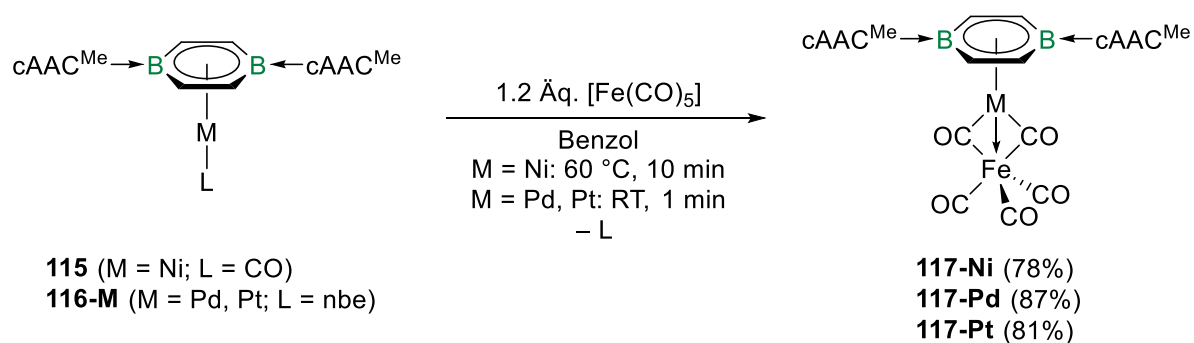
In den Festkörperstrukturen bestätigt sich die Bildung der 18-VE-Arenkomplexe **116-Pd** und **116-Pt**, wobei der Diborabenzolligand in einer  $\eta^6$ -Koordinationsweise an die Metallzentren bindet. Die endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkel von **116-Pd** ( $4.7(7)^\circ$  und  $5.9(7)^\circ$ ) und **116-Pt** ( $6.7(4)^\circ$  und  $7.3(5)^\circ$ ) deuten auf eine leichte Verzerrung des Diborabenzolliganden aus der idealen Planarität hin. Für beide Komplexe liegen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden in einer *anti*-Konformation vor und sind etwas aus der Diborabenzolebene herausgedreht, was sich an den N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von  $17.2(7)^\circ$  und  $18.6(7)^\circ$  für **116-Pd** beziehungsweise  $16.8(5)^\circ$  und  $19.7(5)^\circ$  für **116-Pt** bemerkbar macht. Sowohl die endocyclischen B–C-Bindungen (**116-Pd**: 1.539(6)–1.545(7) Å, **116-Pt**: 1.531(4)–1.540(4) Å) als auch die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (**116-Pd**: 1.562(7) Å und 1.571(6) Å, **116-Pt**: 1.561(4) Å und 1.568(4) Å) sind im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert im Vergleich zu den analogen Bindungen im ungebundenen Diborabenzol **I**.<sup>[69]</sup> Nahezu unverändert sind zudem auch die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen innerhalb der Pyrrolidineinheiten, die 1.338(5) Å und 1.338(6) Å für **116-Pd** beziehungsweise 1.340(4) Å und 1.346(4) Å für **116-Pt** betragen. Lediglich die endocyclischen C–C-Bindungen in **116-Pd** (1.392(6) Å und 1.397(6) Å) beziehungsweise **116-Pt** (1.409(4) Å und 1.411(4) Å) sind etwas aufgeweitet verglichen mit

---

dem ungebundenen Diborabenzol **I** (1.372(3) Å und 1.378(3) Å).<sup>[69]</sup> Der M–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand ändert sich beim Übergang von **116-Pd** (ca. 1.89 Å) zu **116-Pt** (ca. 1.87 Å) kaum. Die C5–C6-Bindungslängen der koordinierenden Norbornenliganden betragen 1.430(6) Å für **116-Pd** beziehungsweise 1.446(5) Å für **116-Pt** und sind signifikant verlängert im Vergleich zu klassischen C–C-Doppelbindungen.<sup>[152]</sup> Diese Beobachtung kann erneut anhand des DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell erklärt werden.<sup>[76-78]</sup> Hierbei koordiniert die Alkeneinheit an das Metall in einer  $\sigma$ -Hinbindung aus dem bindenden  $\pi$ -Orbital der C–C-Doppelbindung, welches dadurch depopuliert wird. Gleichzeitig erfolgt die  $\pi$ -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der C–C-Doppelbindung, was zur Erniedrigung der Bindungsordnung und Aufweitung der Bindung führt.

## 2.4.2 Reaktivität der Gruppe-10-Komplexe gegenüber Eisenpentacarbonyl

Im Folgenden sollte die Reaktivität der zuvor dargestellten Diborabenzolkomplexe der Nickeltriade tiefergehend untersucht werden. Da die Komplexe elektronenreiche und damit Lewis-basische Metallzentren besitzen, sind diese ideale Ausgangsverbindungen für die Darstellung von MOLP-Komplexen. Aus diesem Grund wurden alle drei Komplexe **115** und **116-M** (M = Pd, Pt) mit 1.2 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ) in Benzol umgesetzt. Im Falle des Nickelkomplexes **115** war die Reaktion nach zehn Minuten bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C beendet, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün beobachtet wurde (Schema 33). Dagegen liefen die Reaktionen mit dem Palladiumkomplex **116-Pd** und dem Platinkomplex **116-Pt** bereits bei Raumtemperatur ab und ein vollständiger Umsatz war nach einer Minute erreicht, einhergehend mit einem Farbumschlag nach petrolblau. Als Produkte der Reaktionen wurden die heterobimetallischen Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**117-M**) (M = Ni, Pd, Pt) erhalten, welche nach Aufarbeitung als schwarze, kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten im Bereich von 78–87% isoliert wurden. Die Verbindungen **117-M** lassen sich als MOLP-Komplexe klassifizieren, da hier das jeweilige elektronenreiche Gruppe-10-Metall als Lewis-Base an das Eisenfragment koordiniert, sodass beide Metallzentren eine Valenzelektronenzahl von 18 VE erreichen.<sup>[145]</sup>

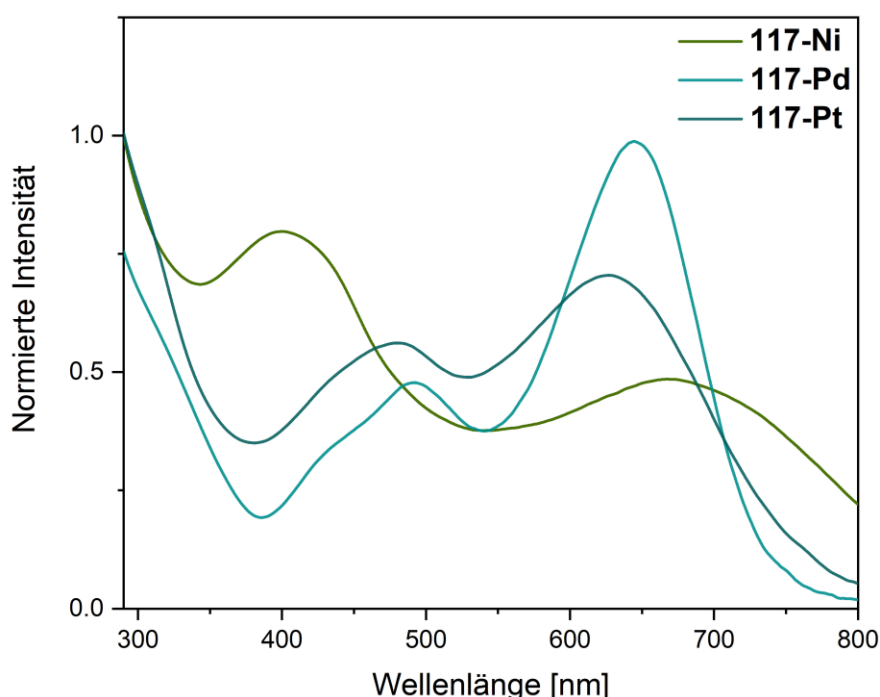


**Schema 33.** Synthese der heterobimetallischen Komplexe  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**117-M**) (M = Ni, Pd, Pt) durch Umsetzung von **115** und **116-M** (M = Pd, Pt) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ .

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der drei Komplexe zeigen jeweils ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 13.8$  ppm (**117-Ni**),  $\delta_{11\text{B}} = 14.5$  ppm (**117-Pd**) beziehungsweise  $\delta_{11\text{B}} = 12.1$  ppm (**117-Pt**), die alle leicht tieffeldverschoben sind verglichen mit den jeweiligen Ausgangskomplexen (**115**:  $\delta_{11\text{B}} = 7.6$  ppm, **116-Pd**:  $\delta_{11\text{B}} = 13.0$  ppm, **116-Pt**:  $\delta_{11\text{B}} = 9.6$  ppm). Ähnlich verhält es sich mit den Resonanzen der Diborabenzol-Arylprotonen, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_{1\text{H}} = 5.62$  ppm (**117-Ni**),  $\delta_{1\text{H}} = 6.31$  ppm (**117-Pd**) beziehungsweise  $\delta_{1\text{H}} = 5.91$  ppm (**117-Pt**) vorzufinden sind (**115**:  $\delta_{1\text{H}} = 5.68$  ppm,

**116-Pd:**  $\delta_{\text{IH}} = 6.03$  ppm, **116-Pt:**  $\delta_{\text{IH}} = 5.59$  ppm). Für den Platinkomplex **117-Pt** wird im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei  $\delta_{^{195}\text{Pt}} = -4609$  ppm detektiert, die um ca. 340 ppm tieffeldverschoben ist verglichen mit **116-Pt** ( $\delta_{^{195}\text{Pt}} = -4952$  ppm). Diese geringere Abschirmung deutet darauf hin, dass die Elektronendichte am Platinzentrum durch die Koordination an das Eisenfragment deutlich verringert wird.

Im Festkörper-IR-Spektrum der Komplexe lassen sich jeweils drei charakteristische Hauptbanden für die CO-Streckschwingung beobachten, die für den Nickelkomplex **117-Ni** bei  $\tilde{\nu} = 1996$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1904$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1761$   $\text{cm}^{-1}$  liegen (Abbildung 101 bis 103, Anhang). Beim Übergang zum höheren Homolog **117-Pd** steigen die Wellenzahlen auf  $\tilde{\nu} = 2016$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1921$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1796$   $\text{cm}^{-1}$  und sinken beim schwersten Homolog **117-Pt** wiederum auf  $\tilde{\nu} = 1995$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1903$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1742$   $\text{cm}^{-1}$ . Die jeweils niedrigste Wellenzahl der drei Komplexe liegt im Bereich von CO-Streckschwingungen organischer Ketone und lässt sich den metallverbrückenden Carbonylliganden zuordnen, da diese die niedrigste Bindungsordnung aufweisen. Die übrigen Banden entsprechen den terminal gebundenen Carbonylliganden.<sup>[158]</sup> Aufgrund der Farbigkeit der Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt), wurden UV/Vis-Absorptionsspektren in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 32).

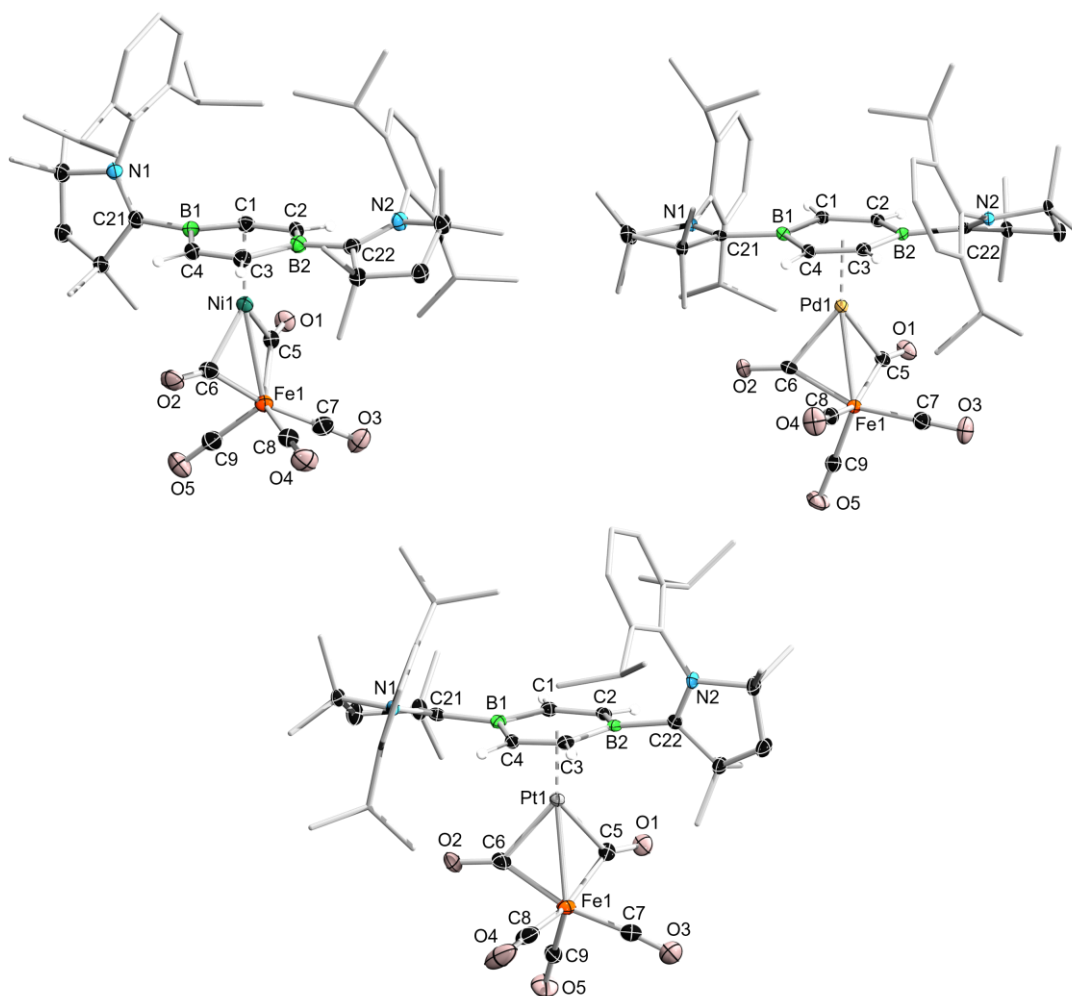


**Abbildung 32.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **117-Ni** (dunkelgrün), **117-Pd** (türkis) und **117-Pt** (petrolblau) in Benzol bei Raumtemperatur. **117-Ni:**  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm,  $\lambda_2 = 668$  nm; **117-Pd:**  $\lambda_{\text{max}} = 644$  nm,  $\lambda_2 = 492$  nm; **117-Pt:**  $\lambda_{\text{max}} = 627$  nm,  $\lambda_2 = 480$  nm.

Der in Lösung dunkelgrüne Nickelkomplex **117-Ni** besitzt ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm sowie eine weitere breite Absorptionsbande bei  $\lambda_2 = 668$  nm. Dagegen wird für

den Palladiumkomplex **117-Pd**, der in Lösung eine türkise Farbe aufweist, ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 644$  nm und eine weitere Absorptionsbande bei  $\lambda_2 = 492$  nm detektiert. Das Spektrum des schwersten Homologs **117-Pt** zeigt zwei analoge, hypsochrom verschobene Absorptionsmaxima, wobei die Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 627$  nm vorzufinden ist. Zusammen mit der zweiten Absorptionsbande bei  $\lambda_2 = 480$  nm ist diese für die petrolblaue Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich.

Durch Überschichten einer gesättigten Benzollösung der jeweiligen Verbindung mit Hexan wurden Einkristalle der Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 33).



**Abbildung 33.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **117-Ni** (oben links), **117-Pd** (oben rechts) und **117-Pt** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Eine vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungsparameter findet sich in Tabelle 5.

Eine Übersicht über ausgewählte Bindungsparameter der Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Zusätzlich sind vergleichend die analogen Bindungsparameter der jeweiligen Eduktkomplexe **115** beziehungsweise **116-M** (M = Pd, Pt) aufgelistet.



**Tabelle 5.** Vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **115**, **116-M** (M = Pd, Pt) und **117-M** (M = Ni, Pd, Pt). <sup>a</sup>M = Ni. <sup>b</sup>M = Pd. <sup>c</sup>M = Pt. <sup>d</sup>Bereich der endocyclischen B–C-Bindungen.

	<b>115</b> <sup>a</sup>	<b>116-Pd</b> <sup>b</sup>	<b>116-Pt</b> <sup>c</sup>	<b>117-Ni</b> <sup>a</sup>	<b>117-Pd</b> <sup>b</sup>	<b>117-Pt</b> <sup>c</sup>
B–C <sub>DDBB</sub> <sup>d</sup>	1.529(3)– 1.538(3)	1.539(6)– 1.545(7)	1.531(4)– 1.540(4)	1.511(2)– 1.531(2)	1.515(3)– 1.538(2)	1.507(4)– 1.543(4)
C1–C2	1.411(2)	1.392(6)	1.409(4)	1.420(2)	1.394(2)	1.393(3)
C3–C4	1.406(3)	1.397(6)	1.411(4)	1.416(2)	1.410(2)	1.425(4)
B1–C21	1.576(3)	1.571(6)	1.568(4)	1.571(2)	1.588(2)	1.580(6)
B2–C22	1.574(3)	1.562(7)	1.561(4)	1.593(2)	1.592(2)	1.584(4)
C21–N1	1.327(2)	1.338(5)	1.340(4)	1.300(2)	1.324(2)	1.312(3)
C22–N2	1.327(2)	1.338(6)	1.346(4)	1.329(2)	1.322(2)	1.299(3)
M1–Centroid <sub>DDBB</sub>	1.59	1.89	1.87	1.64	1.96	1.93
M1–Fe1	–	–	–	2.5032(4)	2.5321(3)	2.5907(8)
M1–C5	1.715(2)	–	–	1.9528(17)	2.0341(18)	2.013(3)
M1–C6	–	–	–	1.8995(17)	2.0854(19)	2.019(3)
Fe1–C5	–	–	–	1.8838(17)	1.9237(19)	1.934(3)
Fe1–C6	–	–	–	1.9263(18)	1.8987(19)	1.934(3)
Fe1–CO <sub>∅</sub> (term.)	–	–	–	1.793	1.791	1.783
C–O <sub>∅</sub> (verbr.)	–	–	–	1.179	1.170	1.182
C–O <sub>∅</sub> (term.)	1.152(3)	–	–	1.155	1.148	1.154
B1–C1–C2–B2	0.1(2)	5.9(7)	6.7(4)	1.8(2)	6.3(3)	5.9(4)
B2–C3–C4–B1	0.6(2)	4.7(7)	7.3(5)	0.5(2)	4.8(3)	2.1(4)
N1–C21–B1–C1	15.6(2)	17.2(7)	16.8(5)	83.2(2)	2.2(3)	158.9(2)
N2–C22–B2–C3	164.14(13)	18.6(7)	19.7(5)	160.07(16)	23.6(3)	78.7(3)

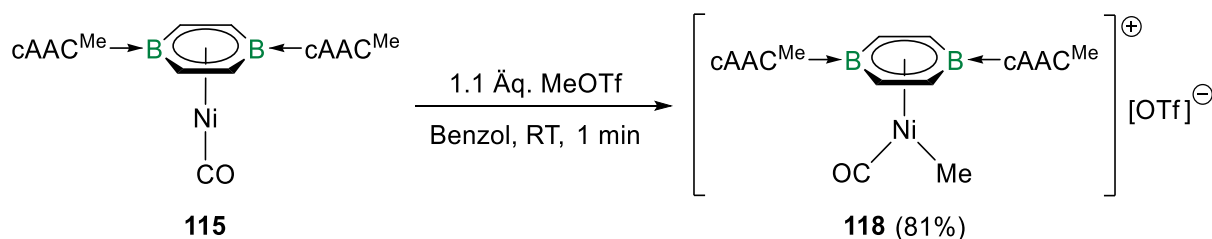
Der Vergleich aller Festkörperstrukturen der Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) zeigt eine  $\eta^6$ -Bindung des Diborabenzolliganden an das jeweilige Metall, wobei der Ligand wenig bis etwas von der idealen Planarität abweicht, was durch die endocyclischen B–C–B-Torsionswinkel veranschaulicht wird (**117-Ni**: 0.5(2)° und 1.8(2)°, **117-Pd**: 4.8(3)° und 6.3(3)°, **117-Pt**: 2.1(4)° und 5.9(4)°). Im Palladiumkomplex **117-Pd** nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *anti*-Konformation ein und sind nur etwas aus der Diborabenzolebene herausgedreht, wobei die N1–C21–B1–C1- und N2–C22–B2–C3-Torsionswinkel 2.2(3)° beziehungsweise 23.6(3)° betragen. Dagegen zeigt bei **117-Ni** und **117-Pt** jeweils einer der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden über die Diborabenzolebene, während der andere nur leicht aus dieser herausgedreht ist, was sich in stark unterschiedlichen N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von 83.2(2)° und 160.07(16)° für **117-Ni** beziehungsweise 158.9(2)° und 78.7(3)° für **117-Pt** niederschlägt. Die Bindungslängen innerhalb der Diborabenzolliganden in den drei Komplexen **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) lassen keine eindeutigen Trends im Vergleich zu den jeweiligen Eduktkomplexen erkennen und sind größtenteils unverändert. Zudem lässt sich allgemein

sagen, dass exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen etwas länger und die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in den Pyrrolidinringen kürzer sind verglichen zu den Ausgangsverbindungen **115** und **116-M** (M = Pd, Pt). Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt für die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden, welche aus der Diborabenzolebene herausgedreht sind, was für **117-Ni** und **117-Pt** der Fall ist. Die M–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstände in den drei heterobimetallischen Komplexen (**117-Ni**: ca. 1.64 Å, **117-Pd**: 1.96 Å, **117-Pt**: 1.93 Å) sind um ca. 0.05–0.07 Å länger im Vergleich zu den jeweiligen Vorstufen, was auf die Erhöhung der Koordinationszahl und Verringerung der Elektronendichte am Gruppe-10-Metallzentrum zurückgeführt werden kann. Der Trend, dass der M–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand in der Reihe Ni < Pt < Pd zunimmt, ist allerdings analog zu den Eduktkomplexen. In Einklang mit dem wachsenden Kovalenzradius entlang der Nickeltriade steigen zudem auch die M–Fe-Abstände von 2.5032(4) Å (**117-Ni**) auf 2.5321(3) Å (**117-Pd**) und schließlich auf 2.5321(3) Å (**117-Pt**). Die Abstände liegen zudem innerhalb der Summen der entsprechenden Kovalenzradien (Ni–Fe 2.26–2.56 Å, Pd–Fe 2.36–2.71 Å, Pt–Fe 2.39–2.68 Å),<sup>[187-189]</sup> was auf eine Metall–Metall-Interaktion entsprechend der MOLP-Lewis-Formel hindeutet. Die genauere Betrachtung der verbrückenden Carbonylliganden in **117-Ni** und **117-Pd** zeigt, dass diese nicht perfekt symmetrisch verbrückend sind, wodurch leicht unterschiedliche M1–C5- beziehungsweise M1–C6-Abstände vorzufinden sind (**117-Ni**: 1.9528(17) Å und 1.8995(17) Å, **117-Pd**: 2.0341(18) Å und 2.0854(19) Å). Beim Platinkomplex **117-Pt** hingegen sind die verbrückenden Carbonylliganden gleich weit vom Platinzentrum entfernt und die entsprechenden Bindungen dadurch identisch (2.013(3) Å und 2.019(3) Å). Die teilweise unsymmetrische Koordination der verbrückenden Carbonylliganden zeigt sich erwartungsgemäß in umgekehrter Weise an den Fe1–C5- beziehungsweise Fe1–C6-Abständen (**117-Ni**: 1.8838(17) Å und 1.9263(18) Å, **117-Pd**: 1.9237(19) Å und 1.8987(19) Å, **117-Pt**: 1.934(3) Å). Beim Vergleich der Carbonylfunktionen fällt außerdem auf, dass der durchschnittliche C–O-Abstand der verbrückenden Carbonylliganden (**117-Ni**: ca. 1.179 Å, **117-Pd**: ca. 1.170 Å, **117-Pt**: ca. 1.182 Å) deutlich länger ausfällt als der der terminalen Carbonylliganden (**117-Ni**: ca. 1.155 Å, **117-Pd**: ca. 1.148 Å, **117-Pt**: ca. 1.154 Å). Dies ist für derartig unterschiedliche Carbonylliganden zu erwarten, wobei sich diese Trends auch in den unterschiedlichen Wellenzahlen für die CO-Streckschwingungen im IR-Spektrum erkennen lassen (*vide supra*).<sup>[158]</sup> Die durchschnittlichen Fe–C-Bindungslängen zu den terminalen Carbonylliganden sind doch für alle drei Komplexe in einer vergleichbaren Größenordnung (**117-Ni**: ca. 1.793 Å, **117-Pd**: ca. 1.791 Å, **117-Pt**: ca. 1.783 Å).

## 2.4.3 Weitere Reaktivitäten des Diborabenzol-Nickelkomplexes **115**

### 2.4.3.1 Reaktivität gegenüber Methyltriflat

Da der *pogo-stick*-Komplex **115** aufgrund des nullwertigen Nickelzentrums und der hohen Donorstärke des Diborabenzolliganden sehr elektronenreich ist, sollte dessen Reaktivität als potenzielles Nucleophil näher untersucht werden. So führte die Umsetzung des Komplexes **115** mit 1.1 Äquivalenten Methyltriflat (MeOTf) bereits bei Raumtemperatur nach einer Minute zu einem Farbumschlag nach dunkelrot (Schema 34). Hierbei kam es zu einer oxidativen Methylierung des Nickels unter Bildung des Methylkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})(\text{Me})][\text{OTf}]$  (**118**), welcher nach Aufarbeitung als roter, kristalliner Feststoff in einer guten Ausbeute von 81% isoliert wurde. Die Valenzelektronenzahl des Nickelzentrums ist mit 18 VE unverändert zum Startkomplex, jedoch liegt das Nickelatom nun in einer Oxidationsstufe von +II vor.



**Schema 34.** Oxidative Methylierung des *pogo-stick*-Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})]$  (**115**) mit MeOTf unter Bildung des Methylkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})(\text{Me})][\text{OTf}]$  (**118**).

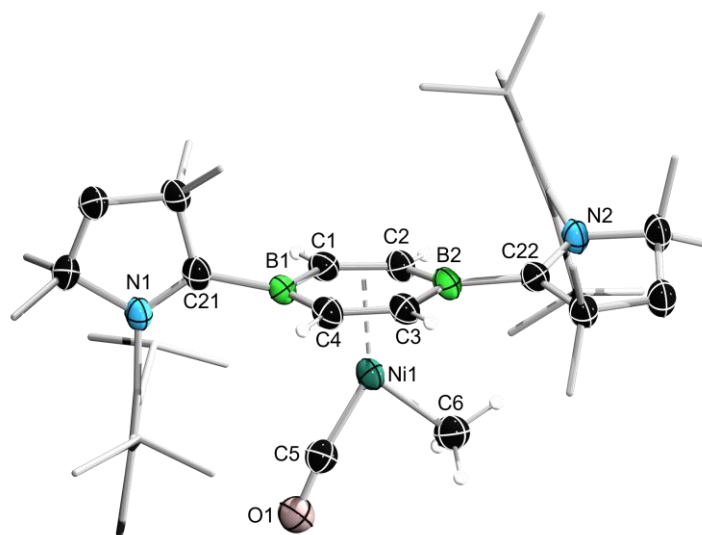
Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **118** wird der Diborabenzolligand als breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 13.3$  ppm detektiert. Diese ist geringfügig tieffeldverschoben verglichen mit dem *pogo-stick*-Komplex **115** ( $\delta_{11\text{B}} = 7.6$  ppm), was mit der Verringerung der Elektronendichte am Nickelzentrum durch die Oxidation begründet werden kann, wodurch auch die elektronische Abschirmung am Diborabenzolligand sinkt. Die chemische Verschiebung der Diborabenzol-Arylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist mit  $\delta_{1\text{H}} = 5.46$  ppm nahezu unverändert verglichen mit dem Eduktkomplex **115** ( $\delta_{1\text{H}} = 5.68$  ppm). Zudem wird das Triflat-Anion im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum als scharfes Singulett bei  $\delta_{19\text{F}} = -78.9$  ppm beobachtet. Eine weitere Besonderheit zeigt sich auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes, da das Nickel-gebundene Methyl-Kohlenstoffatom weit im Hochfeld bei einer Verschiebung von  $\delta_{13\text{C}} = -24.6$  ppm observiert wird. Die entsprechenden Methylprotonen dieser Einheit werden bei einer Verschiebung von  $\delta_{1\text{H}} = -0.04$  ppm detektiert.

Da die elektronischen Eigenschaften des Komplexes **118** durch die Methylierung stark verändert sind, wurde zur weiteren Untersuchung ein IR-Spektrum im Festkörper

aufgenommen (Abbildung 104, Anhang). Die Absorptionsbande der CO-Streckschwingung liegt hier bei  $\tilde{\nu} = 2030 \text{ cm}^{-1}$  und ist zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben im Vergleich zum *pogo-stick*-Komplex **115** ( $\tilde{\nu} = 1857 \text{ cm}^{-1}$ ) und nähert sich der Wellenzahl des freien Kohlenstoffmonoxids ( $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ) an.<sup>[158]</sup> Der Grund dafür liegt in der Erhöhung von Oxidationsstufe und Koordinationszahl sowie an der verringerten Elektronendichte am Nickelzentrum. Durch die Bindung zum Methylsubstituent wird erheblich weniger Elektronendichte in die  $\pi$ -Rückbindung zum Carbonylliganden delokalisiert. Somit wird das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der C–O-Bindung nicht so stark populiert, was zu einer höheren Bindungsordnung führt.

Um die Farbigkeit des Nickelkomplexes **118** weiter zu untersuchen, wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in DCM bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 86, Anhang). In Übereinstimmung mit der dunkelroten Farbe der Verbindung in Lösung zeigt das Spektrum ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 377 \text{ nm}$ . Zusätzlich sind noch zwei weitere breite Banden als Schultern bei  $\lambda_2 = 312 \text{ nm}$  und  $\lambda_3 = 478 \text{ nm}$  zu sehen.

Da das Reaktionsprodukt **118** bereits während der Reaktion aus der Benzollösung kristallisierte, konnten die so gewonnen Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zur Aufklärung der Festkörperstruktur verwendet werden (Abbildung 34).

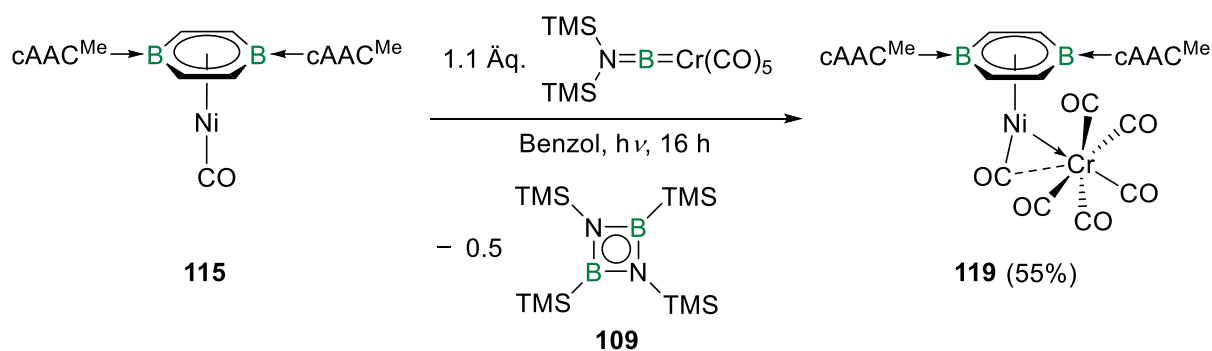


**Abbildung 34.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **118**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB–H und Ni–CH<sub>3</sub> sowie das Gegenion nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.300(4), C21–B1 1.595(5), B1–C1 1.522(5), C1–C2 1.396(5), C2–B2 1.541(5), B2–C3 1.520(5), C3–C4 1.401(5), C4–B1 1.511(5), B2–C22 1.601(5), C22–N2 1.313(4), Ni1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.64, Ni1–B1 2.266(4), Ni1–B2 2.208(4), Ni1–C5 1.733(4), C5–O1 1.150(4), Ni1–C6 2.007(4), N1–C21–B1–C1 98.4(4), N2–C22–B2–C2 21.5(6), B1–C1–C2–B2 3.8(5), B2–C3–C4–B1 1.8(5).

Die Bildung des Methylkomplexes **118** bestätigt sich in der so erhaltenen Festkörperstruktur. Der  $\eta^6$ -gebundene Diborabenzolligand weicht leicht aus der idealen Planarität ab, was die endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkel mit Werten von  $1.8(5)^\circ$  und  $3.8(5)^\circ$  zeigen. Während einer der  $cAAC^{Me}$ -Liganden fast orthogonal zur Diborabenzolebene steht (N1–C21–B1–C1  $98.4(4)^\circ$ ), ist der andere nur etwas aus dieser herausgedreht (N2–C22–B2–C2  $21.5(6)^\circ$ ). Sowohl alle endocyclischen B–C-Bindungen ( $1.511(5)$ – $1.522(5)$  Å) als auch endocyclischen C–C-Bindungen ( $1.396(5)$  Å und  $1.401(5)$  Å) sind minimal verkürzt im Vergleich zu den analogen Bindungen im *pogo-stick*-Komplex **115** (B–C  $1.529(3)$ – $1.538(3)$  Å, C–C  $1.406(3)$  Å und  $1.411(2)$  Å). Mit Werten von  $1.595(5)$  Å und  $1.601(5)$  Å sind die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen etwas länger verglichen mit **115** ( $1.574(3)$  Å und  $1.576(3)$  Å), was auf eine schlechtere Rückbindung der Diborabenzoleinheit zu den  $cAAC^{Me}$ -Liganden hindeutet. Dadurch kommt der +M-Effekt der Stickstoffatome in der Pyrrolidineinheit mehr zu tragen, was sich in leicht verkürzten N–C<sub>Carben</sub>-Bindungslängen von  $1.300(4)$  Å und  $1.313(4)$  Å äußert (**115**:  $1.327(2)$  Å). Die Ni1–C5-Bindung zum Carbonylliganden ist mit  $1.733(4)$  Å etwas länger als die entsprechende Bindung im *pogo-stick*-Komplex **115** ( $1.715(2)$  Å). Dies ist in Übereinstimmung mit der erhöhten Koordinationszahl am Nickelzentrum und deckt sich mit den IR-spektroskopischen Messungen, die ebenfalls eine schlechtere  $\pi$ -Rückbindung belegen. Die C5–O1-Bindung innerhalb des Carbonylliganden ist jedoch mit  $1.150(4)$  Å im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert zum Ausgangskomplex **115**. Der Ni1–C6-Bindungslänge zur Methylgruppe ist mit  $2.007(4)$  Å im Bereich literaturbekannter Nickel(+II)-Methylkomplexe wie beispielsweise [CpNi(PiPr<sub>3</sub>)(Me)] ( $1.937(3)$  Å).<sup>[190]</sup> Der Ni1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand steigt ausgehend von ca.  $1.59$  Å in **115** durch die oxidative Methylierung auf  $1.64$  Å in **118**.

2.4.3.2 Reaktivität gegenüber  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$ 

In Anlehnung an die Ergebnisse aus den Reaktivitätsuntersuchungen der Gruppe-8-Komplexe sollte auch der Nickelkomplex **115** mit einem entsprechenden Borylen-Transferreagenz umgesetzt werden. Dabei war zu überprüfen, ob in diesem Falle ein Nickelborylenkomplex erhalten wird oder ebenfalls ein heterobimetallischer MOLP-Komplex. Daher wurde **115** mit 1.1 Äquivalenten  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$  versetzt und für 16 Stunden mit einer Hg/Xe-Lampe bestrahlt, was zu einem Farbumschlag nach schwarz und dem Ausfallen schwarzer Kristalle führte (Schema 35). Das Produkt der Reaktion erwies sich als der MOLP-Komplex  $[(\eta^6\text{-DBB})Ni(\mu\text{-CO})\{Cr(CO)_5\}]$  (**119**), welcher nach Aufarbeitung als schwarze Kristalle in einer mittleren Ausbeute von 53% isoliert wurde. Als weiteres Produkt der Reaktion wurde erneut das 1,3,2,4-Diazadiboretidin *cyclo*- $B_2N_2(TMS)_4$  (**109**) identifiziert, welches im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta_{11B} = 50.6$  ppm zu beobachten ist durch Umlagerung und Dimerisierung des freigesetzten Borylens  $\{(TMS)_2NB:\}$  entsteht. Ähnlich zu den Klavierstuhlkomplexen **103-M** (M = Fe, Ru) führte eine analoge Umsetzung des *pogo-stick*-Nickelkomplexes **115** mit dem Terphenylborylenkomplex  $[(OC)_5Cr(BTp)]$  ebenfalls zur Bildung des MOLP-Komplexes **119**, wobei auch hier kein Folgeprodukt des freigesetzten  $\{TpB:\}$ -Borylens zu beobachten war.



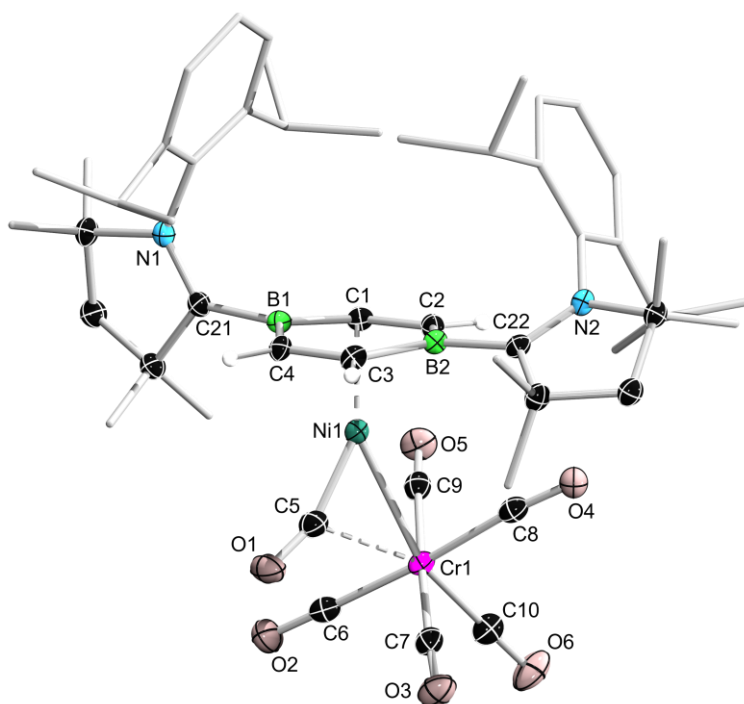
**Schema 35.** Synthese des MOLP-Nickelkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})Ni(\mu\text{-CO})\{Cr(CO)_5\}]$  (**119**) durch Bestrahlung von  $[(\eta^6\text{-DBB})Ni(CO)]$  (**115**) in Präsenz von  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$  unter Bildung von *cyclo*- $B_2N_2(TMS)_4$  (**109**).

Für den Diborabenzolliganden in **119** wird im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei  $\delta_{11B} = 12.8$  ppm beobachtet, die etwas weiter im Tieffeld liegt im Vergleich zum *pogo-stick*-Komplex **115** ( $\delta_{11B} = 7.6$  ppm). Dies kann auf die reduzierte Elektronendichte am Nickelzentrum aufgrund der dativen Bindung zum Chromfragment zurückgeführt werden, weshalb es zu einer Entschirmung der Diborabenzoleinheit kommt. Die Resonanz der Diborabenzol-Arylprotonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum liegt bei  $\delta_{1H} = 5.13$  ppm und ist ebenfalls etwas hochfeldverschoben im Vergleich zu **115** ( $\delta_{1H} = 5.68$  ppm).

Des Weiteren wurde ein IR-Spektrum des MOLP-Komplexes **119** im Festkörper aufgenommen, wobei mehrere charakteristische Absorptionsbanden in einem Bereich von  $\tilde{\nu} = 1816\text{--}2022\text{ cm}^{-1}$  liegen, die auf verschiedene Streckschwingungen der unsymmetrischen Carbonylliganden zurückzuführen sind, jedoch nicht genauer zugeordnet werden können (Abbildung 105, Anhang).

Zur näheren Charakterisierung des MOLP-Komplexes **119** wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in DCM bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 87, Anhang). Demnach befindet sich ein Hauptabsorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 424\text{ nm}$ , einhergehend mit einer weiteren intensiven Absorptionsbande bei  $\lambda_2 = 623\text{ nm}$ , die beide für die türkisgrüne Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich sind.

Da es bereits während der Reaktion zur Kristallisation des Komplexes **119** aus der Benzollösung kam, konnten die so gewonnen Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden (Abbildung 35).



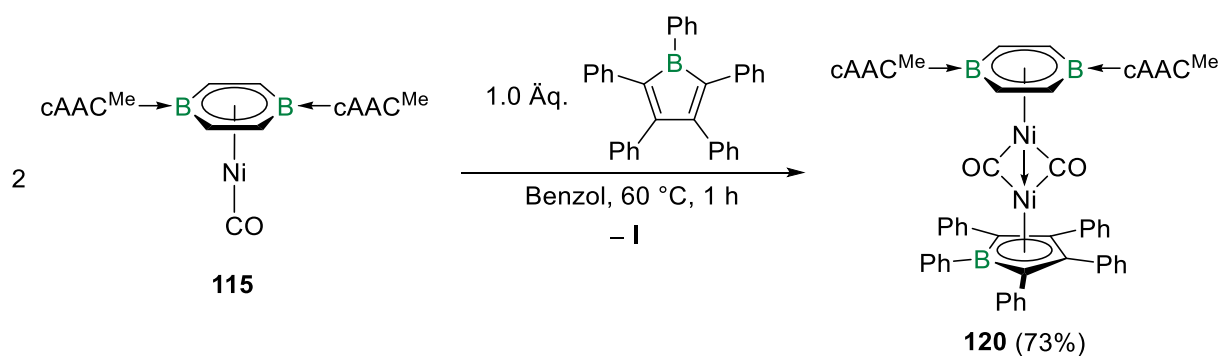
**Abbildung 35.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **119**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB–H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.300(2), C21–B1 1.585(2), B1–C1 1.510(2), C1–C2 1.412(2), C2–B2 1.518(2), B2–C3 1.521(2), C3–C4 1.424(2), C4–B1 1.520(2), B2–C22 1.568(2), C22–N2 1.326(2), Ni1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.38, Ni1–B1 2.2602(17), Ni1–B2 2.2492(18), Ni1–C5 1.7169(17), Cr1–C5 2.4497(17), C5–O1 1.179(2), Ni1–Cr1 2.7115(4), Cr1–C10 1.8389(18), C10–O6 1.158(2), N1–C21–B1–C4 89.3(2), N2–C22–B2–C3 34.0(2), B1–C1–C2–B2 2.4(2), B2–C3–C4–B1 0.6(2).

Die Festkörperstruktur bestätigt die erfolgreiche Bildung des MOLP-Komplexes **119**, in dem das Nickelzentrum als Lewis-Base an das Chromfragment koordiniert. Der Diborabenzolligand, welcher in einem  $\eta^6$ -Koordinationsmodus vorliegt, ist mit endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von  $0.6(2)^\circ$  und  $2.4(2)^\circ$  nur leicht aus der idealen Planarität verzerrt. Einer der beiden  $cAAC^{Me}$ -Liganden steht orthogonal zur Diborabenzolebene (N1–C21–B1–C4  $89.3(2)^\circ$ ), während der andere etwas aus dieser herausgedreht ist (N2–C22–B2–C3  $34.0(2)^\circ$ ). Die endocyclischen B–C-Bindungen liegen im Bereich zwischen  $1.510(2)$ – $1.521(2)$  Å und sind damit verkürzt im Vergleich zum *pogo-stick*-Komplex **115** ( $1.529(3)$ – $1.538(3)$  Å). Die beiden endocyclischen C–C-Bindungslängen sind mit  $1.412(2)$  Å und  $1.424(2)$  Å etwas unterschiedlich, aber nicht signifikant verändert verglichen mit den entsprechenden Bindungen in **115** ( $1.406(3)$  Å und  $1.411(2)$  Å). Die exocyclische B1–C21-Bindungslänge zum orthogonal stehenden  $cAAC^{Me}$ -Liganden ist mit  $1.585(2)$  Å länger als die B2–C22-Bindungslänge von  $1.568(2)$  Å zum anderen  $cAAC^{Me}$ -Liganden. Zurückzuführen ist dies auf die Tatsache, dass der in der Diborabenzolebene ausgerichtete  $cAAC^{Me}$ -Ligand mit dem  $\pi$ -System der zentralen Areneinheit wechselwirken kann, wodurch es zu einer verkürzten Bindung kommt. Dies macht sich auch an den entsprechenden N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen innerhalb des Pyrrolidinrings bemerkbar, die sich mit Werten von  $1.300(2)$  Å (N1–C21) und  $1.326(2)$  Å (N2–C22) stark unterscheiden. Bei der Betrachtung der Festkörperstruktur fällt zudem auf, dass der Carbonylligand zwischen den Metallzentren eine unsymmetrische Verbrückung einnimmt und näher zum Nickelzentrum hin ausgerichtet ist. Dies spiegelt sich in den drastisch unterschiedlichen Bindungslängen von  $1.7169(17)$  Å für Ni1–C5 und  $2.4497(17)$  Å für Cr1–C5 wider. Die Ni1–C5-Bindungslänge ( $1.7169(17)$  Å) ist im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert zu der analogen Bindung im *pogo-stick*-Komplex **115**, jedoch ist die C5–O1-Bindungslänge ( $1.179(2)$  Å) im Carbonylliganden durch die verbrückende Funktion deutlich aufgeweitet (**115**:  $1.152(3)$  Å). Des Weiteren ist die Cr1–C10-Bindung ( $1.8389(18)$  Å) zum axialen Carbonylliganden verkürzt beziehungsweise die C10–O6-Bindung ( $1.158(2)$  Å) verlängert verglichen zum Durchschnitt der analogen Bindungen der äquatorialen Carbonylliganden (Cr–C ca.  $1.896$  Å, C–O ca.  $1.145$  Å). Dies ist auf den *trans*-Einfluss des gegenüberstehenden Nickel-Komplexfragments zurückzuführen und wurde zuvor bereits bei den MOLP-Komplexen **108-M** (M = Fe, Ru) der Gruppe 8 beobachtet (*vide supra*).



### 2.4.3.3 Reaktivität gegenüber Pentaphenylborol

Einen weiteren Vertreter der boracyclischen Arenliganden stellt das 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (PPB) dar, für welches bereits eine Reihe an Übergangsmetallkomplexen bekannt ist.<sup>[191-192]</sup> Diese werden über einfache Ligandenaustauschreaktionen dargestellt, bei denen es zu einer zweifachen Reduktion des Pentaphenylborols beziehungsweise zweifacher Oxidation des Metallzentrums kommt. Daher sollte überprüft werden, ob bei der Umsetzung des *pogo-stick*-Komplex **115** mit Pentaphenylborol ebenfalls ein Austausch des Diborabenzol- oder Carbonylliganden erzielt werden kann. Demnach wurden beide Verbindungen äquimolar in Benzol vereint und für 30 Minuten bei 60 °C erhitzt, wobei NMR-spektroskopische Untersuchungen nur einen halben Reaktionsumsatz zeigten (Schema 36). Daher wurde die Stöchiometrie angepasst und ein weiteres Äquivalent des Nickelkomplexes **115** hinzugefügt, wobei die Reaktion nach weiteren 30 Minuten bei 60 °C vollständig war, einhergehend mit einem Farbumschlag nach dunkelblau. Das Produkt der Reaktion erwies sich als der homobimetallische Nickelkomplex  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2\text{Ni}(\eta^5\text{-PPB})]$  (**120**) und wurde nach Aufarbeitung als dunkelroter Feststoff in einer guten Ausbeute von 73% isoliert.



**Schema 36.** Darstellung des homobimetallischen Nickelkomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2\text{Ni}(\eta^5\text{-PPB})]$  (**120**) durch Umsetzung des *pogo-stick*-Komplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})]$  (**115**) mit Pentaphenylborol (PPB).

Beim Produktkomplex **120** sind zwei Nickelzentren mit jeweils 18 VE vorhanden, wobei das Diborabenzol-gebundene Nickel(0)-Atom formal an das zweite Nickel(+II)-Zentrum koordiniert. Damit lässt sich diese Verbindung ebenfalls als MOLP-Komplex klassifizieren. Im Reaktionsverlauf wird zunächst ein halbes Äquivalent der Diborabenzolliganden durch Pentaphenylborolliganden von den Nickelzentren verdrängt, wobei diese in einer  $\eta^5$ -Koordination binden. Hierbei findet eine simultane Redoxreaktion statt, in der die Pentaphenylborolliganden durch die Nickelzentren zweifach reduziert werden. Die anschließende Dimerisierung mit einem weiteren halben Äquivalent des *pogo-stick*-Komplexes **115** führt schließlich zur Bildung des MOLP-Komplexes **120**. Die teilweise Freisetzung des

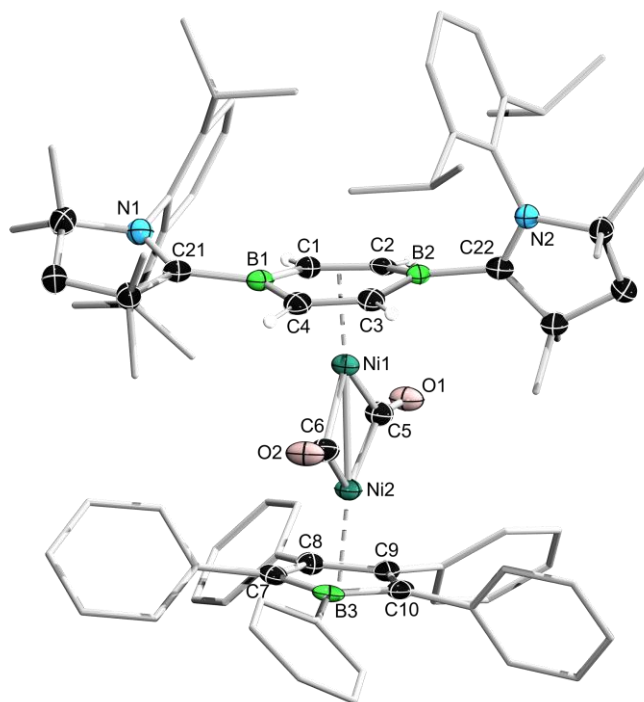
Diborabenzol **I**, welche für die dunkelblaue Farbe der Reaktionsmischung verantwortlich ist, kann zudem durch  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischung bestätigt werden. Bei der Betrachtung der Oxidationsstufen der Metallzentren fällt auf, dass das Diborabenzol-koordinierte Nickelatom weiterhin in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, wohingegen das Pentaphenylborol-koordinierte Nickelatom nun in einer formalen Oxidationsstufe von +II vorliegt. Dies lässt sich damit erklären, dass das zunächst neutrale Pentaphenylborol durch die Koordination formal zum dianionischen  $6\pi\text{-}[\text{PPB}]^{2-}$ -Liganden reduziert wird, während das Nickelzentrum oxidiert wird.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **120** lässt sich aufgrund starker Verbreiterung weder für die Diborabenzol-, noch für die Pentaphenylboroleinheit eine entsprechende Resonanz detektieren. Dagegen wird die charakteristische Resonanz der Diborabenzol-Arylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 5.36$  ppm beobachtet, welche geringfügig hochfeldverschoben ist verglichen mit dem *pogo-stick*-Komplex **115** ( $\delta_{\text{H}} = 5.68$  ppm).

Das IR-Spektrum des Komplexes **120** im Festkörper zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1789$   $\text{cm}^{-1}$  für die CO-Streckschwingung, die in einem typischen Bereich für metallverbrückende Carbonylliganden liegt (Abbildung 106, Anhang).<sup>[158]</sup> Die niedrige Wellenzahl lässt damit auf eine deutlich verringerte Bindungsordnung in den symmetrisch verbrückenden Carbonylliganden schließen.

Zur weiteren Charakterisierung des Komplexes **120** wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei der Komplex eine braunrote Farbe in Lösung aufweist (Abbildung 88, Anhang). Die Messung zeigt ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 408$  nm sowie eine schulterartige Bande bei  $\lambda_2 = 327$  nm. Zudem finden sich im längerwelligen Bereich weitere intensive Absorptionsbanden bei  $\lambda_3 = 519$  nm und  $\lambda_4 = 676$  nm, wobei letztere noch eine Schulter bei  $\lambda_5 = 813$  nm aufweist.

Die Festkörperstruktur des Komplexes **120** ließ sich über eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aufklären, die durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten wurden (Abbildung 36).



**Abbildung 36.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **120**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.314(5), C21–B1 1.580(6), B1–C1 1.526(6), C1–C2 1.433(6), C2–B2 1.509(6), B2–C3 1.518(6), C3–C4 1.408(6), C4–B1 1.515(6), B2–C22 1.587(6), C22–N2 1.304(5), Ni1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.64, Ni2–Centroid<sub>PPB</sub> ca. 1.74, Ni1–B1 2.309(5), Ni1–B2 2.294(4), Ni1–Ni2 2.4259(8), Ni1–C5 1.889(4), Ni1–C6 1.995(4), Ni2–C5 1.868(4), Ni2–C6 1.808(4), C5–O1 1.178(5), C6–O2 1.174(5), B3–C7 1.559(6), C7–C8 1.430(5), C8–C9 1.474(6), C9–C10 1.424(6), C10–B3 1.554(6), N1–C21–B1–C1 21.1(6), N2–C22–B2–C2 78.3(5), B1–C1–C2–B2 3.6(5), B2–C3–C4–B1 2.0(5).

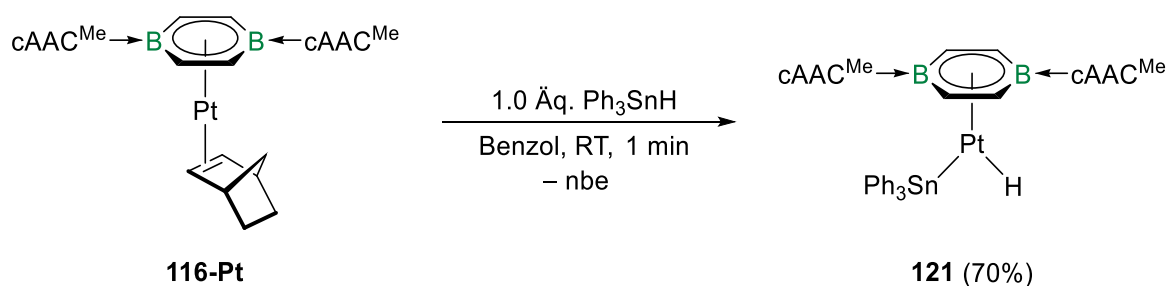
Die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des homobimetallischen gemischtvalenten Komplexes **120**, in dem der Diborabenzolligand in einer  $\eta^6$ -Koordination und der Pentaphenylborolligand in einer  $\eta^5$ -Koordination vorliegt. Beide  $\pi$ -gebundenen Boracyclen sind um einen Winkel von ca.  $7.9^\circ$  gegeneinander verkippt. Der Diborabenzolligand weicht zudem etwas von einer idealen Planarität ab, was sich an endocyclischen B–C–B-Torsionswinkel von  $2.0(5)^\circ$  und  $3.6(5)^\circ$  zeigt. Einer der  $cAAC^{Me}$ -Liganden ist etwas aus der Diborabenzolebene herausgedreht (N1–C21–B1–C1  $21.1(6)^\circ$ ), während der andere fast orthogonal dazu steht (N2–C22–B2–C2  $78.3(5)^\circ$ ). Der Ni1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand beträgt ca. 1.64 Å und ist damit um etwa 0.05 Å länger als der entsprechende Abstand im *pogo-stick*-Komplex **115** (1.59 Å). Die endocyclischen B–C-Bindungen liegen in einem breiteren Bereich von 1.509(6)–1.526(6) Å und sind insgesamt kürzer als die analogen Bindungen im *pogo-stick*-Komplex **115** (1.529(3)–1.538(3) Å). Des Weiteren sind die endocyclischen C–C-Bindungen innerhalb der Diborabenzoleinheit mit 1.408(6) Å und 1.433(6) Å stark unterschiedlich. Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungslängen

(1.580(6) Å und 1.587(6) Å) sind im Rahmen der Messungengenauigkeit unverändert verglichen mit dem *pogo-stick*-Komplex **115**, dagegen sind die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.304(5) Å und 1.314(5) Å) innerhalb des Pyrrolidinliganden etwas verkürzt (**115**: 1.327(2) Å). Während einer der Carbonylliganden symmetrisch verbrückend vorliegt (Ni1–C5 1.889(4) Å, Ni2–C5 1.868(4) Å), koordiniert der andere leicht unsymmetrisch zwischen den Nickelzentren (Ni1–C6 1.995(4) Å, Ni2–C6 1.808(4) Å). Der Ni–Ni-Abstand liegt mit 2.4259(8) Å innerhalb der Summe der Kovalenzradien (2.20–2.48 Å),<sup>[187-189]</sup> was auf eine Wechselwirkung der Metallzentren hindeutet und die Lewis-Schreibweise als MOLP-Komplex unterstützt. Der Ni–Ni-Abstand ist insgesamt etwas größer im Vergleich zu einer klassischen Ni–Ni-Einfachbindung, wie sie beispielsweise für den literaturbekannten dimeren Nickel(I)-Komplex [CpNi(μ-CO)]<sub>2</sub> gefunden wird (2.3627(9) Å).<sup>[193]</sup> Der Ni2–Centroid<sub>PPB</sub>-Abstand ist mit ca. 1.74 Å vergleichbar mit dem des literaturbekannten Borol-Nickelkomplexes [{η<sup>5</sup>-(1-NiPr<sub>2</sub>-2,5-Ph<sub>2</sub>-BC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)}Ni(cod)] (ca. 1.77 Å).<sup>[194]</sup> Die C7–C8- und C9–C10-Bindungen innerhalb der Boroleinheit sind mit 1.430(5) Å und 1.424(6) Å unverändert im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in freiem Pentaphenylborol (1.426(2) Å und 1.428(2) Å).<sup>[195]</sup> Ähnlich unverändert ist auch die C8–C9-Bindungslänge, welche einen Wert von 1.474(6) Å aufweist (PPB: 1.470(2) Å).<sup>[195]</sup> Lediglich die B–C-Bindungen innerhalb der Boroleinheit sind mit 1.554(6) Å und 1.559(6) Å etwas verlängert verglichen mit dem freien Pentaphenylborol (1.526(2) Å und 1.539(2) Å).<sup>[195]</sup>

#### 2.4.4 Weitere Reaktivität des Diborabenzol-Platinkomplexes

Auch für den Platinkomplex **116-Pt** standen weitere Reaktivitätsuntersuchungen im Fokus, da dieser aufgrund der hohen Elektronendichte am Metallzentrum eine hohe Reaktivität annehmen lässt. Zum einen sollte der labile Norbornenligand durch Ligandenaustauschreaktionen adressiert werden, zum anderen wurde zum Ziel gesetzt, die für Gruppe-10-Komplexe typischen oxidativen Additionsreaktionen zu untersuchen. Bei einer versuchten Ligandenaustauschreaktion mit 1,2-Bis(*tert*-butyl)iminoboran ( $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ ) kam es zu keiner Reaktion. Die Umsetzung mit anderen ungesättigten Mehrfachbindungen (Acetylen, Tolan) oder stärkeren Lewis-Basen (CO,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{Ad-C}\equiv\text{P}$ ,  $\text{I}i\text{Pr}^{\text{Me}}$ ; Ad = 1-Adamantyl) führte lediglich zur Zersetzung des Komplexes **116-Pt** in Diborabenzol **I** und metallisches Platin. Die versuchten oxidativen Additionen mit Verbindungen wie Brombenzol oder 1-Bromdurol führten ebenfalls zu keiner Reaktion. Alle weiteren polaren und unpolaren Substrate ( $\text{H}_2$ , HBCat, BrBCat,  $\text{B}_2\text{Cat}_2$ ,  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Dur}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{GeH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnN}_3$ ,  $\text{Sn}_2\text{Me}_6$ ,  $\text{Ph}_2\text{PH}$ ,  $\text{PhOH}$ ) resultierten in einer Zersetzung des Platinkomplexes **116-Pt** in Diborabenzol **I** und metallisches Platin.

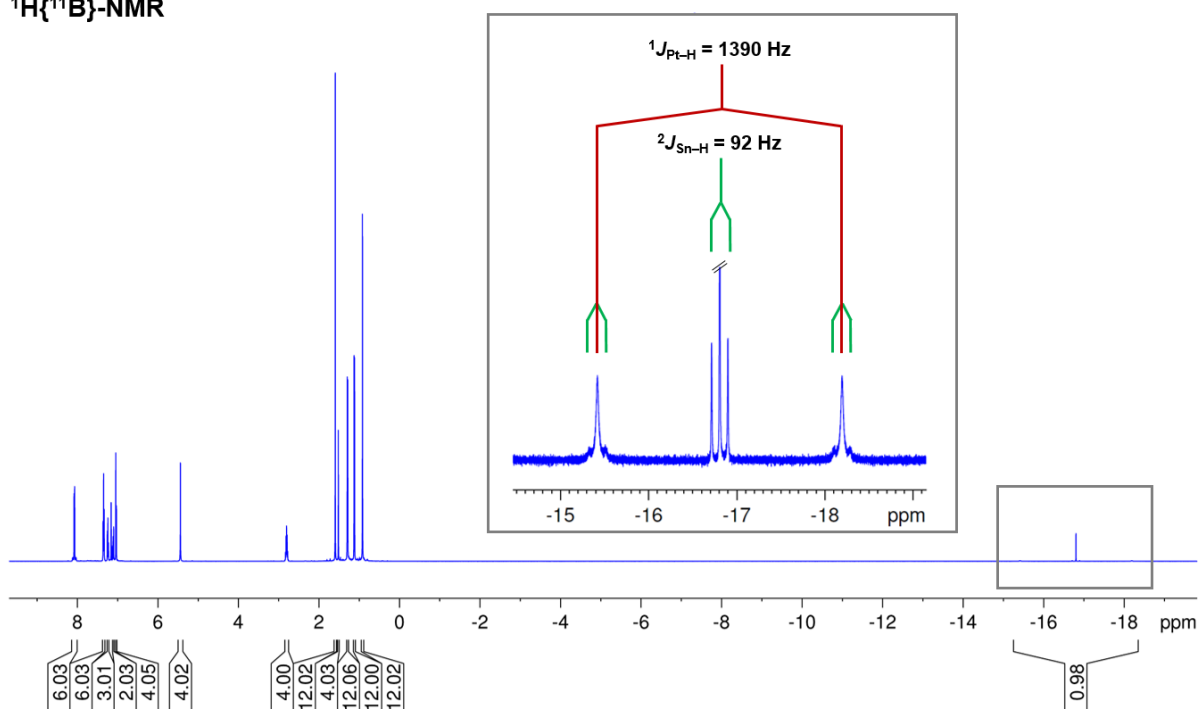
Einzig die Umsetzung des Platinkomplexes **116-Pt** mit einer äquimolaren Menge an Triphenylzinnhydrid ( $\text{Ph}_3\text{SnH}$ ) in Benzol bei Raumtemperatur führte bereits nach kurzer Zeit zur selektiven Bildung des Platin(+II)-Hydridokomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\text{H})(\text{SnPh}_3)]$  (**121**) über eine oxidative Addition (Schema 37). Während der Reaktion wurde ein Farbumschlag nach dunkelgrün beobachtet und das Produkt wurde nach Aufarbeitung als dunkelgrüner Feststoff in einer guten Ausbeute von 70% isoliert.



**Schema 37.** Oxidative Addition von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  an  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})]$  (**116-Pt**) unter Bildung des Platin(+II)-Hydridokomplexes  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\text{H})(\text{SnPh}_3)]$  (**121**).

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Hydridokomplexes **121** zeigt eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 10.0$  ppm, die nahezu unverändert ist im Vergleich zum Ausgangskomplex **116-Pt** ( $\delta_{11\text{B}} = 9.6$  ppm). Ein ähnlicher Trend wird auch für die Resonanz der Arylprotonen der zentralen Diborabenzoleinheit gefunden, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta_{1\text{H}} = 5.91$  ppm beobachtet werden (**116-Pt**:  $\delta_{1\text{H}} = 5.59$  ppm). Aufgrund

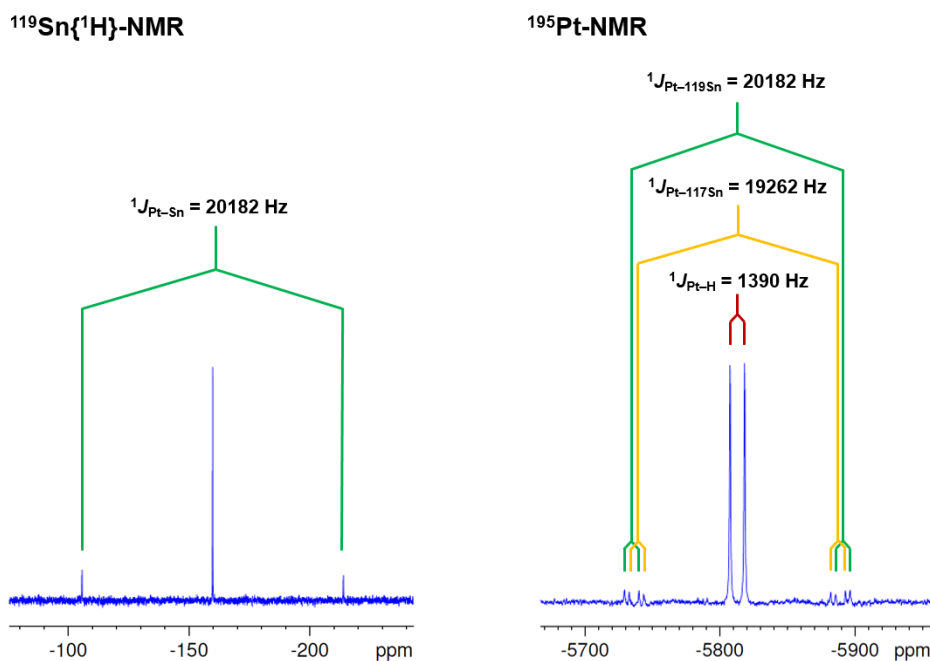
der hydridischen Natur des Platin-gebundenen Wasserstoffatoms, wird dieses sehr weit im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = -16.81$  ppm detektiert, wobei die Resonanz eine komplexe Aufspaltung aufweist (Abbildung 37). Zum einen findet eine anteilige Kopplung des Wasserstoffatoms zum NMR-aktiven  $^{195}\text{Pt}$ -Isotop ( $I = 1/2$ , rel. Häufigkeit: 33.83%) des benachbarten Platinatoms statt, was in Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1390$  Hz resultiert.<sup>[116-117]</sup> Zusätzlich dazu interagiert der Kernspin des Wasserstoffatoms über das Platinatom hinweg mit den NMR-aktiven  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Isotopen, die beide ebenfalls einen Kernspin von  $I = 1/2$  besitzen (relative Häufigkeiten:  $^{117}\text{Sn}$  7.68%,  $^{119}\text{Sn}$  8.59%).<sup>[116-117]</sup> Beide Isotope weisen ein ähnliches, aber dennoch unterschiedliches gyromagnetisches Verhältnis auf, trotzdem lässt sich aufgrund von Überlappung nur eine Gesamtkopplung von  $^2J_{\text{Sn-H}} = 92.4$  Hz des Hydrids zu beiden Isotopen beobachten. Dies führt zu weiteren Sn-Satelliten sowohl am zentralen Hauptsignal als auch an den Pt-Satelliten.

 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR


**Abbildung 37.**  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **121** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit Nahansicht der Pt-H-Resonanz.

Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **121** zeigt eine Resonanz bei  $\delta_{^{119}\text{Sn}} = -159.8$  ppm für den Triphenylstannylsubstituenten (Abbildung 38). Durch das benachbarte Platinatom kommt es hier ebenfalls zur Erscheinung von Satelliten mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Pt-}^{119}\text{Sn}} = 20182$  Hz. Des Weiteren wurde ein  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **121** aufgenommen (Abbildung 38), welches eine Resonanz bei  $\delta_{^{195}\text{Pt}} = -5813$  ppm zeigt, die ca. 1200 ppm hochfeldverschoben ist verglichen zum Norbornenkomplex **116-Pt** ( $\delta_{^{195}\text{Pt}} = -4609$  ppm). In Einklang mit den zuvor diskutierten

Spektren, kann hier ebenfalls die Kopplung zum benachbarten Hydrid beobachten werden ( $^1J_{\text{Pt-H}} = 1390$  Hz). Zusätzlich lassen sich mehrere Paare an Zinnsatelliten erkennen, die auf Kopplungen mit den  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Isotopen zurückzuführen sind. Das Verhältnis der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{Pt-}^{117}\text{Sn}} = 19262$  Hz und  $^1J_{\text{Pt-}^{119}\text{Sn}} = 20182$  Hz entspricht erwartungsgemäß dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse der  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Isotope ( $^1J_{\text{Pt-}^{117}\text{Sn}}/^1J_{\text{Pt-}^{119}\text{Sn}} \approx 0.954$ ,  $\gamma_{^{117}\text{Sn}}/\gamma_{^{119}\text{Sn}} \approx 0.955$ ).

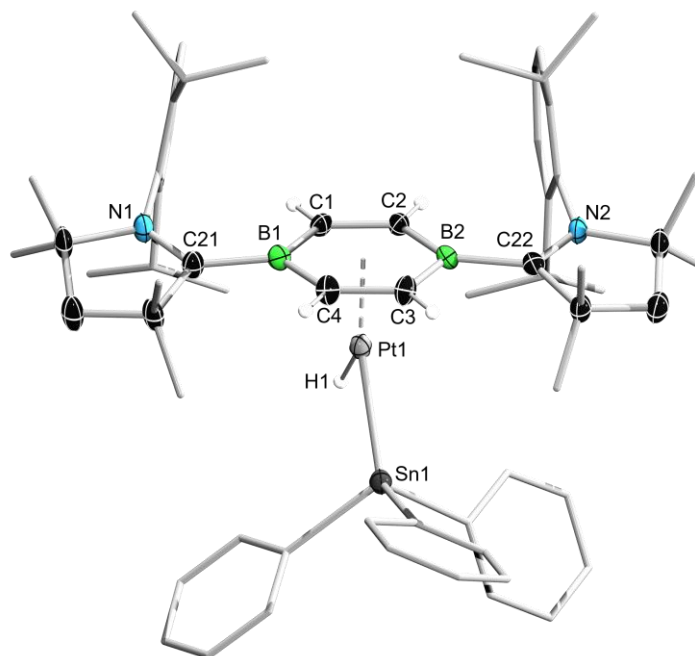


**Abbildung 38.**  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **121** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Zur weiteren Charakterisierung wurde außerdem ein IR-Spektrum von **121** im Festkörper gemessen, welches eine charakteristische Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 2152$   $\text{cm}^{-1}$  aufweist, die der Pt–H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann (Abbildung 107, Anhang). Diese Wellenzahl ist etwas höher im Vergleich zu literaturbekannten Komplexen der Form *cis*- $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SnPh}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Cy}, \text{Ph}$ ), für die Werte im Bereich von  $\tilde{\nu} = 2033$ – $2040$   $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden,<sup>[196-197]</sup> was auf eine stärkere Pt–H-Interaktion in Komplex **121** hindeutet.

Aufgrund der Farbigkeit des Komplexes **121**, wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 89, Anhang). In Übereinstimmung mit der dunkelgrünen Farbe der Verbindung in Lösung zeigt sich eine Hauptabsorptionsbande bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 719$  nm, wobei eine Schulter bei  $\lambda_2 = 660$  nm erkennbar ist. Das Absorptionsmaximum ist damit deutlich hypsochrom verschoben verglichen mit dem Platinkomplex **116-Pt** ( $\lambda_{\text{max}} = 904$  nm). Zusätzlich werden noch weitere Absorptionsbanden geringerer Intensität bei  $\lambda_3 = 312$  nm,  $\lambda_4 = 364$  nm und  $\lambda_5 = 507$  nm beobachtet.

Geeignete Einkristalle von **121** für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 39).



**Abbildung 39.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **121**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf DBB-H und Pt-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.325(5), C21–B1 1.575(6), B1–C1 1.536(6), C1–C2 1.420(5), C2–B2 1.529(6), B2–C3 1.531(6), C3–C4 1.414(5), C4–B1 1.528(6), B2–C22 1.580(6), C22–N2 1.331(5), Pt1–Centroid<sub>DBB</sub> ca. 1.82, Pt1–B1 2.383(4), Pt1–B2 2.386(4), Pt1–Sn1 2.5209(3), N1–C21–B1–C1 19.2(7), N2–C22–B2–C2 14.6(7), B1–C1–C2–B2 0.8(6), B2–C3–C4–B1 1.3(7).

Die Festkörperstruktur verifiziert die Bildung des Platin(+II)-Hydridokomplexes **121**. Der Diborabenzolligand liegt in einem  $\eta^6$ -Koordinationsmodus vor und ist mit endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von  $0.8(6)^\circ$  und  $1.3(7)^\circ$  quasi planar. Die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden nehmen eine *syn*-Konformation ein und sind etwas aus der Diborabenzolebene herausgedreht, was sich an N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C2-Torsionswinkeln von  $19.2(7)^\circ$  und  $14.6(7)^\circ$  zeigt. Sowohl die endocyclischen B–C-Bindungen ( $1.528(6)$ – $1.536(6)$  Å) als auch die endocyclischen C–C-Bindungen ( $1.414(5)$  Å und  $1.420(5)$  Å) sind im Rahmen der Messungenauigkeit fast unverändert im Vergleich zum Norbornen-Platinkomplex **116-Pt**. Dies gilt ebenfalls für die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen ( $1.575(6)$  Å und  $1.580(6)$  Å) und die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen ( $1.325(5)$  Å und  $1.331(5)$  Å). Der Pt1–Centroid<sub>DBB</sub>-Abstand ist mit ca.  $1.82$  Å etwas verkürzt im Vergleich zu **116-Pt** (ca.  $1.87$  Å), was für eine Oxidation von Pt(0) zu Pt(+II) zu erwarten ist. Außerdem ist die Pt–Sn-Bindungslänge mit  $2.5209(3)$  Å deutlich kürzer als beispielsweise die analoge Bindung im literaturbekannten Komplex



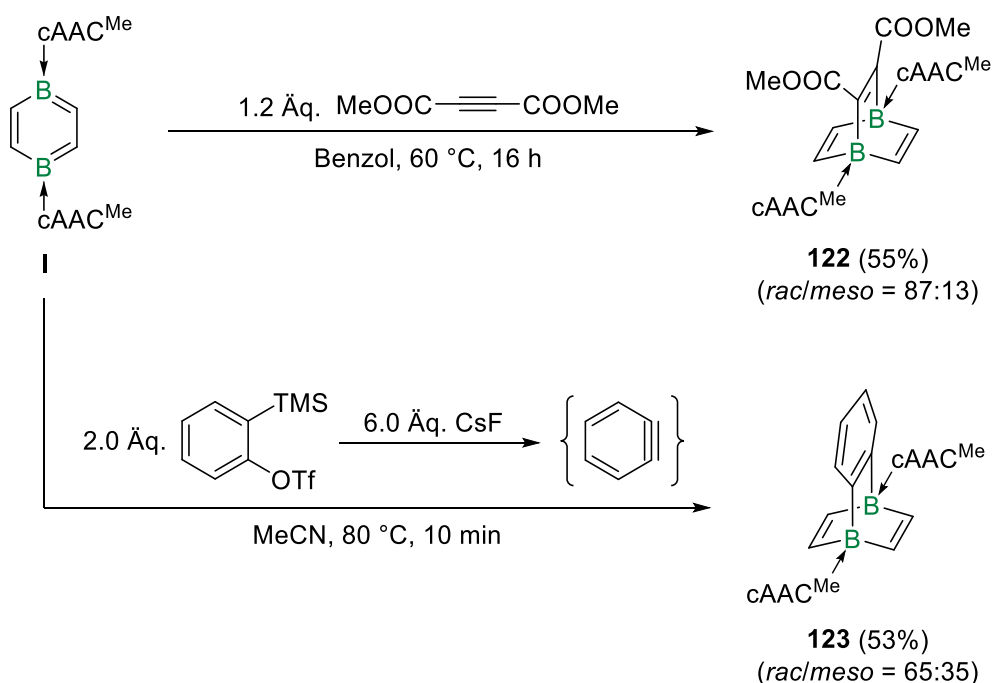
*cis*-[(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(H)(SnPh<sub>3</sub>)] (2.564(1) Å), was auf eine stärkere Pt–Sn-Interaktion hindeutet. Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit den hohen  $J_{\text{Pt-117/119Sn}}$ -Kopplungskonstanten, die über die Auswertung des <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektrums erhalten wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese neuer Gruppe-10-Komplexe durch Umsetzung des Diborabenzols **I** mit geeigneten Vorstufen ermöglicht wurde. Alle so erhaltenen Komplexe besitzen besonders elektronenreiche Metallzentren und sind damit ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese von MOLP-Komplexen, wie durch Umsetzung mit [Fe(CO)<sub>5</sub>] aufgezeigt wurde. Für den Nickelkomplex **115** ließ sich zudem eine Reihe weiterer, Metall-zentrierter Reaktivitäten feststellen. Hierbei gelang neben der oxidativen Methylierung des Komplexes mit Methyltriflat auch die Synthese eines weiteren heterobimetallischen MOLP-Komplexes bei der versuchten Boryltransferreaktion mit [(OC)<sub>5</sub>Cr{BN(TMS)<sub>2</sub>}]. Dagegen führte die Reaktion mit Pentaphenylborol zur Bildung eines strukturell interessanten homobimetallischen und gemischtvalenten Nickelkomplexes. Zuletzt wurde für den Platinkomplex **116-Pt** eine oxidative Addition am elektronenreichen Metallzentrum durch die Reaktion mit Ph<sub>3</sub>SnH demonstriert.

## 2.5 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des Diborabenzols I

Aufgrund der zu Benzol isoelektronischen Struktur des Diborabenzols **I** sollte die Verbindung hinsichtlich Reaktionen untersucht werden, die typisch für Vertreter aus der Verbindungsklasse der Aromaten sind. Darunter fallen unter anderem Reaktionen aus der Klasse der Cycloadditionen. Wie einleitend erwähnt, wurde durch die Gruppe um PIERS bereits gezeigt, dass Lewis-Basen-stabilisierte Borabenzole Diels-Alder-Reaktionen mit ungesättigten Substraten unter der Bildung von bicyclischen 1-Borabarrelenen eingehen können (Schema 4, *vide supra*).<sup>[43]</sup> In Analogie dazu sollte auch Diborabenzol **I** mit den entsprechenden Substraten zur Reaktion gebracht werden.

So führte die Umsetzung von Diborabenzol **I** mit 1.2 Äquivalenten Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) nach 16 Stunden bei 60 °C zu einem Farbumschlag nach beige (Schema 38, oben). Dabei wurde das zweifach cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierte 1,4-Diborabarrelen **122** über eine [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition erhalten, welches nach Aufarbeitung als beiger Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 55% isoliert wurde.



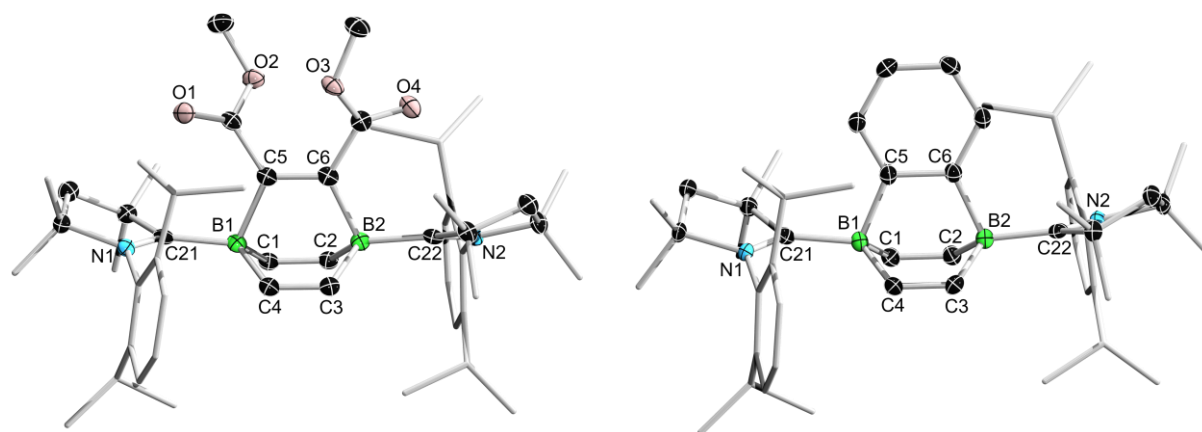
**Schema 38.** [4+2]-Cycloaddition des Diborabenzols **I** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum 1,4-Diborabarrelen **122** (oben) sowie [4+2]-Cycloaddition mit dem *in situ* generierten Stamm-Arin zum 1,4-Diborabenzobarrelen **123** (unten).

Für das Produkt **122** lässt sich im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei  $\delta_{11\text{B}} = -10.6$  ppm detektieren, welches um ca. 35 ppm hochfeldverschoben ist im Vergleich zur Resonanz des Diborabenzols **I** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm).<sup>[69]</sup> Ein analoger Trend wurde ebenfalls von PIERS *et al.* für das Cycloadditionsprodukt des PMe<sub>3</sub>-stabilisierten Borabenzols mit DMAD

beobachtet ( $\Delta\delta_{11\text{B}} = \text{ca. } 37 \text{ ppm}$ ).<sup>[43]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum belegt zudem die Präsenz von zwei Isomeren im Verhältnis von 87:13, welche als *rac*- beziehungsweise *meso*-**122** identifiziert werden können. Das Auftreten dieser Isomere lässt sich auf eine gehinderte Rotation der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden um die  $\text{B-C}_{\text{Carben}}$ -Achsen zurückführen, welche damit zu Elementen axialer Chiralität werden. Bei dieser speziellen Form der Rotamere handelt es sich um sogenannte Atropisomere. So zeigen beim *rac*-Isomer beide Dipp-Substituenten am  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden in entgegengesetzte Richtung, wodurch ein racemisches Gemisch zweier Enantiomere erhalten wird. Das Diastereomer dazu ist das *meso*-Isomer, bei welchem die Dipp-Substituenten in dieselbe Richtung zeigen, wodurch das Molekül eine intramolekulare Spiegelebene besitzt.

Im weiteren Verlauf sollte das Diborabenzol **I** auch mit dem *in situ* generierten Stamm-Arin zur Reaktion gebracht werden. Hierfür wurde ein geeignetes Syntheseprotokoll gewählt, bei dem das Arin ausgehend von 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat und einem Überschuss Caesiumfluorid in Acetonitril bei erhöhten Temperaturen *in situ* erzeugt wurde (Schema 38, unten). Die Reaktion wurde in direkter Anwesenheit des Diborabenzols **I** durchgeführt, um das hochreaktive und instabile Arin umgehend abzufangen. Unter den so gewählten Bedingungen kam es bereits nach zehn Minuten bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einem Farbumschlag nach hellgelb. Nach der Aufarbeitung wurde das angestrebte 1,4-Diborabenzobarrelen **123** in Form eines beigen Feststoffes in einer mittleren Ausbeute von 53% isoliert. Das Produkt zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine scharfe Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = -10.2 \text{ ppm}$ , die sehr ähnlich ist zu der Verschiebung des Diborabarrelens **122** ( $\delta_{11\text{B}} = -10.6 \text{ ppm}$ ). Auch für **123** belegt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen der *rac*- und *meso*-Atropisomere in einem Verhältnis von 65:35.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **122** beziehungsweise **123** bei Raumtemperatur wurden geeignete Einkristalle des jeweiligen *rac*-Isomers für röntgendiffraktometrische Untersuchungen erhalten (Abbildung 40).



**Abbildung 40.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **122** (links) und **123** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **122**: N1–C21 1.311(2), C21–B1 1.627(2), B1–C1 1.639(2), C1–C2 1.334(2), C2–B2 1.651(2), B2–C3 1.632(2), C3–C4 1.334(2), C4–B1 1.633(2), B1–C5 1.665(2), C5–C6 1.355(2), C6–B2 1.663(2), B2–C22 1.629(2), C22–N2 1.311(2), N1–C21–B1–C5 98.38(18), N2–C22–B2–C6 108.70(17),  $\Sigma_{\text{endo}}(\text{B1})$  309.96(21),  $\Sigma_{\text{endo}}(\text{B2})$  309.94(22); für **123**: N1–C21 1.315(3), C21–B1 1.616(3), B1–C1 1.633(4), C1–C2 1.341(3), C2–B2 1.633(4), B2–C3 1.636(4), C3–C4 1.342(3), C4–B1 1.636(4), B1–C5 1.661(4), C5–C6 1.424(3), C6–B2 1.654(4), B2–C22 1.630(3), C22–N2 1.313(3), N1–C21–B1–C5 98.2(3), N2–C22–B2–C6 101.2(3),  $\Sigma_{\text{endo}}(\text{B1})$  311.35(33),  $\Sigma_{\text{endo}}(\text{B2})$  311.71(33).

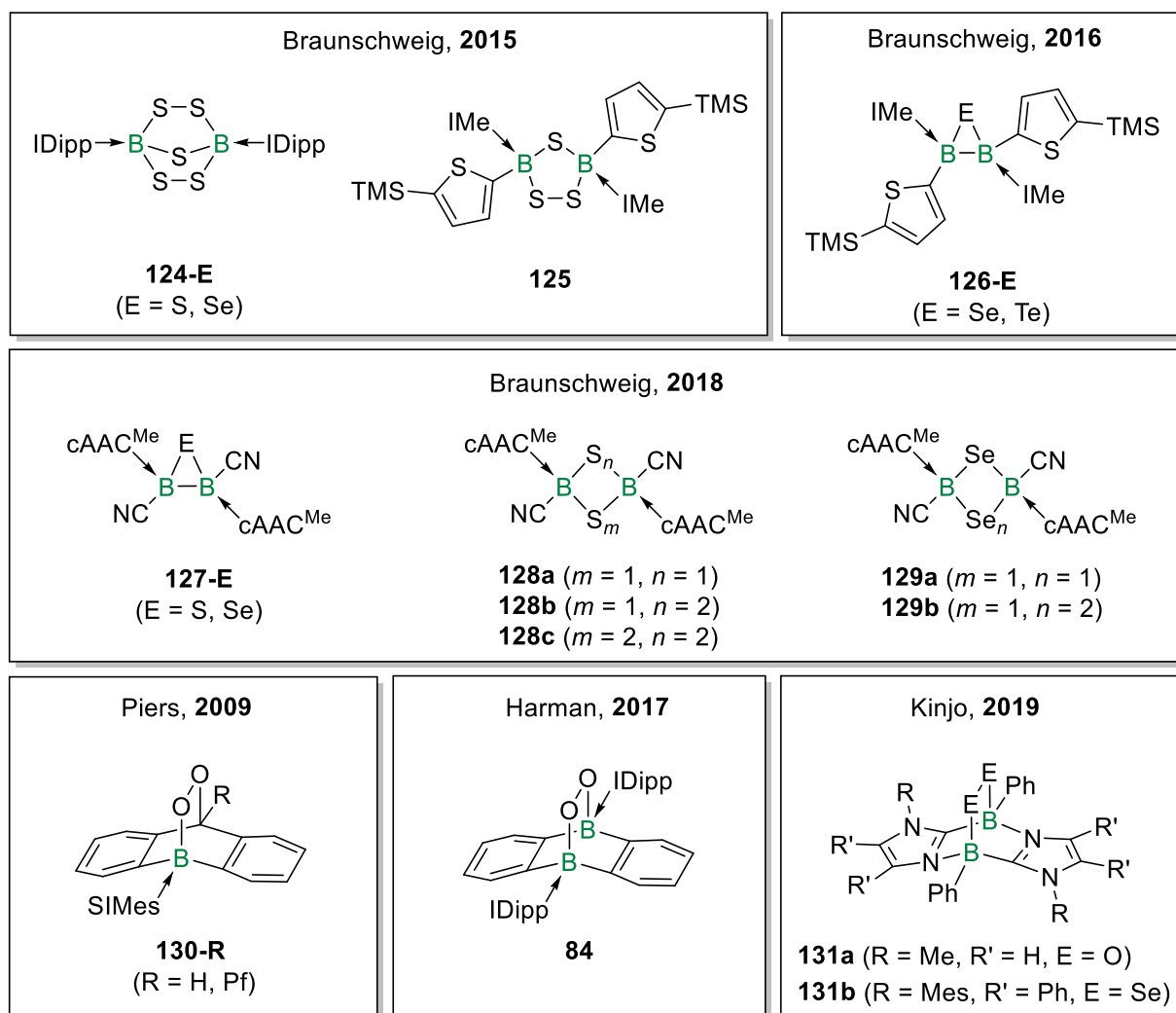
Die Festkörperstrukturen bestätigen die Bildung der bicyclischen Diborabarrelene **122** und **123**. In beiden Strukturen nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *anti*-Konformation ein und stehen nahezu senkrecht zur neu gebildeten Brücke zwischen den Boratomen, was sich an N1–C21–B1–C5/N2–C22–B2–C6-Torsionswinkeln von 98.38(18)° und 108.70(17)° für **122** beziehungsweise 98.2(3)° und 101.2(3)° für **123** zeigt. Die endobicyclischen B–C-Bindungen von **122** (1.632(2)–1.663(2) Å) und **123** (1.633(4)–1.661(4) Å) liegen im Bereich von B–C-Einfachbindungen.<sup>[152]</sup> Im Falle von **122** sind alle endobicyclischen C–C-Bindungen (1.334(2)–1.355(2) Å) als klare C–C-Doppelbindungen zu klassifizieren. Das gilt ebenfalls für die C1–C2- und C3–C4-Bindungen in **123**, die Längen von 1.341(3) Å und 1.342(3) Å aufweisen. Die C5–C6-Bindung hingegen liegt mit 1.424(3) Å im Bereich einer klassischen, aromatischen C–C-Mehrfachbindung, da diese Bindung Teil der verbrückenden Phenyleneinheit ist. Des Weiteren sind die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in **122** (1.627(2) Å und 1.629(2) Å) und **123** (1.616(3) Å und 1.630(3) Å) signifikant verlängert im Vergleich zu Diborabenzol **I** (1.554(3) Å bis 1.563(3) Å) und liegen damit im Bereich von B–C-Einfachbindungen, da hier eine reine  $\sigma$ -Donation des cAAC<sup>Me</sup>-Liganden auf das Boratom ohne  $\pi$ -Rückbindung vorliegt.<sup>[69]</sup> Dadurch kommt es zu einem Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen, der durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome ausgeglichen wird. Die entsprechenden N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in den Pyrrolidineinheiten

betragen 1.311(2) Å für **122** beziehungsweise 1.313(3) Å und 1.315(3) Å für **123** und liegen somit im Bereich von N–C-Doppelbindungen.<sup>[152]</sup> Die Boratome in den Diborabarrelenen **122** und **123** sind durch die käfigartige, rigide [2.2.2]-Struktur aus der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie, wie sie für Lewis-Basen-freie Verbindungen ideal wäre, in eine pyramidale Anordnung gezwungen wodurch die Lewis-Acidität an den Bor-Brückenkopfatenen deutlich erhöht wird. Dadurch lassen sich die Verbindungen als Addukte formaler Lewis-Supersäuren einordnen.<sup>[44]</sup> Die Borzentren werden durch die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden stabilisiert und sind tetraedrisch koordiniert, was durch die endocyclischen Winkelsummen  $\Sigma_{\text{endo}}$  um die Boratome von 309.96(21)° (B1) und 309.94(22)° (B2) für **122** beziehungsweise 311.35(33)° (B1) und 311.71(33)° (B2) für **123** veranschaulicht wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Diborabenzol **I** als elektronenreicher Aromat [4+2]-Cycloadditionsreaktionen eingehen kann und die endocyclische [B=C–C=B]-Einheit die Rolle des Diens einnimmt. Die eigesetzten Dienophile müssen für eine erfolgreiche Umsetzung elektronenarm oder besonders reaktiv sein wie anhand der Reaktionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester oder dem Stamm-Arin gezeigt wurde. Analoge Versuche mit anderen Alkinen wie Acetylen, Phenylacetylen, Tolan, Hex-3-in, 1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen oder 1,2-Bis(piperidyl)acetylen führten selbst unter erhöhten Temperaturen oder langen Reaktionszeiten zu keiner Umsetzung. Ähnliche Beobachtungen ließen sich auch für 1,2-Bis(*tert*-butyl)iminoboran als polares und ungesättigtes Substrat machen.

## 2.6 Reaktivität der Diboraarene I und II<sup>Me</sup> gegenüber Chalcogenen

In den letzten zwei Jahrzehnten konnten weitreichende Fortschritte in der niedervalenten Hauptgruppenchemie bei der Aktivierung starker Element–Element-Bindungen erzielt werden. Hierbei wurde gezeigt, dass sich zweifach Bor-substituierte Analoga von Alkenen, Alkinen und (hetero)aromatischen Verbindungen als besonders geeignet für die Aktivierung von kleinen Molekülen (z.B. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) herausstellen.<sup>[91,94,198]</sup> Dies kann unter anderem auf die kooperative Interaktion der beiden Bor-lokaliserten, vakanten p-Orbitale zurückgeführt werden. Die Reduktion elementarer Chalcogene durch niedervalente Borverbindungen ist dabei von besonderem Interesse, da hier eine atomeffiziente Synthese von sonst unzugänglichen, auch polycyclischen Bor-Chalcogen-Heterocyclen in variabler Größe ermöglicht wird. In Abbildung 41 findet sich ein Überblick über literaturbekannte Beispiele für die Aktivierung von Chalcogenen durch niedervalente Borverbindungen.

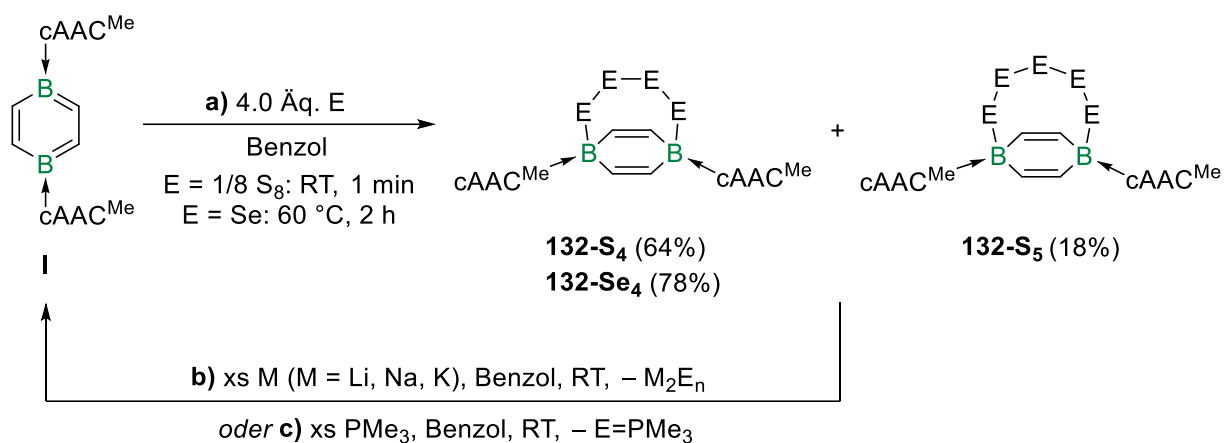


**Abbildung 41.** Beispiele für die Aktivierung von elementaren Chalcogenen durch niedervalente acyclische und cyclische Borverbindungen (IME = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden, SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolidin-2-yliden, Pf = 1,2,3,4,5-Pentafluorphenyl).

So zeigte die Gruppe um BRAUNSCHWEIG bereits in den Jahren 2015 und 2016, dass durch die Umsetzung von zweifach IDipp-stabilisierten Diborinen und IMe-stabilisierten (IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) Diborenen mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur beispielsweise bicyclische Polychalcogensysteme (**124-E**), 1,2,4,3,5-Trisulfadiborolane (**125**), Diboraselenirane (**126-Se**) oder auch Diboratellurirane (**126-Te**) erhalten werden (Abbildung 41, oben).<sup>[199-200]</sup> Bei der Verwendung eines zweifach cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierten Dicyanodiborens hingegen lässt sich durch exakte Wahl der Reaktionsstöchiometrie ein selektiver Zugang zu drei- bis sechsgliedrigen Diborachalcogen-Heterocyclen (**127-E**, **128a-c**, **129a-b**) realisieren (Abbildung 41, mittig).<sup>[201]</sup> Sind ein oder beide Boratome jedoch Teil eines sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus, werden durch Umsetzung mit den Elementen der sechsten Hauptgruppe bicyclische Chalcogen-verbrückte Verbindungen erhalten. Die Gruppe um PIERS berichtete bereits 2009 über die Bildung der Endoperoxide **130-R** (R = H, Pf; Pf = 1,2,3,4,5-Pentafluorphenyl) durch Reaktion von SIMes-stabilisierten (SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden) 9-Boraanthracenen mit Sauerstoff in einer formalen [4+2]-Cycloaddition (Abbildung 41, unten).<sup>[202]</sup> Fast ein Jahrzehnt später gelang es dann HARMAN *et al.* ausgehend von dem zweifach IDipp-stabilisierten 9,10-Diboraanthracen durch analoge Reaktion mit Sauerstoff unter milden Bedingungen, den endoperoxoverbrückten Bicyclus **84** darzustellen (*vide supra*).<sup>[88]</sup> Kurz danach demonstrierte die Gruppe um KINJO, dass Vertreter der Klasse der 1,4,2,5-Diazaborinine ebenfalls Sauerstoff oder graues Selen aktivieren können, was zur Bildung der Verbindungen **131a-b** führte.<sup>[203-204]</sup> Auch wurden in der Literatur bereits einige Beispiele für die Aktivierung von E–E-Bindungen verschiedener Dichalcogenide durch niedervalente cyclische und acyclische Diborverbindungen aufgezeigt.<sup>[200-201,205]</sup>

2.6.1 Reaktivität des Diborabenzols **I** gegenüber Chalcogenen

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde demnach als Ziel gesetzt, die Reaktivität des Diborabenzols **I** und des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup> gegenüber verschiedenen Chalcogenen zu untersuchen, um einen Zugang zu neuartigen borhaltigen Heterocyclen zu erhalten. Daher wurde das Diborabenzol **I** zunächst mit einer Atmosphäre Sauerstoff umgesetzt, jedoch kam es hier lediglich zu einer sofortigen, unselektiven Zersetzung des Eduktes. Dagegen führte die Reaktion des Diborabenzols **I** mit einer Suspension aus Schwefel in Benzol bei Raumtemperatur zu einer instantanen Reaktion einhergehend mit einem Farbumschlag nach orangebraun. Hierbei kam es zur Bildung eines Gemischs aus den S<sub>4</sub>- und S<sub>5</sub>-verbrückten Verbindungen **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** in einem Verhältnis von 78:22 (Schema 39, a).



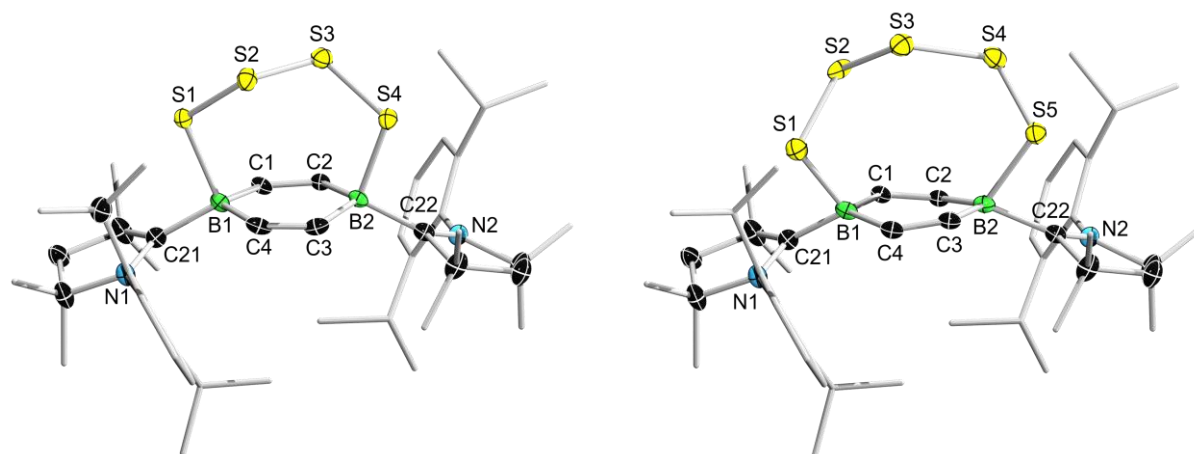
**Schema 39.** a) Umsetzung von Diborabenzol **I** mit Schwefel und grauem Selen zu **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** beziehungsweise **132-Se<sub>5</sub>**. b) Reduktive Chalcogen-Abspaltung durch Zugabe verschiedener Alkalimetalle M (M = Li, Na, K) unter Rückgewinnung des Eduktes **I**. c) Rückreaktion durch Umsetzung mit Trimethylphosphan unter Bildung des jeweiligen Trimethylphosphanchalcogenids und Regenerierung des Eduktes **I**.

Das Produktverhältnis erwies sich als unabhängig von der eingesetzten Menge an Schwefel und der Reaktionstemperatur. Dies lässt darauf schließen, dass die Aktivierungsenergie zur Bildung beider Produkte und die jeweiligen freien Gibbs-Energien sehr ähnlich sind, sodass selbst unter variablen Bedingungen ein reproduzierbares Produktverhältnis beobachtet wurde. Auch ein nachträgliches Erhitzen des Produktgemisches auf 80 °C über einen längeren Zeitraum führte zu keiner Ringkontraktion von **132-S<sub>5</sub>** zu **132-S<sub>4</sub>** unter Abspaltung von elementarem Schwefel. Bei der Aufarbeitung und Aufreinigung des Reaktionsgemisches zeigte sich zudem ein ähnliches Kristallisationsverhalten beider Produkte, sodass es zu einer Co-Kristallisation der Verbindungen kam und diese nicht weiter separiert werden konnten. Aus diesem Grund wurden beide Verbindungen nach Aufarbeitung gemeinsam als gelber kristalliner Feststoff isoliert und zusammen charakterisiert, wobei die Gesamtausbeute 82% betrug. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von



**132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** wird für die Protonen des zentralen 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien-Systems jeweils ein Singulett bei  $\delta_{\text{H}} = 6.38$  ppm beziehungsweise  $\delta_{\text{H}} = 6.03$  ppm beobachtet, was im Vergleich zum Edukt **I** ( $\delta_{\text{H}} = 7.31$  ppm) deutlich hochfeldverschoben ist und auf den Verlust der Aromatizität zurückzuführen ist.<sup>[69]</sup> Die Produkte **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** weisen zudem eine äußerst geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln auf und die Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise DCM führte zur Zersetzung der Verbindungen unter Freisetzung von elementarem Schwefel. Daher wurde die weitere Charakterisierung mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = *magic angle spinning*) vorgenommen. Das <sup>11</sup>B-RSHE/MAS-NMR-Spektrum (RSHE = Rotor-synchrones Hahn-Echo) des Produktgemisches aus **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** zeigt ein typisches Quadrupol-Spektrum zweiter Ordnung mit einer isotropen Resonanz bei  $\delta_{\text{11B}} = -7.2$  ppm ( $C_{\text{Q}} = 2.05$  MHz,  $\eta_{\text{Q}} = 0.709$ ). Es wird insgesamt nur eine Resonanz beobachtet, da es aufgrund ähnlicher Verschiebungen beider Verbindungen und des geringeren Anteils von **132-S<sub>5</sub>** zur Überlagerung im Spektrum kommt. Das UV/Vis-Spektrum des Gemisches aus **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur weist zudem ein lokales Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 391$  nm auf, was im Einklang mit der gelben Farbe in Lösung steht (Abbildung 90, Anhang).

Da das Produktgemisch aus **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** bereits während der Reaktion aus der Benzollösung kristallisierte, konnten die so gewonnen Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet und die Festkörperstruktur dadurch aufgeklärt werden (Abbildung 42).

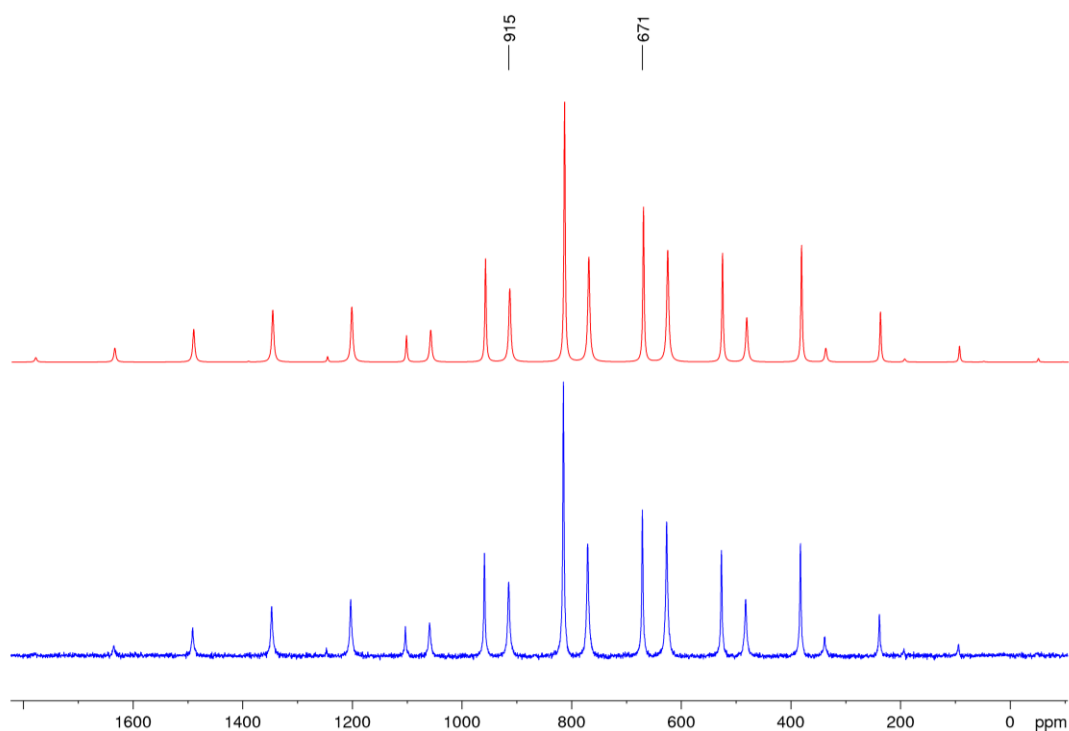


**Abbildung 42.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **132-S<sub>4</sub>** (links) und **132-S<sub>5</sub>** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund der vorliegenden Fehlordnung können keine Bindungsparameter diskutiert werden, jedoch kann die Konnektivität beider Strukturen zweifelsfrei belegt werden.

Beide Verbindungen **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** co-kristallisierten dabei in einem Verhältnis von 92:8, welches durch die anteilige Fehlordnung der jeweiligen Strukturen bestimmt wurde. Da die Strukturen im Festkörper überlagern, können keine Bindungsparameter diskutiert werden. Dennoch stellen die jeweiligen Strukturen Konnektivitätsbeweise für die S<sub>4</sub>- und S<sub>5</sub>-verbrückten Verbindungen **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** dar. In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele für Polysulfid-verbrückte Verbindungen, die durch Umsetzung (niedervalenter) p-Block-Verbindungen mit Schwefel erhalten wurden. So sind entsprechende Reaktionen für Trihydrogermane (S<sub>4</sub>),<sup>[206]</sup> Distannine (S<sub>5</sub>),<sup>[207]</sup> Bismuthradikale und Dibismuthane (S<sub>5</sub>),<sup>[208-209]</sup> biradikalische Dikohlenstoffdiphosphide (S<sub>4</sub>),<sup>[210]</sup> Organoantimon(III)sulfide (S<sub>5</sub>)<sup>[211]</sup> oder auch gespannte zweifach Basen-stabilisierte Diborane (S<sub>4</sub>) bekannt.<sup>[212]</sup> Verbindung **132-S<sub>4</sub>** stellt demnach erst das zweite Beispiel für eine S<sub>4</sub>-verbrückte Diborverbindung dar. Im Gegensatz dazu ist die S<sub>5</sub>-verbrückte Verbindung **132-S<sub>5</sub>** der erste isolierte und strukturell charakterisierte Vertreter dieser Art.

Für die Umsetzung von Diborabenzol **I** mit dem höheren Homolog Selen (grau) in Benzol war für eine erfolgreiche Reaktion eine höhere Reaktionstemperatur von 60 °C und eine längere Reaktionsdauer von zwei Stunden notwendig (Schema 39, *vide supra*). Hierbei wurde die Bildung eines orangen Feststoffes beobachtet, welcher sich als die Se<sub>4</sub>-verbrückte Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** herausstellte. Nach Aufarbeitung wurde diese als orangenes, mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von 78% isoliert. Die Notwendigkeit der höheren Reaktionstemperatur lässt sich darauf zurückführen, dass das verwendete graue Selen im Vergleich zum elementaren Schwefel durch seine kettenartige Struktur deutlich schlechter löslich und damit reaktionsträger ist. Ähnlich zu der zuvor beschriebenen Umsetzung mit Schwefel war auch hier keinerlei Abhängigkeit der Se-Kettenlänge im Produkt von den Reaktionsbedingungen oder der Menge an eingesetztem grauen Selen erkennbar. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Umsetzung des Diborabenzols **I** mit sowohl elementarem Tellur als auch mit Tri(*n*-butyl)phosphantellurid (Te=P*n*Bu<sub>3</sub>) als Tellur-Übertragungsreagenz<sup>[213]</sup> unter keinen Bedingungen zu einer Reaktion führte.

Die Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** zeigt eine im Vergleich zu **132-S<sub>4</sub>**/**132-S<sub>5</sub>** noch geringere Löslichkeit, sodass die Verbindung NMR-spektroskopisch nur im Festkörper charakterisiert werden konnte. Das <sup>11</sup>B-RSHE/MAS-NMR-Spektrum von **132-Se<sub>4</sub>** zeigt ein Quadrupol-Spektrum zweiter Ordnung mit einer isotropen Resonanz bei  $\delta_{11B} = -5.6$  ppm ( $C_Q = 2.37$ ,  $\eta_Q = 0.596$ ). Des Weiteren lässt sich im <sup>77</sup>Se-CP/MAS-NMR-Spektrum (CP = *cross polarisation*) der Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** ein komplexes Aufspaltungsmuster mit mehreren Rotationsseitenbanden erkennen, welches sich über einen Bereich von ca. 1700 ppm erstreckt (Abbildung 43).

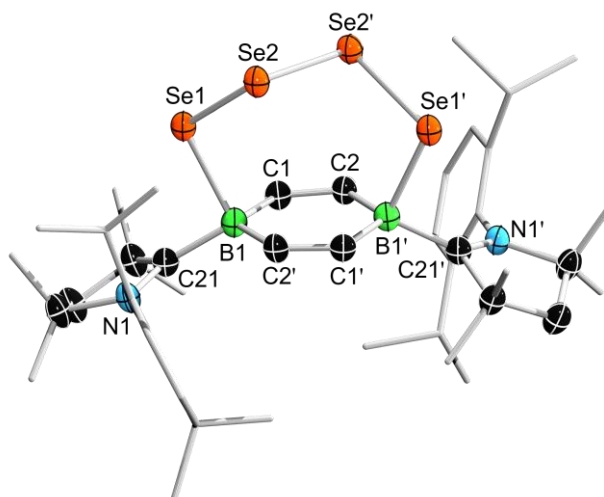


**Abbildung 43.**  $^{77}\text{Se}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **132-Se<sub>4</sub>** im Festkörper bei 11.0 kHz (unten) mit Simulation (oben).  $(\text{B-Se-Se})_2$ :  $\delta_{\text{iso}} = 915$  ppm,  $\delta_{\text{CSA}} = 750$  ppm,  $\eta_{\text{CSA}} = 0.420$ ;  $(\text{B-Se-Se})_2$ :  $\delta_{\text{iso}} = 671$  ppm,  $\delta_{\text{CSA}} = -523$  ppm,  $\eta_{\text{CSA}} = 0.494$ .

Für die Bor-gebundenen Selenatome lässt sich eine isotrope chemische Verschiebung bei  $\delta_{77\text{Se}} = 915$  ppm ( $\delta_{\text{CSA}} = 750$  ppm,  $\eta_{\text{CSA}} = 0.420$ ) bestimmen. Die zentralen Selenatome der  $\text{Se}_4$ -Brücke hingegen zeigen eine isotrope chemische Verschiebung bei  $\delta_{77\text{Se}} = 671$  ppm ( $\delta_{\text{CSA}} = -523$  ppm,  $\eta_{\text{CSA}} = 0.494$ ). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem literaturbekannten, verwandten Verbindungen wie beispielsweise das  $\text{Se}_4$ -verbrückte 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin der Gruppe um CHIVERS, wobei die Resonanz für die zentralen Se-Brückenatome hier bei  $\delta_{77\text{Se}} = 673$  ppm liegt.<sup>[214]</sup>

Des Weiteren wurde ein UV/Vis-Spektrum von **132-Se<sub>4</sub>** in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 322$  nm zu erkennen ist sowie weitere Banden niedrigerer Intensität bei  $\lambda_2 = 442$  nm,  $\lambda_3 = 388$  nm und  $\lambda_4 = 626$  nm, welche in ihrer Gesamtheit für die grüne Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich sind (Abbildung 90, Anhang).

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung der Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** in 1,2-Difluorbenzol bei  $-30$  °C wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, wodurch die Struktur der Verbindung im Festkörper aufgeklärt wurde (Abbildung 44).



**Abbildung 44.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **132-Se<sub>4</sub>**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.311(3), C21–B1 1.632(4), B1–C1 1.579(3), C1–C2 1.347(3), C2–B1' 1.590(3), B1–Se1 2.258(3), Se1–Se2 2.3143(4), Se2–Se2' 2.3417(5), Se1–Se2–Se2' 105.907(13), B1–C1–C2–B1' 5.0(4).

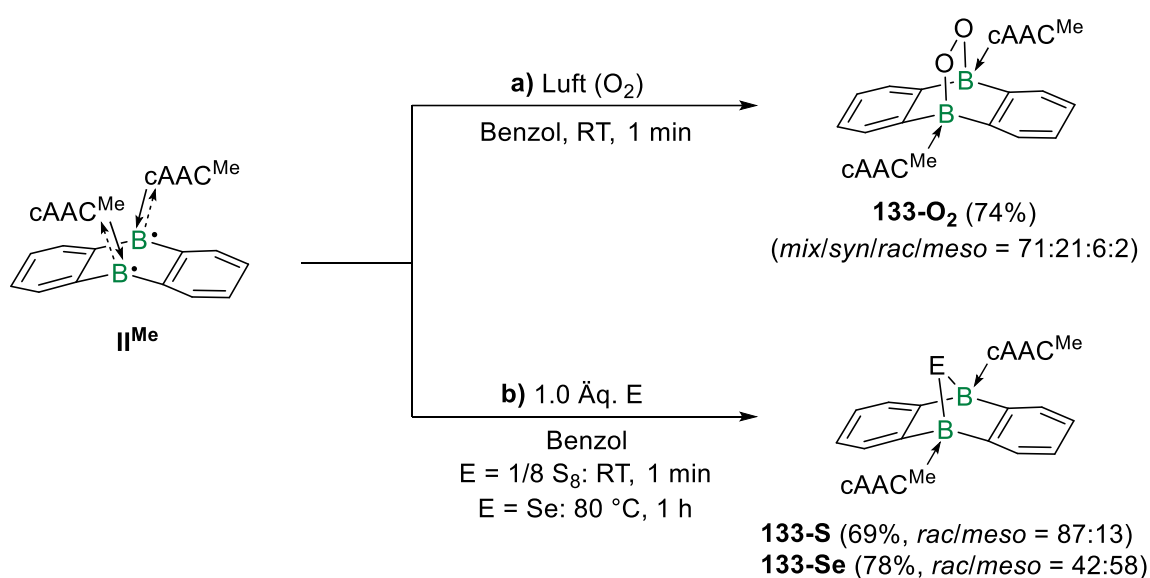
In der Festkörperstruktur von **132-Se<sub>4</sub>** lässt sich eine *anti*-Konformation der flankierenden cAAC<sup>Me</sup>-Liganden erkennen. Der zentrale C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Ring ist trotz des Verlusts der Aromatizität annähernd planar, was sich in dem B1–C1–C2–B1'-Torsionswinkel von 5.0(4)° widerspiegelt. Die endocyclischen B1–C1 und B1'–C2 Bindungen sind mit 1.579(3) Å und 1.590(3) Å im Bereich typischer B–C-Einfachbindungen.<sup>[152]</sup> In Kombination mit der endocyclischen C1–C2-Bindungslänge von 1.347(3) Å, welcher charakteristisch für eine C–C-Doppelbindung ist,<sup>[152]</sup> zeigt sich hier das erwartete 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien-Strukturmotiv der zentralen Einheit. Die exocyclische B–C<sub>Carben</sub>-Bindung ist mit 1.632(4) Å deutlich aufgeweitet im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im Edukt **I** (1.554(3) Å und 1.563(3) Å) und in einem typischen Bereich für einen rein σ-donierenden cAAC-Liganden an einem vierfach koordinierten Boratom.<sup>[69,92]</sup> Der daraus resultierende Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen wird durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome ausgeglichen, was zu einer Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindung auf 1.311(3) Å führt und im Bereich typischer N–C-Doppelbindungen liegt.<sup>[152]</sup> Für die B1–Se1-Bindungslänge lässt sich ein Wert von 2.258(3) Å bestimmen, welcher deutlich größer ist als in anderen Donor-stabilisierten Se-verbrückten Diborverbindungen (ca. 1.92–2.11 Å).<sup>[199-201,215]</sup> Dies lässt sich auf die sterische Repulsion durch die benachbarten Methyl- und *Isopropyl*substituenten des cAAC<sup>Me</sup>-Liganden zurückführen. Zudem sind die Se–Se-Bindungen mit durchschnittlich 2.33 Å und der Se1–Se2–Se2'-Winkel mit 105.907(13)° jeweils etwas größer als bei dem vergleichbaren Se<sub>4</sub>-verbrückten 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin von CHIVERS (Se–Se<sub>0</sub> ca. 2.23 Å, Se–Se–Se<sub>0</sub> ca. 103.4°), da der größere räumliche Abstand der Boratome in **132-Se<sub>4</sub>** mehr Raum für die

Entfaltung der Se<sub>4</sub>-Kette bietet.<sup>[214]</sup> Die Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** ist zudem erst das dritte, kristallographisch charakterisierte Beispiel einer Se<sub>4</sub>-Spezies und zugleich die erste Borverbindung dieser Art.

Für Chalcogenverbindungen finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele von sowohl Phosphan-vermittelten,<sup>[216-220]</sup> als auch Alkalimetall-basierten reduktiven Entschwefelungen und Deselenisierungen.<sup>[221-222]</sup> Darauf aufbauend sollten analoge Reaktionen auch für die in diesem Kapitel dargestellten Polychalcogenide durchgeführt werden. So führte die weitere Umsetzung von sowohl **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>** als auch **132-Se<sub>4</sub>** mit Alkalimetallen wie Lithium, Natrium oder Kalium zu einer fast quantitativen Rückgewinnung des Diborabenzols **I** unter Bildung der jeweiligen formalen Metallpolychalcogenide M<sub>2</sub>E<sub>n</sub> (Schema 39, **b**). Ein ähnliches Ergebnis wurde durch die Umsetzung von **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>** und **132-Se<sub>4</sub>** mit Trimethylphosphan (PMe<sub>3</sub>) erzielt, wobei NMR-spektroskopisch die Bildung der jeweiligen Trimethylphosphanchalcogenide (E=PMe<sub>3</sub>) beobachtet wurde (Schema 39, **c**). Eine selektive Entfernung einzelner Chalcogenatome war auf diesen beiden synthetischen Wegen allerdings nicht möglich.

## 2.6.2 Reaktivität des Diboraanthracens $\text{II}^{\text{Me}}$ gegenüber Chalcogenen

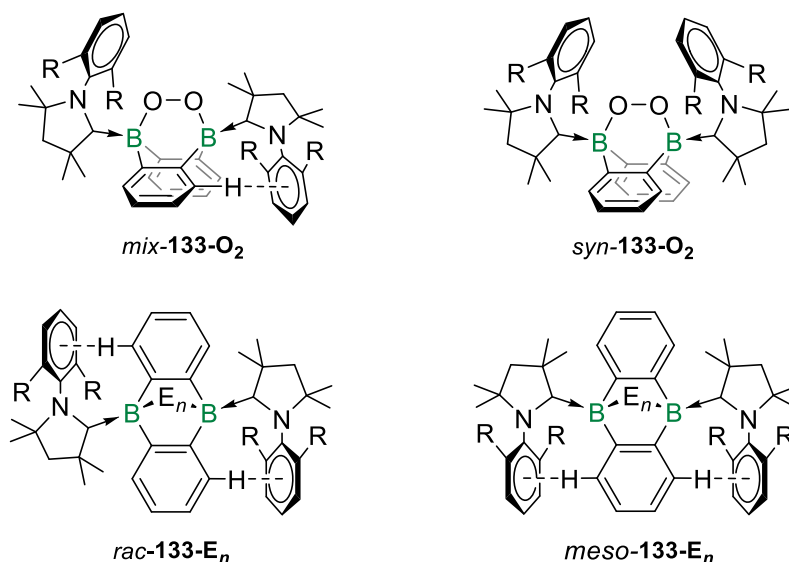
Bei den nachfolgend beschriebenen Reaktivitätsversuchen des biradikalischen, zweifach  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten 9,10-Diboraanthracens  $\text{II}^{\text{Me}}$  gegenüber Chalcogenen wurde an Vorarbeiten des Arbeitskreises angeschlossen, wobei hier keine eindeutige Identifikation und Charakterisierung der Produkte gelang.<sup>[223]</sup> Wurde Luft durch eine Lösung aus Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  in Benzol bei Raumtemperatur geleitet, so zeigte sich ein sofortiger Farbumschlag nach orange-gelb einhergehend mit der Bildung des  $\text{O}_2$ -verbrückten Endoperoxids  $\mathbf{133-O}_2$  (Schema 40, a). Bei der nachfolgenden Aufarbeitung wurde das Produkt  $\mathbf{133-O}_2$  als hellorangener Feststoff in einer Ausbeute von 74% erhalten.



**Schema 40.** a) Umsetzung von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit Luftsauerstoff zum Endoperoxid  $\mathbf{133-O}_2$ . b) Reaktion von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit Schwefel und grauem Selen zu den jeweiligen Epichalcogenoboraanthracenen  $\mathbf{133-S}$  und  $\mathbf{133-Se}$ .

Die Reaktion kann mechanistisch als doppelte Radikalrekombination des im Triplettzustand vorliegenden Sauerstoffs mit dem biradikalischen Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  angesehen werden, welches bei Raumtemperatur ebenfalls größtenteils in einem thermisch popultierten Triplettzustand vorliegt.<sup>[92]</sup> Bei der Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von  $\mathbf{133-O}_2$  zeigt sich eine komplexe Mischung aus vier Atropisomeren in einem Verhältnis von 71:21:6:2, welche als *mix-133-O}\_2*, *syn-133-O}\_2*, *rac-133-O}\_2* und *meso-133-O}\_2* identifiziert werden können (Abbildung 45). Die Ausbildung verschiedener Isomere lässt sich auf eine gehinderte Rotation der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden um die  $\text{B-C}_{\text{Carben}}$ -Achse zurückführen. Ein Grund hierfür sind *edge-to-face-CH/π*-Interaktionen der Dipp-Arylgruppen mit entsprechenden *ortho*-Arylprotonen des zentralen Gerüsts, welche sich stabilisierend auf die jeweiligen *mix*-, *rac*- und *meso*-Isomere auswirken. Diese intramolekularen Wechselwirkungen sind zudem im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des

Isomerengemisches erkennbar, da die entsprechenden Arylprotonen durch den diamagnetischen Ringstrom der Dipp-Substituenten deutlich abgeschirmt und damit ins Hochfeld verschoben werden. So werden die entsprechenden Resonanzen bei Verschiebungen im Bereich von  $\delta_{\text{H}} = 4.63\text{--}4.76$  ppm, und damit eher in einem olefinischen Bereich detektiert. Die Stabilität des *syn*-Isomers, bei welchem beide Dipp-Gruppen zur O<sub>2</sub>-Brücke ausgerichtet sind, könnte ebenfalls auf stabilisierenden Dispersionseffekten (London-Kräfte) beruhen.<sup>[224]</sup>

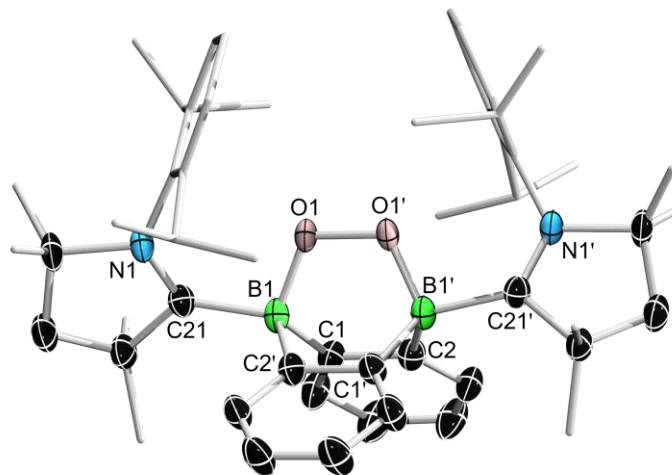


**Abbildung 45.** Beobachtete Atropisomere von der Verbindungen **133-E<sub>n</sub>** (E = O, *n* = 2; E = S, Se, *n* = 1; R = Dipp).

In Kooperation mit DR. MERLE ARROWSMITH wurden zudem Geometrieoptimierungen von **133-O<sub>2</sub>** mittels DFT-Rechnung auf dem BP86-D3(BJ)-Def2-TZVP-Theorielevel durchgeführt, welche alle vier Atropisomere als energetische Minima bestätigen. Dabei werden für alle vier Konformere sehr ähnliche Energien mit geringen Abweichungen von bis zu 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> beobachtet. Für das Produkt **133-O<sub>2</sub>** wird trotz verschiedener Isomere im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein breites Singulett bei  $\delta_{11\text{B}} = 0.9$  ppm detektiert, wobei ein zweites, überlappendes Singulett niedrigerer Intensität als Schulter bei  $\delta_{11\text{B}} = 1.8$  ppm zu erkennen ist. Beide Werte sind im Bereich typischer Lewis-Basen-stabilisierter und vierfach koordinierter Boratome, jedoch leicht hochfeldverschoben verglichen mit dem von HARMAN dargestellten IDipp-stabilisierten Endoperoxid **84** (Abbildung 41, *vide supra*,  $\delta_{11\text{B}} = 4.9$  ppm).<sup>[88]</sup>

Von Verbindung **133-O<sub>2</sub>** wurde zur weiteren Charakterisierung ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol bei Raumtemperatur aufgenommen. Dieses zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 438$  nm, welches für die gelborange Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich ist (Abbildung 91, Anhang).

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **133-O<sub>2</sub>** in Toluol mit Pentan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  war es möglich, geeignete Kristalle des *syn*-Isomers für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 46).



**Abbildung 46.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **133-O<sub>2</sub>**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.314(2), C21–B1 1.650(2), B1–C1 1.655(2), C1–C2 1.435(2), C2–B1' 1.636(2), B1–O1 1.476(2), O1–O1' 1.4730(19), C2'–B1–C1 104.06(13), B1–O1–O1' 112.5(1), N1–C21–B1–O1 30.0(2).

Die Festkörperstruktur von **133-O<sub>2</sub>** lässt eine *syn*-Anordnung der Dipp-Substituenten hin zur Endoperoxo-Brücke erkennen, was sich in einem N1–C21–B1–O1-Torsionswinkel von  $30.0(2)^{\circ}$  niederschlägt. Zudem ist das zentrale, vormalige Diboraanthracengerüst stark gebogen, sodass ein C2'–B1–C1-Winkel von  $104.06(13)^{\circ}$  gefunden wird. Dies ähnelt dem CO-verbrückten Analog **88<sup>Cy</sup>** von BRAUNSCHWEIG, bei welchem die entsprechenden C–B–C-Winkel Werte von  $104.0(2)^{\circ}$  und  $105.5(2)^{\circ}$  aufweisen (Schema 18, *vide supra*).<sup>[92]</sup> Der Schnittwinkel der annelierten Benzolebenen beträgt ca.  $115.4^{\circ}$  und ist damit ähnlich zum entsprechenden Schnittwinkel sowohl im IDipp-stabilisierten Analogon **84** (ca.  $113.0^{\circ}$ ),<sup>[88]</sup> als auch in Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** (ca.  $111.6^{\circ}$ ).<sup>[92]</sup> Die endobicyclischen B1–C1- und C2–B1'-Bindungen sind mit  $1.655(2)\text{ Å}$  und  $1.636(2)\text{ Å}$  im Bereich von B–C-Einfachbindungen. Die C1–C2-Bindungslänge ist mit  $1.435(2)\text{ Å}$  in einem klassischen aromatischen Bereich, was im Einklang mit den zwei isoliert vorliegenden, annelierten Areneinheiten des zentralen Gerüsts steht. Die exocyclische B–C<sub>Carben</sub>-Bindung stellt mit  $1.650(2)\text{ Å}$  eine reine B–C-Einfachbindung dar. Dies führt zur Absättigung des Elektronenmangels am Carbenkohlenstoff durch den +M-Effekt des Pyrrolidin-Stickstoffes und damit zur Bindungsverkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindung auf eine klassische N–C-Doppelbindung mit einer Länge von  $1.314(2)$



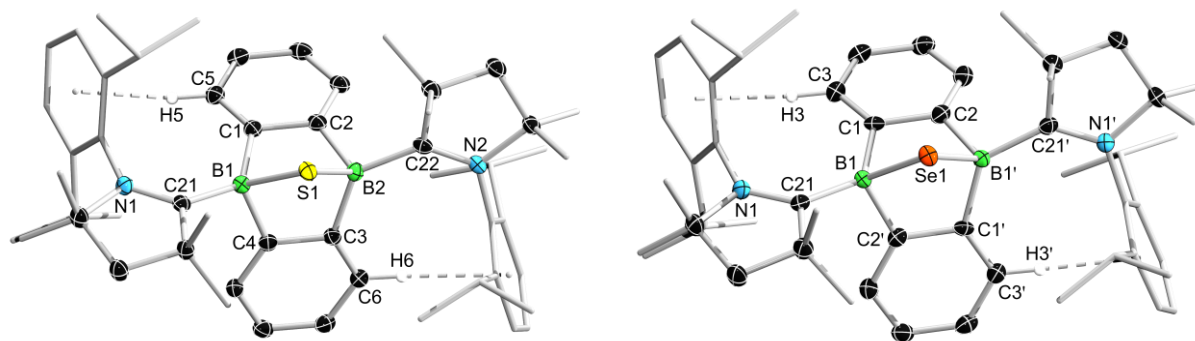
Å.<sup>[152]</sup> Die O1–O1'-Bindungslänge der Endoperoxo-Brücke ist mit 1.4730(19) Å vergleichbar zu der entsprechenden Bindung im IDipp-stabilisierten Analogon **84** (1.4733(14) Å).<sup>[88]</sup>

Bei der Umsetzung von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit den höheren Homologen Schwefel und Selen in Benzol kam es zur Bildung der entsprechenden einfach Chalcogen-verbrückten Produkte **133-S** und **133-Se**, unabhängig von der Stöchiometrie des eingesetzten Chalcogens (Schema 40, **b-c**). Im Falle der Umsetzung mit Schwefel trat eine sofortige Reaktion bei Raumtemperatur mit einem Farbumschlag nach gelb auf, wohingegen die Reaktion mit grauem Selen eine Temperatur von 80 °C über eine Stunde hinweg benötigte. Hierbei zeigte sich ein allmählicher Farbumschlag nach dunkelrot. Für das Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** ließ sich ebenfalls keine Reaktion mit elementarem Tellur oder Tri(*n*-butyl)phosphantellurid erzielen.

Für beide Verbindungen **133-S** und **133-Se** offenbarte das jeweilige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Vorhandensein zweier Isomere in einem Verhältnis von 87:13 beziehungsweise 42:58, welche den *rac*- und *meso*-Atropisomeren zugeordnet werden können (Abbildung 45, *vide supra*). Im Gegensatz zu **133-O<sub>2</sub>** werden für beide Verbindungen allerdings keine *mix*- und *syn*-Isomere beobachtet. In den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der Produkte werden jeweils zwei breite Resonanzen unterschiedlicher Intensität detektiert. Für **133-S** liegen diese bei chemischen Verschiebungen von  $\delta_{11B} = -2.1$  ppm (*meso*) und  $-3.1$  ppm (*rac*), für **133-Se** bei  $\delta_{11B} = -0.9$  ppm (*meso*) und  $-4.1$  ppm (*rac*). Das <sup>77</sup>Se-Spektrum der Selenverbindung **133-Se** zeigt zwei scharfe Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von  $\delta_{77Se} = 658$  ppm (*meso*) und von  $\delta_{77Se} = 472$  ppm (*rac*), wobei die genaue Zuordnung über ein <sup>1</sup>H<sup>77</sup>Se-HMQC-NMR-Spektrum (HMQC = *heteronuclear single quantum coherence*) erfolgte.

Da beide Verbindungen farbig sind, wurden zusätzlich UV/Vis-Absorptionsspektren in Benzol aufgenommen, welche für **133-S** ein Absorptionsmaximum als Schulter bei  $\lambda_{max} = 300$  nm und eine weitere Bande geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 442$  nm zeigen, wobei diese mit der gelben Farbe der Verbindung in Lösung korrespondiert (Abbildung 91, Anhang). Für das in Lösung schwach rote **133-Se** lässt sich ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{max} = 312$  nm erkennen, sowie eine für die Farbe ausschlaggebende, zweite Bande geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 502$  nm.

Durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung der jeweiligen Verbindungen **133-S** und **133-Se** konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. In beiden Fällen wurden diese in Form des *rac*-Isomers isoliert (Abbildung 47).



**Abbildung 47.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstrukturen von **133-S** (links) und **133-Se** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf *ortho*-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: für **133-S**: N1–C21 1.315(3), C21–B1 1.634(3), B1–C1 1.659(3), C1–C2 1.429(3), C2–B2 1.636(3), B2–C3 1.659(3), C3–C4 1.434(2), C4–B1 1.642(3), B1–S1 1.952(2), S1–B2 1.950(2), B2–C22 1.632(3), C22–N2 1.314(3), H5⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.36, H6⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.38, C4–B1–C1 99.66(16), C2–B2–C3 99.87(17), B1–S1–B2 80.93(10), N1–C21–B1–S1 135.8(2), N2–C22–B2–S1 136.5(2); für **133-Se**: N1–C21 1.312(4), C21–B1 1.638(5), B1–C1 1.648(5), C1–C2 1.432(4), C2–B1' 1.625(5), B1–Se1 2.091(4), H3⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.38, C2'–B1–C1 100.7(3), B1–Se1–B1' 76.6(2), N1–C21–B1–Se1 135.7(3).

Die kristallographisch ermittelten Festkörperstrukturen von **133-S** und **133-Se** lassen eine starke Biegung des zentralen Diboraanthracengerüsts erkennen. Dies schlägt sich in C4–B1–C1- und C2–B2–C3-Winkeln von 99.66(16)° und 99.87(17)° für **133-S** beziehungsweise einem C2'–B1–C1-Winkel von 100.7(3)° für **133-Se** nieder, wobei diese Winkel im Rahmen der experimentellen Messungengenauigkeit identisch sind. Der Schnittwinkel der annelierten Benzolebenen beträgt ca. 90.8° für **133-S** beziehungsweise ca. 94.7° für **133-Se**, wodurch beide Chalcogenverbindungen deutlich stärker gebogen sind als **133-O<sub>2</sub>** (ca. 115.4°) und Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** (ca. 111.6°).<sup>[92]</sup> Die endobicyclischen B–C-Bindungen beider Verbindungen bewegen sich im Bereich von 1.625(5)–1.659(3) Å und können damit als klare Einfachbindungen identifiziert werden.<sup>[152]</sup> Die C–C-Bindungen im zentralen C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Strukturmotiv liegen bei 1.429(3) Å und 1.434(2) Å für **133-S** beziehungsweise bei 1.432(4) Å für **133-S** und sind im Bereich aromatischer C–C-Bindungen. Dies ist im Einklang mit dem Vorliegen von zwei isolierten Areneinheiten im zentralen Gerüst. Zudem sind die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen beider Verbindungen (**133-S**: 1.634(3) Å und 1.632(3) Å; **133-Se**: 1.638(5) Å) signifikant verlängert verglichen zu den analogen Bindungen im biradikalischen **II<sup>Me</sup>** (1.506(7) Å–1.527(7) Å) und sind im Bereich von B–C-Einfachbindungen, da hier eine reine σ-Donation der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden zu den Borzentren ohne π-Rückbindung vorliegt.<sup>[92]</sup> Aufgrund des daraus resultierenden Elektronenmangels an den Carbenkohlenstoffatomen in **133-S** und **133-Se** kommt es zur Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in den Pyrrolidineinheiten durch den +M-Effekt der Stickstoffatome. Die

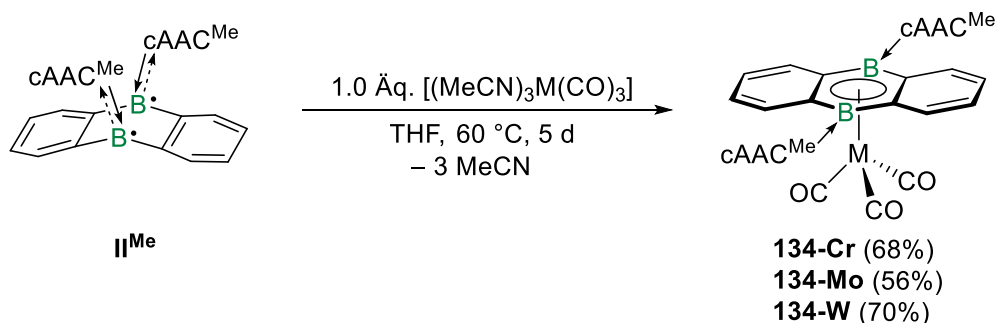
entsprechenden N–C<sub>Carben</sub>-Abstände bewegen sich bei 1.315(3) Å und 1.314(3) Å für **133-S** beziehungsweise bei 1.312(4) Å für **133-Se** und sind im Bereich von N–C-Doppelbindungen.<sup>[152]</sup> Die B–E-Bindungen liegen für **133-S** bei durchschnittlich 1.95 Å beziehungsweise für **133-Se** bei 2.091(4) Å und sind vergleichbar mit anderen einfach Chalcogen-verbrückten Diborverbindungen.<sup>[199-201]</sup> Des Weiteren sind die Dipp-Substituenten auf die *ortho*-Arylprotonen der zentralen Diboraanthraceneinheit ausgerichtet sind, was sich in N–C–B–E-Torsionswinkeln von ca. 136° für beide Verbindungen niederschlägt. Dadurch können stabilisierende *edge-to-face*-CH/π-Interaktionen ausgebildet werden, was sich auch in entsprechend geringen H5/6/3⋯Centroid<sub>Dipp</sub>-Abständen (ca. 2.36–2.38 Å) widerspiegelt. Ähnliche *ortho*-C–H⋯Dipp-Interaktionen lassen sich auch für das *meso*-Isomer des analogen CO-verbrückten Diboraanthracens von BRAUNSCHWEIG finden (H⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.30 Å).<sup>[92]</sup> Analog zu den Polychalcogenidverbindungen des Diborabenzols **I** wurde auch für die Chalcogenverbindungen des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** versucht, die verbrückenden Chalcogenatome durch Zugabe von Trimethylphosphan oder Alkalimetallen (Li, Na, K) zu entfernen. Bei Zugabe des Phosphans kam es in allen drei Fällen zu keiner Reaktion, wohingegen die Zugabe der Alkalimetalle lediglich zu unselektiven Zersetzungsreaktionen führte.

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass durch die Reaktion der Diboraarene **I** und **II<sup>Me</sup>** mit Chalcogenen strukturell sehr verschiedene bicyclische Systeme erhalten wurden. Bei den Reaktionen des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** mit verschiedenen Chalcogenen wurden nur einbeziehungsweise zweifach verbrückte Produkte isoliert. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Boratome im Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** durch die starke Biegung des Grundgerüsts räumlich näher zusammen sind. Dies bietet insgesamt weniger Platz für den Einbau der Chalcogenatome. Dagegen ist das Diborabenzol **I** vollständig planar und bietet deutlich mehr Raum für eine Verknüpfung der Borzentren durch eine Polychalcogenidbrücke, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen.

## 2.7 Reaktivitätsuntersuchungen des Diboraanthracens $\text{II}^{\text{Me}}$

### 2.7.1 Reaktivität gegenüber Metallkomplexen der Gruppe 6

Anknüpfend an die Synthese verschiedener Diborabenzol-Metallkomplexe im ersten Teil dieser Arbeit sollte nun auch das Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit geeigneten Substraten umgesetzt werden, um eine Komplexbildung zu erzielen und neuartige Diboraanthracen-Metallkomplexe zu erhalten. Dabei wurde sich an der literaturbekannten Synthese der Diborabenzolkomplexe **68-M** ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) orientiert, in der die Tris(acetonitril)metalltricarbonyl der Chromtriade eingesetzt wurden (*vide supra*).<sup>[75]</sup> Diese Komplexe stellen ideale Vorstufen für die Synthese von Arenkomplexen dar, da sich die labil gebundenen Acetonitrilliganden durch stärkere Lewis-Basen verdrängen lassen, wodurch die Koordination eines  $6\pi$ -Liganden ermöglicht wird. Die Umsetzung des Diboraanthracens  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit einer äquimolaren Menge der Komplexe  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) führte nach fünf Tagen bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in allen Fällen zur Bildung einer dunkelgrünen Lösung und der Bildung der entsprechenden dreibeinigen Arenkomplexe  $[(\eta^6\text{-DBA})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**134-M**) ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ; DBA =  $c\text{AAC}^{\text{Me}}$ -stabilisiertes 9,10-Diboraanthracen =  $\text{II}^{\text{Me}}$ ) (Schema 41). Diese wurden nach Aufarbeitung als schwarze kristalline Feststoffe in mittleren bis guten Ausbeuten im Bereich von 69–70% isoliert.

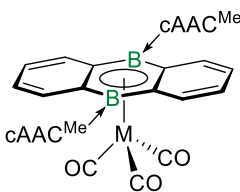
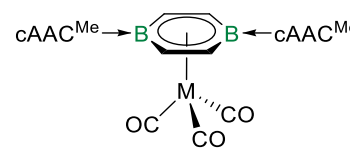


**Schema 41.** Umsetzung von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu den Komplexen  $[(\eta^6\text{-DBA})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**134-M**) ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

Alle isolierten 18-VE-Komplexe weisen im Vergleich zum paramagnetischen Edukt  $\text{II}^{\text{Me}}$  ein diamagnetisches Verhalten auf und lassen sich daher NMR-spektroskopisch untersuchen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Komplexe wird jeweils eine breite Resonanz bei  $\delta_{11\text{B}} = 14.6\text{ ppm}$  (**134-Cr**),  $\delta_{11\text{B}} = 14.8\text{ ppm}$  (**134-Mo**) und  $\delta_{11\text{B}} = 13.5\text{ ppm}$  (**134-W**) für die Boratome des koordinierenden Diboraanthracenliganden detektiert. Diese Resonanzen sind um ca. 7 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu den analogen, literaturbekannten Diborabenzolkomplexen  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_3]$  (**68-M**) ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (Schema 14, *vide supra*,  $\delta_{11\text{B}} = 6.0\text{--}7.0\text{ ppm}$ ).<sup>[75]</sup>

Die Komplexe **134-M** (M = Cr, Mo, W) wurden weitergehend mittels IR-Spektroskopie im Festkörper untersucht, da die Carbonylliganden als spektroskopische Sonde eine Einsicht in die elektronische Situation der Komplexe ermöglichen (Abbildungen 108 bis 110, Anhang). Tabelle 6 zeigt eine Übersicht der gemessenen Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der CO-Streckschwingungen. Zusätzlich sind vergleichend die Werte für die analogen Diborabenzolkomplexe **68-M** (M = Cr, Mo, W) aufgelistet.

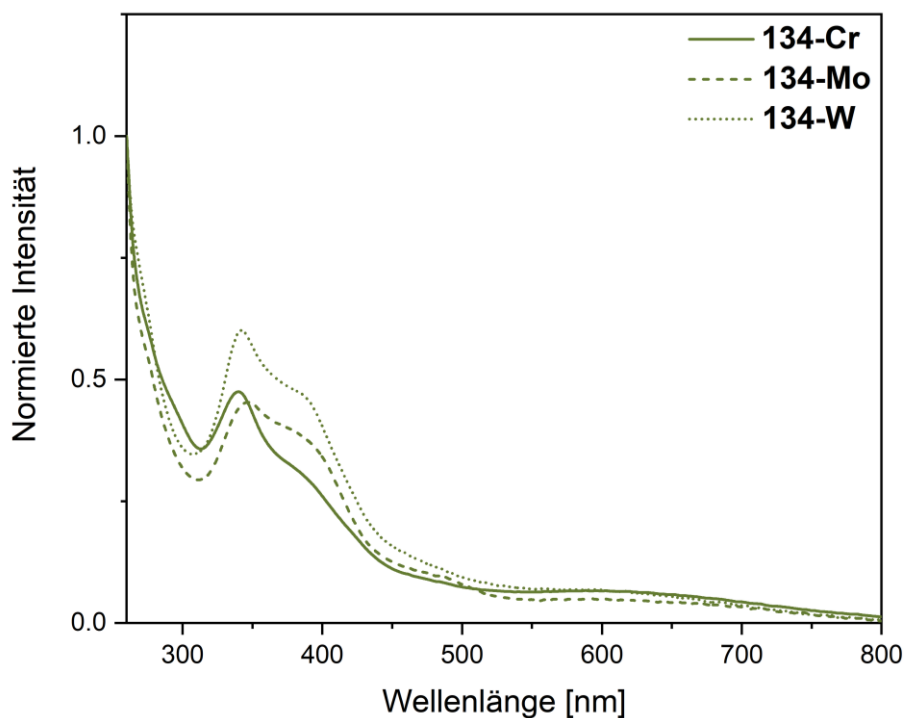
**Tabelle 6.** Vergleichende Übersicht über IR-spektroskopisch ermittelte Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  der CO-Streckschwingung von dreibeinigen Arenkomplexen der Gruppe 6. Angaben in [ $\text{cm}^{-1}$ ].

		
M = Cr	1882, 1777 ( <b>134-Cr</b> )	1880, 1788 ( <b>68-Cr</b> ) <sup>[75]</sup>
M = Mo	1892, 1784 ( <b>134-Mo</b> )	1888, 1792 ( <b>68-Mo</b> ) <sup>[75]</sup>
M = W	1886, 1771 ( <b>134-W</b> )	1884, 1792 ( <b>68-W</b> ) <sup>[75]</sup>

Für alle drei Komplexe werden jeweils zwei Absorptionsbanden im IR-Spektrum detektiert, welche den charakteristischen CO-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Für den Chromkomplex **134-Cr** liegen diese zwei Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1882 \text{ cm}^{-1}$  und  $1777 \text{ cm}^{-1}$  und steigen nur minimal beim Übergang zum höheren homologen Rutheniumkomplex **134-Mo** auf Werte von  $\tilde{\nu} = 1892 \text{ cm}^{-1}$  und  $1784 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Erklärung hierfür findet sich in einer besseren  $\pi$ -Rückbindung der 3d-Metalle im Vergleich zu den 4d-Metallen, da diese aus weniger diffusen d-Orbitalen ohne radiale Knotenebenen erfolgt und somit ein effizienterer Überlapp ermöglicht wird. Nach dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell resultiert dies in einer Erhöhung der Wellenzahl für die CO-Streckschwingung, wobei dieser Trend im Rahmen dieser Arbeit bereits bei den zweibeinigen Diborabenzolkomplexen der Eisentriade  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{M}(\text{CO})_2]$  (**103-M**) (M = Fe, Ru) beobachtet wurde (*vide supra*). Geht man in der Gruppe weiter nach unten zum Wolframkomplex **134-W**, so sinken die Wellenzahlen für die CO-Streckschwingung wieder auf  $\tilde{\nu} = 1886 \text{ cm}^{-1}$  und  $1771 \text{ cm}^{-1}$ . Dies könnte damit erklärt werden, dass die 5d-Orbitale durch die erhöhte effektive Kernladung kontrahierter und damit weniger diffus sind im Vergleich zu den 4d-Orbitalen, wodurch die  $\pi$ -Rückbindung effizienter ist. Der Vergleich zu den Diborabenzolkomplexen **68-M** (M = Cr, Mo, W) zeigt analoge Trends, wobei die Wellenzahlen der jeweiligen zwei Absorptionsbanden

ähnlich zum entsprechenden Diboraanthracen-Pendant sind. Die beiden Diboraarenliganden sind in ihrer Donorstärke insgesamt also vergleichbar.

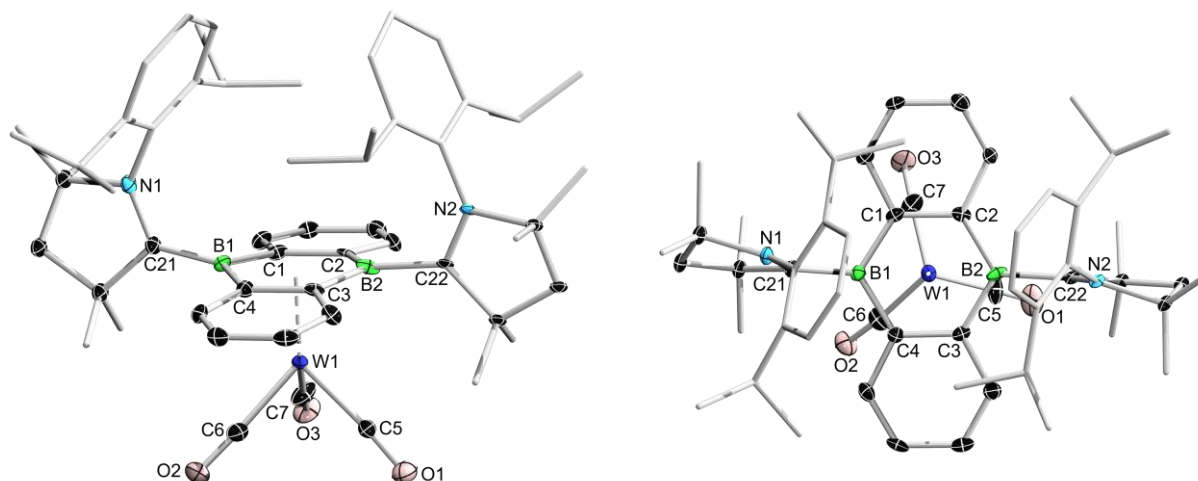
Da alle drei Komplexe **134-M** (M = Cr, Mo, W) eine intensiv dunkelgrüne Farbe in Lösung aufweisen, wurden außerdem UV/Vis-Absorptionsspektren in THF bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 48).



**Abbildung 48.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **134-Cr** (durchgezogen), **134-Mo** (gestrichelt) und **134-W** (gepunktet) in THF bei Raumtemperatur. **134-Cr**:  $\lambda_{\max} = 340$  nm,  $\lambda_2 = 392$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 602$  nm; **134-Mo**:  $\lambda_{\max} = 347$  nm,  $\lambda_2 = 393$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 490$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 593$  nm; **134-W**:  $\lambda_{\max} = 342$  nm,  $\lambda_2 = 387$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 595$  nm.

Für alle Gruppe-6-Komplexe zeigt sich ein lokales Absorptionsmaximum zwischen  $\lambda_{\max} = 340$ – $347$  nm, wobei jeweils eine breite Schulter im Bereich von  $\lambda_2 = 387$ – $393$  nm beobachtet wird. Zusätzlich lässt sich für die Komplexe **134-M** (M = Cr, Mo, W) noch eine weitere breite Absorptionsbande im langwelligeren Bereich von  $\lambda_3 = 593$ – $602$  nm detektieren.

Des Weiteren konnten Einkristalle der Komplexe **134-M** (M = Cr, Mo, W) durch Überschichten einer gesättigten THF-Lösung der jeweiligen Verbindung mit Hexan erhalten werden. Aufgrund von Fehlordnungen in den Festkörperstrukturen und damit mangelnder Qualität der Daten können jedoch keine genauen Bindungsparameter diskutiert werden. Dennoch kann die Konnektivität der Verbindungen eindeutig und zweifelsfrei bewiesen werden. Abbildung 49 zeigt repräsentativ die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur des Wolframkomplexes **134-W** in Seitenansicht und Draufsicht, wobei die Strukturen der Komplexe **134-Cr** und **134-Mo** analog dazu sind (Abbildungen 74 und 75, Anhang).

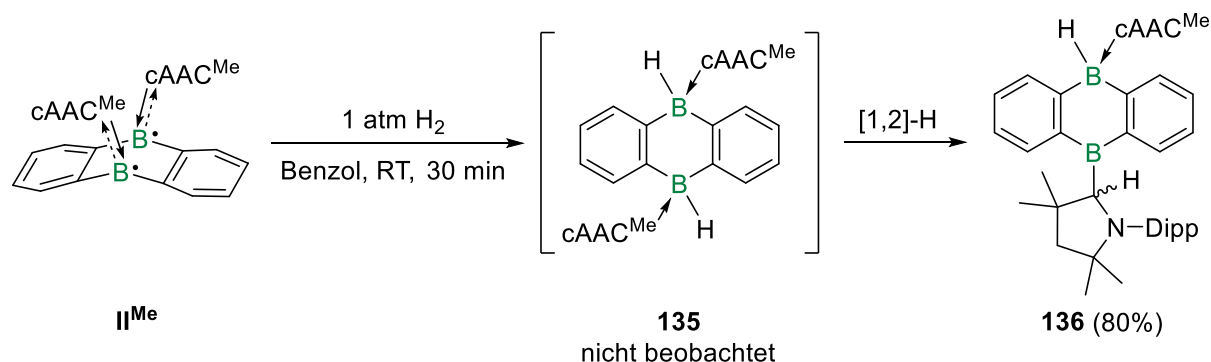


**Abbildung 49.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **134-W** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund von Fehlordnungen des gesamten Moleküls und damit mangelnder Qualität der Daten können keine Bindungsparameter diskutiert werden, jedoch kann die Konnektivität der Struktur zweifelsfrei belegt werden.

Bei der Betrachtung aller Festkörperstrukturen lässt sich insgesamt die erfolgreiche Bildung der dreibeinigen Arenkomplexe **134-M** ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) bestätigen. Die Diboraanthracenliganden binden dabei in einer  $\eta^6$ -Koordination über die zentrale B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit an das jeweilige Metallzentrum. Das Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>**, welches im Festkörper eine starke Biegung des zentralen Gerüsts aufweist, erfährt durch die Koordination an die Metallzentren zudem eine vollständige Planarisierung.<sup>[92]</sup>

## 2.7.2 Reaktivität gegenüber Wasserstoff

Da das Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  aufgrund seiner elektronischen Flexibilität eine potenzielle, molekulare Plattform für die Aktivierung kleiner Moleküle darstellt, sollten weitere Reaktivitätsstudien dahingehend unternommen werden. Wasserstoff stellt dabei eine Schlüsselverbindung für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Verbindungen dar und sollte daher auch mit dem Biradikal  $\text{II}^{\text{Me}}$  umgesetzt werden. Bei der Reaktion von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit einer Atmosphäre Wasserstoff in Benzol zeigte sich nach 30 Minuten bei Raumtemperatur eine vollständige Entfärbung der Reaktionsmischung und die Bildung einer klaren Lösung (Schema 42). Als Produkt der Reaktion wurde die hydrierte Verbindung **136** erhalten, welche nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in einer guten Ausbeute von 80% isoliert wurde. Die Bildung des Produkts erfolgt vermutlich über eine anfängliche homolytische Spaltung eines Diwasserstoffmoleküls und eine *syn*-1,4-Addition der zwei Wasserstoffradikale über eine doppelte Radikalrekombination mit dem biradikalischen Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$ . Hierbei bildet sich das postulierte Intermediat **135**, welches jedoch nicht NMR-spektroskopisch beobachtet werden kann, da eine sofortige, irreversible 1,2-Hydridmigration eines Bor-gebundenen Hydrids auf das benachbarte Carbenkohlenstoffatom erfolgt, wodurch Produkt **136** erhalten wird. Derartige 1,2-Hydridmigrationen sind literaturbekannt und können auf die stark  $\pi$ -aciden Eigenschaften des  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden zurückgeführt werden.<sup>[225-228]</sup>



**Schema 42.** Aktivierung von Diwasserstoff durch Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  unter Bildung des Hydrierungsprodukts **136** über die postulierte Zwischenstufe **135** und anschließender 1,2-Hydridmigration.

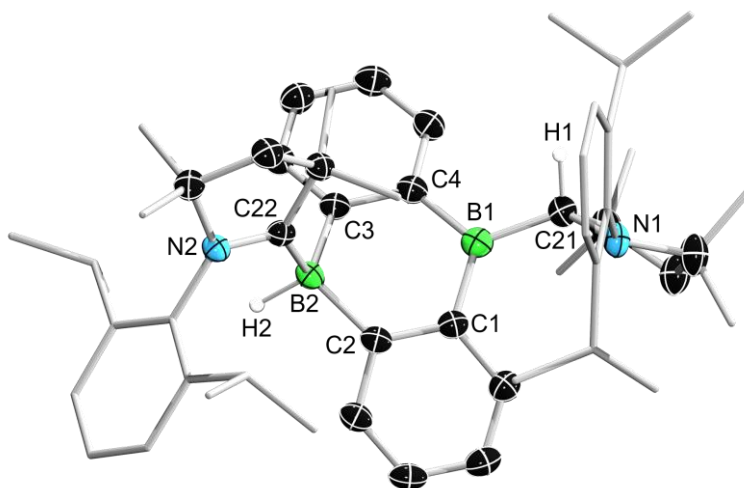
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produkts **136** zeigt ein Dublett bei  $\delta_{11\text{B}} = -14.4$  ppm mit einer charakteristischen Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{B-H}} = 71.1$  Hz für das vierfach koordinierte Boratom. Für das dreifach koordinierte Boratom lässt sich aufgrund starker Verbreiterung keine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachten. Zudem ist für das  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -H Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta_{1\text{H}} = 5.25$  ppm erkennbar. Das hydridische, Bor-



gebundene Wasserstoffatom wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 3.22$  ppm als verbreitertes Singulett detektiert, welches in einem entsprechenden  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -Entkopplungsexperiment deutlich aufschärft.

Das IR-Spektrum der Verbindung **136** zeigt außerdem eine charakteristische Bande bei  $\tilde{\nu} = 2353\text{ cm}^{-1}$ , welche der Valenzschwingung der terminalen B–H-Einheit zuzuordnen ist (Abbildung 111, Anhang).

Eine geeignete, einkristalline Probe der Verbindung **136** für eine Röntgenstrukturanalyse konnte durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung der Verbindung in einem Benzol/Pentan-Gemisch im Verhältnis 2:1 bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 50).



**Abbildung 50.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **136**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome außer B–H und  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H}$  nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.505(2), C21–B1 1.604(2), B1–C1 1.558(2), C1–C2 1.418(2), C2–B2 1.625(2), B2–C3 1.621(2), C3–C4 1.419(2), C4–B1 1.563(2), B2–C22 1.651(2), C22–N2 1.3141(19),  $\Sigma(\angle\text{B2})$  335.54(22),  $\Sigma(\angle\text{C21})$  336.83(22),  $\Sigma(\angle\text{N1})$  349.66(22).

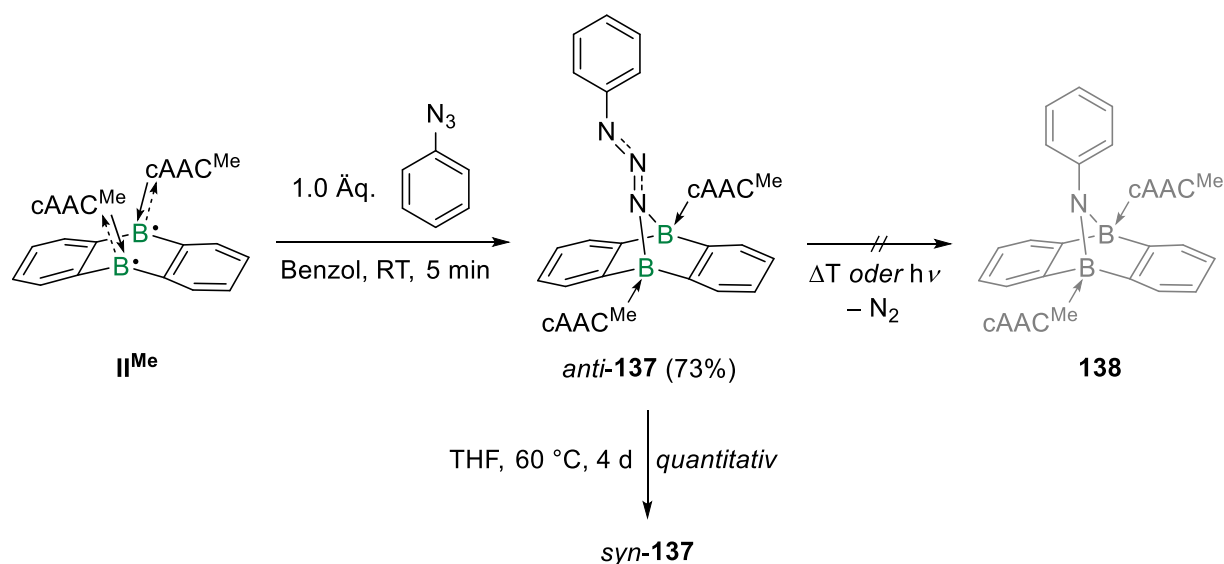
Die so erhaltene Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des Hydrierungsproduktes **136** und die in den NMR-Spektren bereits beobachtete 1,2-Hydridmigration. Die B1–C1- und C4–B1-Bindungslängen liegen mit 1.558(2) Å beziehungsweise 1.563(2) Å im Bereich einer verkürzten B–C-Einfachbindung, was typisch ist für Aryl-substituierte und trigonal-planar koordinierte Boratome und auf den +M-Effekt der Arylsubstituenten zurückgeführt werden kann.<sup>[152]</sup> Dagegen ist die C21–B1-Bindung mit 1.604(2) Å als reine B–C-Einfachbindung zu klassifizieren, da der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}\text{H}$ -Substituent vollständig kovalent gebunden ist. Durch die 1,2-Hydridmigration ist das ehemalige Carbenkohlenstoffatom nun tetraedrisch koordiniert, was sich auch an der entsprechenden Winkelsumme um C21 von 336.83(22)° zeigt. Die

N1–C21-Bindung zum benachbarten Stickstoffatom ist mit 1.505(2) Å eine reine N–C-Einfachbindung, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms nun nicht mehr delokalisiert ist. Die leichte Pyramidalisierung des Stickstoffatoms N1 spiegelt sich in einer Winkelsumme von 349.66(22)° wider. Die endocyclischen C1–C2- und C3–C4-Bindungen sind mit 1.418(2) Å beziehungsweise 1.419(2) Å im Bereich von klassischen, aromatischen C–C-Mehrfachbindungen, was für das Vorliegen zweier isolierter Areneinheiten im Diboraanthracengerüst spricht.<sup>[152]</sup> Die C2–B2- und B2–C3-Bindungslängen belaufen sich auf 1.621(2) Å beziehungsweise 1.625(2) Å und sind als klare B–C-Einfachbindungen einzuordnen. Dies gilt ebenfalls für die B2–C22-Bindung zum Carbenkohlenstoffatom, die mit 1.651(2) Å sogar noch etwas länger ist und die reine  $\sigma$ -Donation des cAAC<sup>Me</sup>-Liganden belegt. Durch den Hydridsubstituenten ist das Boratom B2 nun tetraedrisch koordiniert, was sich in einer Winkelsumme von 335.54(22)° zeigt. Der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom wird durch den +M-Effekt des benachbarten Stickstoffatoms abgesättigt, was in einer kurzen C22–N2-Bindungslänge von 1.3141(19) Å resultiert, die damit als N–C-Doppelbindung klassifiziert werden kann.

### 2.7.3 Reaktivität gegenüber Phenylazid

Die Klasse der organischen Azide findet eine breite Anwendung in der Synthesechemie, da die Azidfunktionalität, die zudem als ein Nitren-Synthon genutzt werden kann, eine hohe Reaktivität aufweist und eine elegante Konstruktion stickstoffhaltiger Struktur motive ermöglicht.<sup>[229]</sup> Vor allem Borverbindungen zeigen eine Reihe verschiedener Reaktivitäten gegenüber Aziden, sodass in der Literatur diverse Beispiele gefunden werden können. Darunter fallen beispielsweise  $\gamma$ -Stickstoff- oder Nitreninsertionen in Diborane oder Borole.<sup>[230-234]</sup>

Die Umsetzung von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit einem Äquivalent Phenylazid in Benzol führte nach fünf Minuten zu einem Farbumschlag nach grüngelb und der Bildung des 1,1-Diboryltriazens **137** (Schema 43). Dieses wurde nach Aufarbeitung als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 73% isoliert.



**Schema 43.** Umsetzung von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit Phenylazid zu 1,1-Diboryltriazen *anti-137* und anschließende thermische Isomerisierung zu *syn-137*.

Bei der Reaktion kommt es zu einer Verbrückung der beiden Boratome durch das  $\gamma$ -Stickstoffatom des Phenylazids. Hierbei wird zunächst ausschließlich das *anti*-Atropisomer des 1,1-Diboryltriazens **137** gebildet, in welchem die Dipp-Substituenten der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Ähnlich zu den Chalcogen-verbrückten Verbindungen **133-O<sub>2</sub>**, **133-S** und **133-Se** ist der Grund für das Vorhandensein verschiedener Atropisomere auf eine gehinderte Rotation der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden zurückzuführen. Da verwandte, literaturbekannte Boryltriazene eine Distickstoffeliminierung unter thermischen Bedingungen zeigen, sollte dies auch für *anti-137* überprüft werden.<sup>[230]</sup> Das Erhitzen einer Lösung von *anti-137* führte jedoch nicht etwa zur Bildung des Diborylamins **138** unter Freisetzung von Distickstoff, sondern zu einer quantitativen Isomerisierung zu *syn-137*, welche

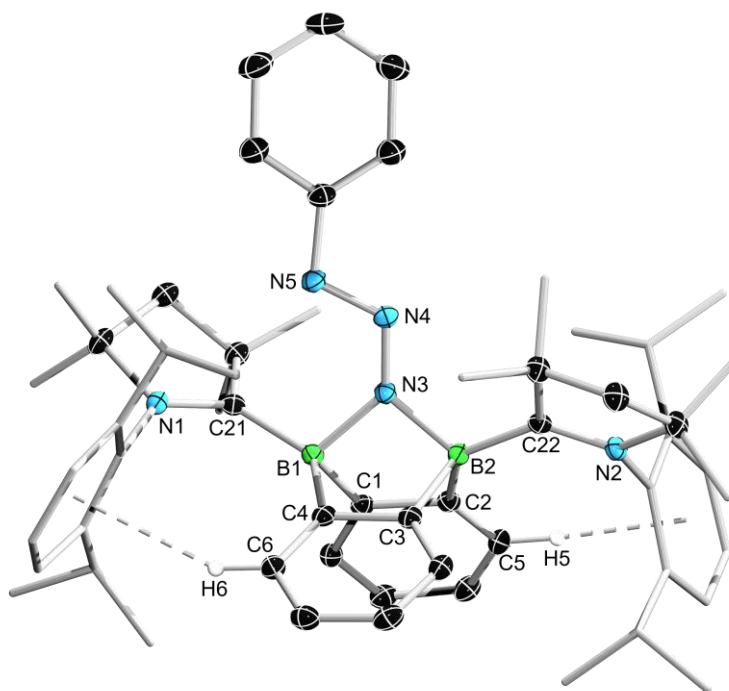
nach drei Tagen bei 60 °C beendet war (Schema 43). Demnach kann *anti*-**137** als das kinetische Produkt und *syn*-**137** als das thermodynamische Produkt identifiziert werden. Auch die Bestrahlung einer Lösung von *anti*-**137** in THF mit einer Hg/Xe-Lampe führte zu keiner Distickstoffeliminierung.

Aufgrund des unsymmetrischen Grundgerüsts werden im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von *anti*-**137** zwei breite Resonanzen bei  $\delta_{11\text{B}} = -1.3$  ppm und  $-4.4$  ppm detektiert, wobei diese nach der Isomerisierung zu *syn*-**137** nur minimal zu  $\delta_{11\text{B}} = -1.2$  ppm und  $-4.1$  ppm verschoben sind. Die Stabilität der Isomere beruht auf den *edge-to-face*-CH/ $\pi$ -Interaktionen der Dipp-Arylgruppen mit entsprechenden *ortho*-Arylprotonen des zentralen Gerüsts. Auch für beide Isomere von **137** lassen sich diese Wechselwirkungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachten, da die entsprechenden Arylprotonen durch den diamagnetischen Ringstrom der Dipp-Substituenten stark abgeschirmt und damit hochfeldverschoben sind. Für *anti*-**137** sind diese Protonen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{1\text{H}} = -4.69$  ppm und  $-4.21$  ppm vorzufinden. Dagegen liegen die Resonanzen für *syn*-**137** bei  $\delta_{1\text{H}} = -4.39$  ppm und  $-4.17$  ppm.

Zudem wurde das isolierte *anti*-**137** mittels IR-Spektroskopie im Festkörper untersucht, wobei für die Triazen-Funktionalität zwei charakteristische Absorptionsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1423$  cm<sup>-1</sup> und  $1251$  cm<sup>-1</sup> zu sehen sind, die im typischen Bereich ähnlicher 1-Aryl-3,3-dialkyltriazen-Struktur motive liegen (Abbildung 112, Anhang).<sup>[235]</sup>

Da das bisborylierte Triazen *anti*-**137** sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine hellgelbe Farbe aufweist, wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in THF aufgenommen (Abbildung 92, Anhang). Im Spektrum zeigt sich eine Hauptabsorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 348$  nm, die im Einklang mit der hellgelben Farbe der Verbindung in Lösung steht, sowie eine zweite, überlappende Bande geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 296$  nm.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Benzol konnten Einkristalle von *anti*-**137** in Form des *anti*-Isomers erhalten werden, welche eine Aufklärung der Festkörperstruktur über eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten (Abbildung 51).



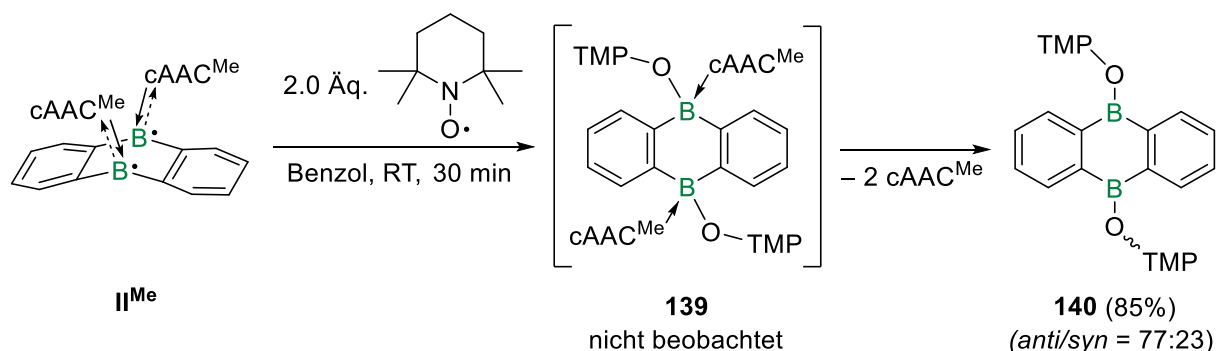
**Abbildung 51.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **137**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf *ortho*-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.3128(13), C21–B1 1.6351(14), B1–C1 1.6329(14), C1–C2 1.4255(13), C2–B2 1.6575(14), B2–C3 1.6604(14), C3–C4 1.4299(14), C4–B1 1.6476(14), B2–C22 1.6414(14), C22–N2 1.3142(13), B1–N3 1.6020(13), N3–B2 1.5720(13), N3–N4 1.2819(12), N3–N4 1.3153(12), H5⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.23, H6⋯Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.53, C4–B1–C1 100.99(7), C2–B2–C3 102.62(7), B1–N3–B2 99.91(7), N1–C21–B1–N3 122.26(10), N2–C22–B2–N3 151.67(9).

Die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des 1,1-Diboryltriazens **137**. Die Verbrückung der Boratome durch das  $\gamma$ -Stickstoffatom des Azids führt zu einer starken Biegung des zentralen Diboraanthracengerüsts, was sich in C4–B1–C1/C2–B2–C3-Winkeln von 100.99(7)° und 102.62(7)° zeigt. Der Schnittwinkel der annelierten Benzolebenen beträgt ca. 100.0°, wodurch Verbindung **137** insgesamt etwas stärker gebogen ist als das Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** (ca. 111.6°).<sup>[92]</sup> Die endobicyclischen B–C-Bindungen bewegen sich im Bereich zwischen 1.6329(14)–1.6604(14) Å und sind damit im typischen Bereich für B–C-Einfachbindungen.<sup>[152]</sup> Für die C1–C2- und C3–C4-Bindungen können Parameter von 1.4255(13) Å und 1.4299(14) Å bestimmt werden, sodass diese als aromatische C–C-Mehrfachbindungen klassifiziert werden können.<sup>[152]</sup> Es liegen im zentralen Diboraanthracengerüst demnach zwei isolierte Areneinheiten vor. Des Weiteren sind die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.6351(14) Å und 1.6414(14) Å) signifikant verlängert im Vergleich zum biradikalischen Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** (1.506(7)–1.527(7) Å) und liegen damit im Bereich von B–C-Einfachbindungen, da hier eine reine  $\sigma$ -Donation der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden zu den Borzentren ohne  $\pi$ -Rückbindung vorliegt.<sup>[92]</sup> Der daraus resultierende

Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen wird durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome ausgeglichen. Dies führt zu einer Verkürzung der N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen in den Pyrrolidineinheiten auf 1.3128(13) Å und 1.3142(13) Å, sodass diese als N–C-Doppelbindungen zu klassifizieren sind.<sup>[152]</sup> Die endocyclischen B1–N3- und N3–B2-Bindungen sind mit 1.6020(13) Å beziehungsweise 1.5720(13) Å leicht unterschiedlich, aber dennoch im Bereich von B–N-Einfachbindungen. Die N3–N4-Bindungslänge ist mit 1.2819(12) Å deutlich kürzer als die N4–N5-Bindungslänge mit 1.3153(12) Å, allerdings liegen beide Werte im Bereich zwischen einer N–N-Einfach- und Doppelbindung.<sup>[152]</sup> Dies deutet auf eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte über die gesamte Azideinheit hinweg hin. Außerdem lässt die Festkörperstruktur die *anti*-Konformation der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden erkennen, was sich an N1–C21–B1–N3/N2–C22–B2–N3-Torsionswinkeln von 122.26(10)° und 151.67(9)° zeigt. Durch diese Ausrichtung können die Dipp-Substituenten attraktive Wechselwirkungen mit den *ortho*-Arylprotonen der zentralen Diboraanthraceneinheit eingehen. Die entsprechenden H5/6 $\cdots$ Centroid<sub>Dipp</sub>-Abstände betragen dabei ca. 2.23 Å beziehungsweise 2.53 Å und sind damit ähnlich zu den für **133-S** und **133-Se** beobachteten, analogen Abständen (H $\cdots$ Centroid<sub>Dipp</sub> ca. 2.36–2.38 Å).

## 2.7.4 Reaktivität gegenüber TEMPO

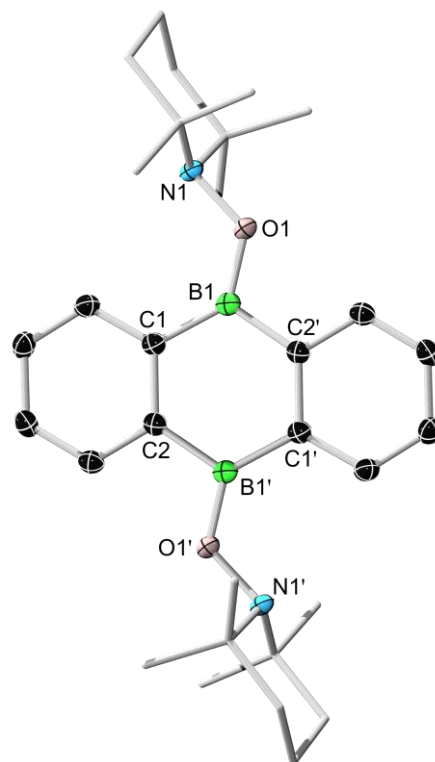
Aufgrund des biradikalischen Charakters des zweifach  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierten Diboraanthracens  $\text{II}^{\text{Me}}$  sollte dessen Reaktivität gegenüber anderen Radikalen untersucht werden, wobei hier TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) als persistentes Radikal gewählt wurde. Bei der Umsetzung von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit zwei Äquivalenten TEMPO war nach 30 Minuten bei Raumtemperatur eine Entfärbung der Reaktionsmischung und die Bildung einer klaren Lösung zu beobachten (Schema 44). Jedoch wurde hierbei nicht das Produkt der doppelten Radikalrekombination erhalten, sondern der zweifache Borinsäureester **140**, wobei das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung die Freisetzung von zwei Äquivalenten  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  erkennen ließ. Demzufolge lässt sich postulieren, dass anfänglich eine doppelte Radikalrekombination zum Intermediat **139** stattfindet, welches allerdings nicht spektroskopisch nachgewiesen werden kann, da dieses sofort zum Produkt **140** weiterreagiert. Eine solche Eliminierung der  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden ist ungewöhnlich, da diese meist sehr stark an das Lewis-saure Borzentrum gebunden sind und nicht einfach abstrahiert werden können. Der Borinsäureester **140** wurde nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 85% isoliert, wobei NMR-spektroskopische Untersuchungen das Vorhandensein von zwei Isomeren im Verhältnis von 77:23 zeigten. Diese wurden auf Grundlage der Symmetrie der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachteten Signalsätze als die *anti*- und *syn*-Isomere identifiziert, bei denen die jeweiligen TMP-Substituenten (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl) entweder entgegengesetzt oder zur gleichen Seite ausgerichtet sind.



**Schema 44.** Umsetzung von Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$  mit zwei Äquivalenten TEMPO zum zweifachen Borinsäureester **140** über die postulierte Zwischenstufe **139** und anschließender  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Eliminierung.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **140** zeigt für beide Isomere ein einziges breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 41.1$  ppm.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **140** in Benzol bei Raumtemperatur ließen sich Einkristalle des *anti*-Isomers für eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen, wodurch die Festkörperstruktur der Verbindung aufgeklärt werden konnte (Abbildung 52).



**Abbildung 52.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **140**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–B1 1.3636(16), B1–C1 1.5687(19), C1–C2 1.4181(17), C2–B1' 1.5800(18), O1–B1–C2' 110.00(11), O1–B1–C1 129.19(12).

In der Festkörperstruktur von **140** zeigt sich die *anti*-Anordnung der TMP-Substituenten. Die endocyclischen B1–C1- und C2–B1'-Bindungen sind mit 1.5687(19) Å und 1.5800(18) Å im Bereich verkürzter B–C-Einfachbindungen.<sup>[152]</sup> Dies ist typisch für derartige trigonal-planaren Borverbindungen, da durch den +M-Effekt der Arylsubstituenten das freie p-Orbital am Boratom populiert wird, was wiederum zu einer Bindungsverkürzung führt. Ähnlich verhält es sich mit dem O1–B1-Abstand, welcher mit 1.3636(16) Å im Bereich einer verkürzten B–O-Einfachbindung liegt, was auf den +M-Effekt des Sauerstoffatoms zurückgeführt werden kann. Die endocyclische C1–C2-Bindungslänge liegt mit 1.4181(17) Å im Bereich aromatischer C–C-Mehrfachbindungen und spricht für das Vorliegen von zwei isolierten Areneinheiten im Diboraanthracengerüst.<sup>[152]</sup> Zudem ist die Koordinationsumgebung der Boratome verzerrt trigonal-planar, was sich in einem O1–B1–C2'-Winkel von 110.00(11)° beziehungsweise einem O1–B1–C1-Winkel von 129.19(12)° zeigt.

Der Vergleich aller vorherig beschriebenen Untersuchungen zur Reaktivität des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup> zeigt insgesamt sehr unterschiedliche Reaktionsmuster. Einerseits lässt sich das Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> als  $\eta^6$ -Ligand in der Komplexchemie einsetzen, sodass zu

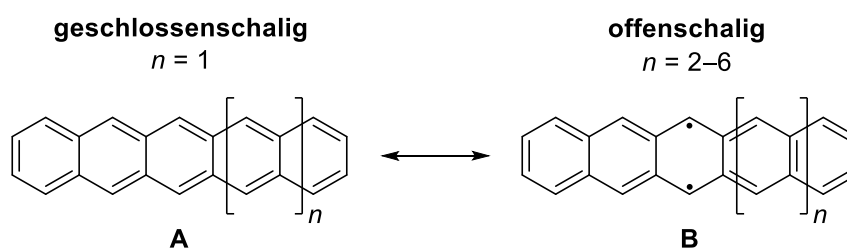


Diborabenzol **I** analoge Metallkomplexe der Chromtriade nachvollzogen werden konnte. Andererseits bietet die Verbindung eine molekulare Plattform für die Aktivierung von Diwasserstoff unter milden Bedingungen. Das Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> neigt außerdem dazu, Substrate zwischen den Borzentren unter Ausbildung einer Verbrückung zu aktivieren, was nicht nur bei den zuvor beschriebenen Reaktionen mit Chalogenen beobachtet wurde, sondern auch bei der Umsetzung mit Phenylazid. Ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf wurde hingegen bei der Reaktion mit TEMPO erzielt, in der es nach anfänglicher Radikalrekombination zur Bildung eines Borinsäureesters und Eliminierung der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden kommt.

## 2.8 Variation des $\pi$ -aromatischen Systems

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer  $cAAC^{Me}$ -stabilisierter Diboraacene sowie deren weiterführender Reaktivität. Dabei sollte der Einfluss der  $\pi$ -Systemgröße auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen näher untersucht werden. Das zweifach  $cAAC^{Me}$ -stabilisierte 1,4-Diborabenzol (**I**) zeigt, wie bereits einleitend erwähnt, als kleinster Vertreter der Diboraarene ein diamagnetisches Verhalten und besitzt eine planare Struktur im Festkörper.<sup>[69]</sup> Das zweifach  $cAAC^{Me}$ -stabilisierte 9,10-Diboraanthracen (**II<sup>Me</sup>**) hingegen weist einen biradikalischen und paramagnetischen Charakter auf.<sup>[92]</sup> Die konträren Eigenschaften können auf die Erweiterung des  $\pi$ -Systems ausgehend von Diborabenzol **I** durch Annelierung zweier Benzoleinheiten zurückgeführt werden. Aus diesem Grund war es von Interesse, einen ersten Vertreter eines neutralen 9,10-Diboranaphthalins im Rahmen dieser Arbeit darzustellen, da dieses eine interessante Schlüsselverbindung zwischen Diborabenzol **I** und dem 9,10-Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** darstellt. Dementsprechend sollte überprüft werden, inwiefern die Zielverbindung zentrale Eigenschaften beider Diboraarene vereint und in welchem elektronischen Grundzustand diese vorliegt.

Im Allgemeinen liegen carbocyclische Acene bis hin zum Pentacen in einem geschlossenschaligen, diamagnetischen Zustand vor (Abbildung 53, **A**). Theoretische Untersuchungen zeigen jedoch, dass Oligoacene ab Hexacen bis Decacen einen offenschaligen, biradikalischen Singulett-Grundzustand aufweisen, was auf die Verringerung der HOMO-LUMO-Abstände zurückzuführen ist. Im gleichen Zuge sinken auch die Singulett-Triplett-Aufspaltungen bei zunehmender Länge des  $\pi$ -Systems.<sup>[236-237]</sup> Des Weiteren verringert sich auch die Energie, die für das Aufbrechen der Acen- $\pi$ -Bindungen in der Kekulé-Schreibweise nötig ist. Bei höheren Acenen überwiegt daher der biradikalische Charakter und eine offenschalige Formulierung der Resonanzstruktur mit einem weiteren Clar-Sextett wird energetisch begünstigt (Abbildung 53, **B**).<sup>[238]</sup>



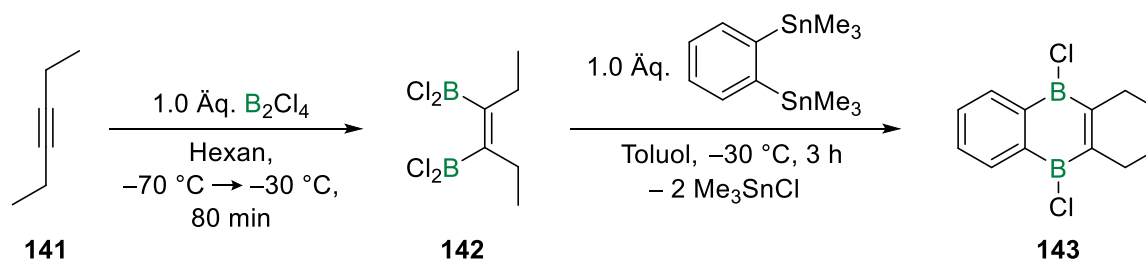
**Abbildung 53.** Geschlossenschalige (**A**) und offenschalige (**B**) Resonanzstrukturen carbocyclischer Acene in Abhängigkeit der Kettenlänge.

Die größeren Acene jenseits des Decacens besitzen quantenchemischen Rechnungen zufolge einen polyradikalischen Singulettzustand und können zudem als eindimensionale Leiter beschrieben werden,<sup>[239-242]</sup> wobei sich die Bandlücke einem Wert von null annähert.<sup>[97,238,243-244]</sup> Obwohl Verbindungen dieser Art interessante Halbleitermaterialien für vielfältige technische Anwendungen darstellen,<sup>[245]</sup> ist die Darstellung langkettiger Acene aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit und geringen Stabilität jedoch problematisch und es mangelt bislang an effizienten Synthesestrategien.<sup>[246-249]</sup> Die Inkorporation von Boratomen in derartige Systeme stellt einen alternativen Weg dar, den HOMO-LUMO-Abstand ohne eine  $\pi$ -Expansion zu verringern. Dies zeigt sich bereits anhand des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>**, welches trotz einer kleinen Anzahl annellierter Benzolringe ein biradikalisches Verhalten aufweist.<sup>[92]</sup> Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand aufgrund dessen darin, durch eine longitudinale Expansion des  $\pi$ -Systems die Synthese eines ersten Vertreters eines neutralen 6,13-Diborapentacens zu realisieren. Ein solches System könnte möglicherweise einen noch geringeren HOMO-LUMO-Abstand aufweisen und daher eine interessante Reaktivität versprechen.

## 2.8.1 Synthese und Reaktivität eines 1,4-Diboranaphthalins

### 2.8.1.1 Darstellung des 1,4-Diboranaphthalin-Grundgerüsts

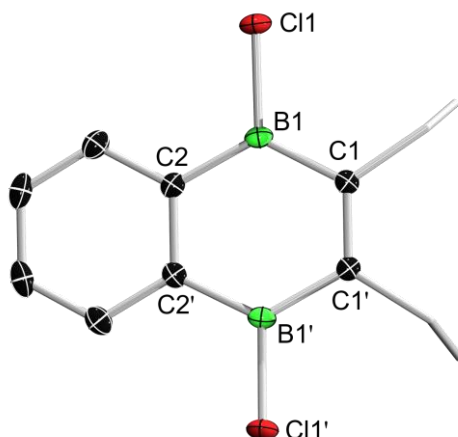
Der Aufbau des 1,4-Diboranaphthalin-Grundgerüsts erfolgte über einen Zinn-Bor-Austausch nach Literaturvorschrift von SIEBERT.<sup>[250]</sup> Hierfür wurde 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol mit einer äquimolaren Menge an 3,4-*cis*-Bis(dichlorboryl)hex-3-en (**142**), welches zuvor aus Tetrachlordiboran(4) ( $B_2Cl_4$ ) und Hex-3-in (**141**) dargestellt wurde,<sup>[251]</sup> bei  $-20\text{ °C}$  in Toluol über einen Zeitraum von drei Stunden zu Reaktion gebracht (Schema 45). Auf diese Weise wurde nach Aufarbeitung das 1,4-Dichlor-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin-Derivat **143** erhalten. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der analoge Ringschluss mit 1,2-*cis*-Bis(dichlorboryl)ethen zu einem unsubstituierten 1,4-Diboranaphthalin-Gerüst nicht möglich war, weshalb auf die literaturbekannte Synthesestrategie zurückgegriffen wurde.



**Schema 45.** Literaturbekannte Synthese des 1,4-Dichlor-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalins (**143**) ausgehend von Hex-3-in (**141**) über 3,4-*cis*-Bis(dichlorboryl)hex-3-in (**142**).

Die Verbindung **143** wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 59.1$  ppm detektiert, wobei auch die übrigen Daten in Übereinstimmung mit der Literatur sind.<sup>[250]</sup> Da für die Verbindung bislang keine Festkörperstruktur bekannt ist, sollten die Literaturdaten entsprechend ergänzt werden.

So konnten durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **143** in Pentan bei  $-30$  °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 54).

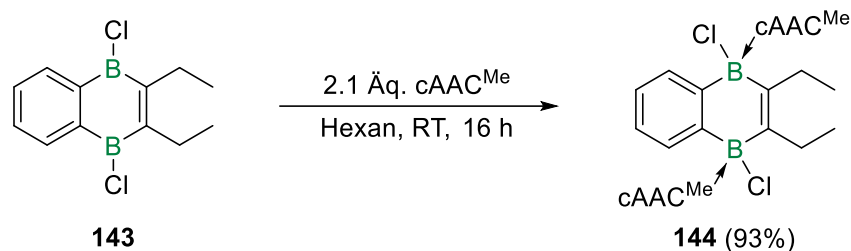


**Abbildung 54.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **143**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.5612(18), B1–C2 1.5534(18), C1–C1' 1.366(3), C2–C2' 1.413(3), B1–Cl1 1.7780(18).

Die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur ergibt für die endocyclischen B1–C1- und B1–C2-Bindungen Längen von 1.5612(18) Å beziehungsweise 1.5534(18) Å, die beide im Bereich von B–C-Einfachbindung liegen. Während die C1–C1'-Bindungslänge mit 1.366(3) Å im Bereich einer C–C-Doppelbindung liegt, weist die C2–C2'-Bindung mit einer Länge von 1.413(3) Å eher auf eine aromatische C–C-Mehrfachbindung hin, da diese Teil der annulierten Benzoleinheit ist.<sup>[152]</sup> Zudem stehen die Ethylsubstituenten in einer *syn*-Anordnung zueinander.

### 2.8.1.2 Synthese des Lewis-Basen-Addukts **144**

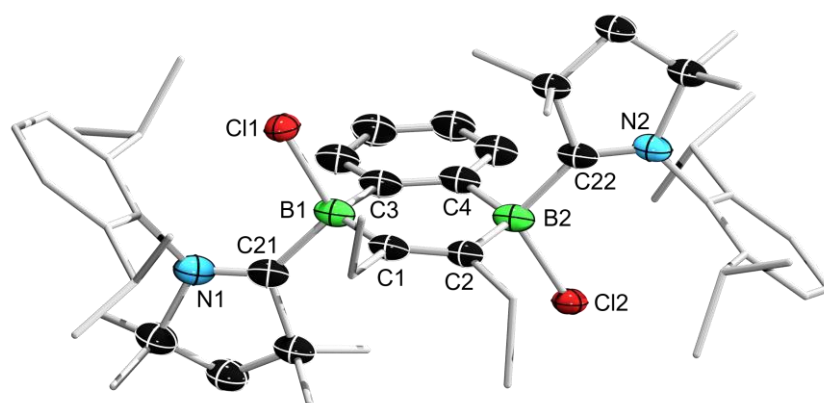
Im weiteren Verlauf wurde das Diboranaphthalinderivat **143** schließlich mit 2.1 Äquivalenten  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  in Hexan bei Raumtemperatur versetzt, wobei das sofortige Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet wurde (Schema 46). Nach Aufarbeitung gelang es, das zweifache  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Addukt  $(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2$  (**144**) als farbloser Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 93% zu isolieren.



**Schema 46.** Darstellung des zweifachen Addukts  $(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Cl}_2$  (**144**) durch Umsetzung des 1,4-Dichlor-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin-Derivats **143** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ .

Die Verbindung **144** zeigt eine äußerst geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und neigt in halogenierten Lösungsmitteln zur Zersetzung, weshalb diese nicht mittels NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden konnte. Daher wurde die Verbindung mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Das  $^{11}\text{B}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektrum von **144** zeigt eine isotrope Resonanz bei  $\delta_{11\text{B}} = 1.5$  ppm ( $C_Q = 1.96$ ,  $\eta_Q = 0.776$ ), die im Bereich literaturbekannter Verschiebungen für  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Diaryl(halogen)borane liegt.<sup>[92]</sup> Dies gilt auch für das  $^{15}\text{N}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum, in welchem ein Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta_{15\text{N}} = -146.4$  ppm detektiert wird.<sup>[106]</sup>

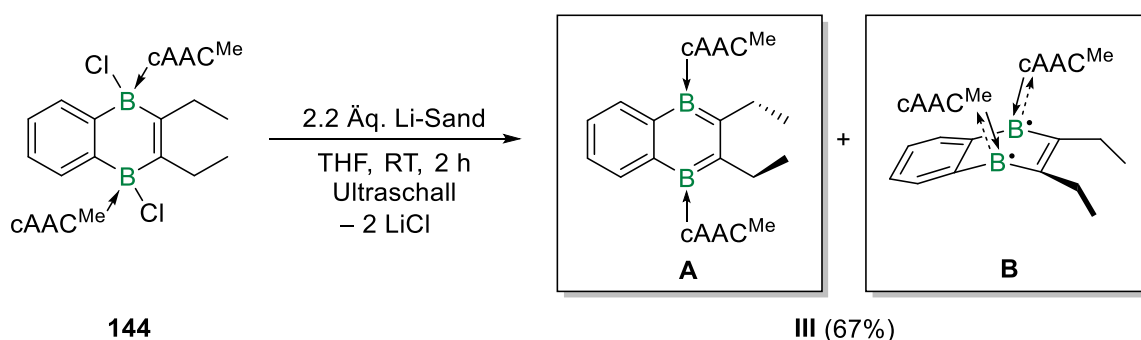
Es gelang außerdem, geeignetes einkristallines Material von **144** für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wodurch die Struktur im Festkörper aufgeklärt wurde (Abbildung 55). Aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls auf dem Inversionszentrum der Zelle können jedoch keine genauen Bindungsparameter diskutiert werden. Dennoch beweist die Festkörperstruktur zweifelsfrei die Konnektivität der Verbindung.



**Abbildung 55.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **144**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund einer Fehlordnung des gesamten Moleküls auf dem Inversionszentrum können keine Bindungsparameter diskutiert werden, jedoch kann die Konnektivität der Struktur zweifelsfrei belegt werden.

## 2.8.1.3 Reduktion zum Lewis-Basen-stabilisierten 1,4-Diboranaphthalin III

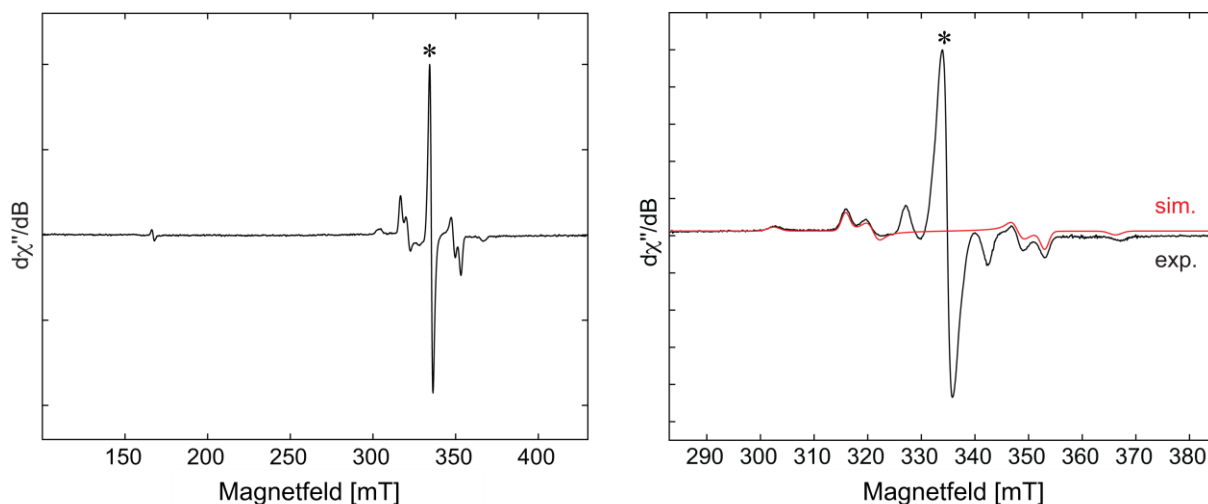
Ausgehend vom zweifachen cAAC<sup>Me</sup>-Addukt **144** sollte nun die Reduktion zur neutralen Zielverbindung durchgeführt werden. Hierfür wurde das Addukt **144** mit 2.2 Äquivalenten Lithiumsand in THF umgesetzt (Schema 47). Die Reaktionsmischung wurde anschließend für zwei Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt, wobei die Bildung einer dunkelgrünen Lösung beobachtet werden konnte. Nach weiterer Aufarbeitung wurde das neutrale 1,4-Diboranaphthalin (2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**III**) als grünbrauner Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 67% isoliert.



**Schema 47.** Reduktion des zweifachen cAAC<sup>Me</sup>-Addukts **144** mit Lithiumsand zum neutralen 1,4-Diboranaphthalin (2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**III**) in Form der planaren (**A**) und gebogenen (**B**) Konformere.

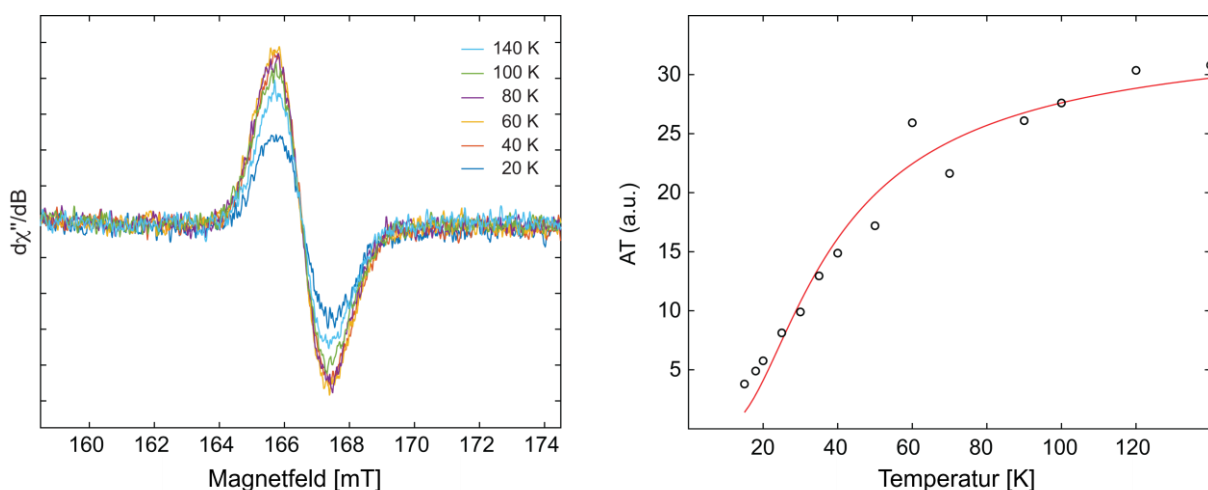
Wie die weiterfolgenden experimentellen und quantenchemischen Studien zeigen, entsteht das Produkt bei der Reduktion in einer komplexen Mischung von Konformeren, die sich grundsätzlich in ihrem elektronischen Grundzustand unterscheiden. Dieser ist eng verknüpft mit der Geometrie des jeweiligen Isomers, wobei sowohl planare Konformere (**A**) als auch stark gebogene Konformere (**B**) vorliegen (*vide infra*).

Bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Produkts **III** erwies sich dieses als NMR-inaktiv, sodass zunächst ein biradikalischer Charakter der Verbindung vermutet wurde. Unerwarteterweise wird im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum jedoch eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm detektiert, welche den flachen Konformeren (**A**) zugeschrieben werden kann. Um den elektronischen Grundzustand der Verbindung **III** aufzuklären, wurden daher ESR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur durchgeführt (Abbildungen 56 und 57). Bei Raumtemperatur hier ein sehr breites Signal mit einem isotropen *g*-Wert von  $g_{\text{iso}} = 2.004$  beobachtet (Abbildung 120, Anhang). Beim Abkühlen der Probe schärft dieses deutlich auf und es zeigt sich eine komplexe Aufspaltung mit einem typischen Triplettmuster.<sup>[92]</sup> Hierbei werden Simulationsparameter von  $g_1 = 2.0016$ ,  $g_2 = 2.0023$ ,  $g_3 = 2.005$ ,  $D = 0.0298 \text{ cm}^{-1}$  und  $E = 0.0016 \text{ cm}^{-1}$  erhalten.



**Abbildung 56.** Links: Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum von **III** in gefrorener Toluollösung bei 70 K. Rechts: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum von **III** mit mit Simulationsparametern von  $g_1 = 2.0016$ ,  $g_2 = 2.0023$ ,  $g_3 = 2.005$ ,  $D = 0.0298 \text{ cm}^{-1}$  und  $E = 0.0016 \text{ cm}^{-1}$ . Das mit dem Stern markierte Signal (\*) ist auf eine monoradikalische Verunreinigung zurückzuführen, die beim Lösen der Probe entsteht.

Unter Verwendung der Punkt-Dipol-Näherung lässt sich der räumliche Abstand der ungepaarten Spins zudem auf  $4.43 \text{ \AA}$  schätzen. Des Weiteren wird eine monoradikalische Verunreinigung detektiert, die vermutlich beim Lösen der Substanz in Toluol entsteht und auf die hohe Empfindlichkeit der Verbindung hinweist. Das Diboranaphthalin **III** zeigt bei tiefer Temperatur zudem ein für Biradikale typisches Halbfeldsignal, dessen Doppelintegralintensität in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht wurde (Abbildung 57).

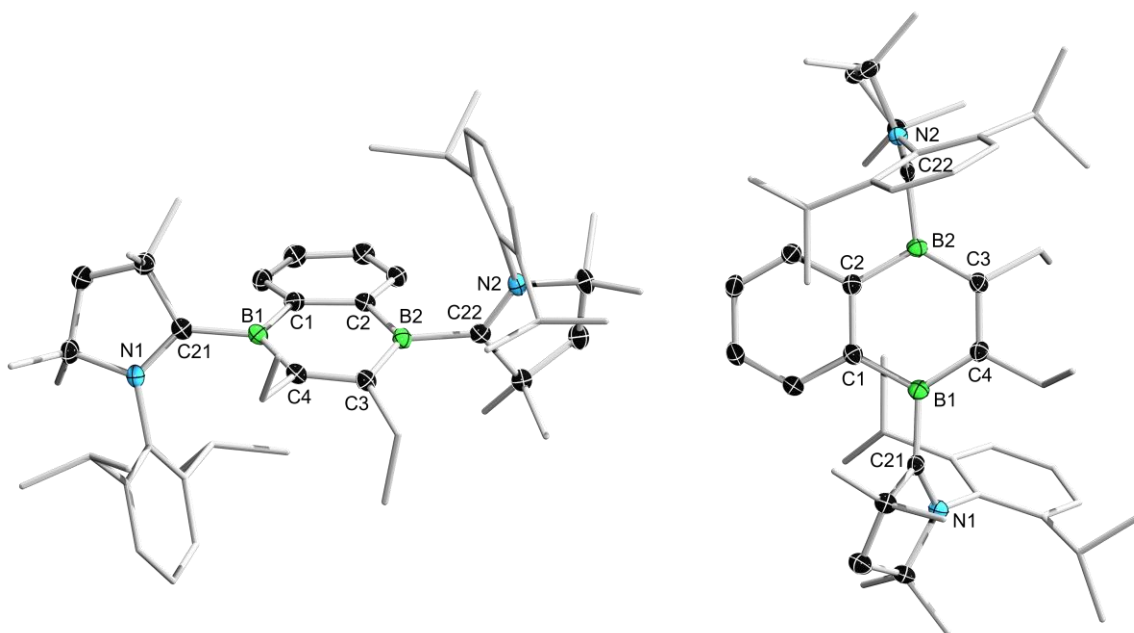


**Abbildung 57.** Links: X-Band-ESR-Spektren von **III** in gefrorener Toluollösung zwischen 20 K und 70 K mit Nahansicht des Halbfeldsignals. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Doppelintegralintensität  $A$  in gefrorener Toluollösung. Kreise ( $\circ$ ) repräsentieren die experimentellen Ergebnisse und die rote Linie die Näherung durch das Bleaney-Bowers-Modell. Singulett-Triplett-Abstand:  $\Delta E_{ST} = 0.14 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $2J = -47.6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mithilfe des Bleaney-Bowers-Modells lässt sich ein sehr kleiner Singulett-Triplett-Abstand von  $\Delta E_{ST} = 0.14 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $2J = -47.6 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmen,<sup>[252]</sup> der in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie der des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup> ( $\Delta E_{ST} = 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[92]</sup> Der gebogene Anteil **B** des Diboranaphthalins **III** liegt demnach ebenfalls in einem Singulett-Grundzustand vor, wobei der entsprechende Triplettzustand thermisch leicht erreichbar ist.

Aufgrund der dunkelgrünen Farbe des Diboranaphthalins **III** in Lösung wurde zur weiteren Charakterisierung ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in Benzol aufgenommen (Abbildung 93, Anhang). Dieses zeigt ein Hauptabsorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$  sowie eine weitere Absorptionsbande etwas geringerer Intensität bei  $\lambda_2 = 444 \text{ nm}$ , die für die dunkelgrüne Farbe der Verbindung in Lösung verantwortlich ist. Im langwelligen NIR-Bereich lässt sich zudem eine sehr breite Absorptionsbande bei  $\lambda_3 = 934 \text{ nm}$  erkennen.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **III** in Benzol bei Raumtemperatur konnten Einkristalle in Form eines planaren Konformers **A** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 58).



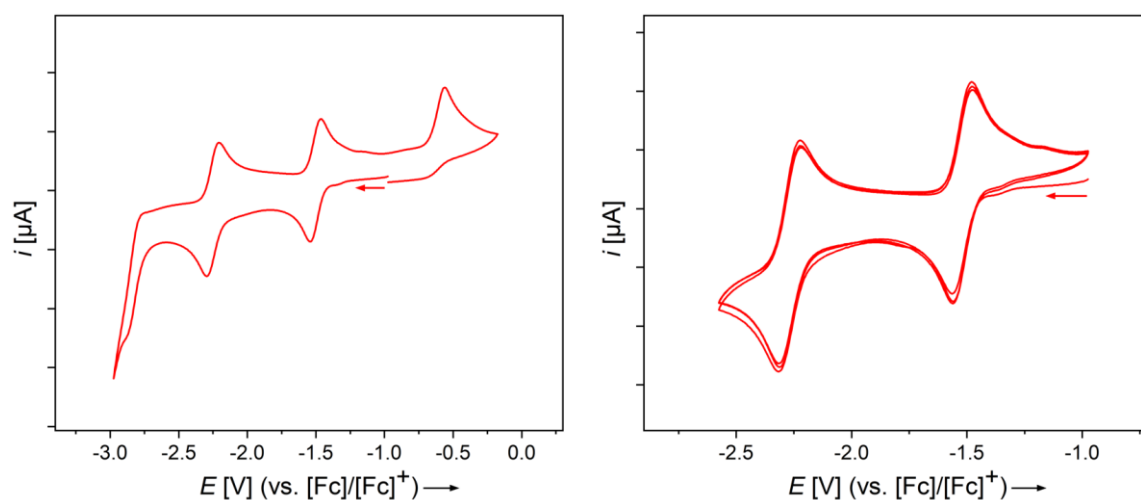
**Abbildung 58.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **III** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.3555(17), C21–B1 1.561(2), B1–C1 1.549(2), C1–C2 1.4420(19), C2–B2 1.548(2), B2–C3 1.493(2), C3–C4 1.4295(19), C4–B1 1.500(2), B2–C22 1.6040(19), C22–N2 1.3141(17),  $\Sigma(\angle B1)$  359.81(21),  $\Sigma(\angle B2)$  359.41(21), N1–C21–B1–C4 56.7(2), N2–C22–B2–C3 105.91(17), B1–C1–C2–B2 3.09(18), B2–C3–C4–B1 10.72(19).

In der kristallographisch ermittelten Festkörperstruktur bestätigt sich die erfolgreiche Bildung des neutralen Diboranaphthalins **III**. Anders als das Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> besitzt



Verbindung **III** eine annähernd planare Struktur, wobei die  $B_2C_4$ -Einheit eine leichte Verdrillung aufweist, was sich an unterschiedlichen endocyclischen  $B-C-B$ -Torsionswinkeln von  $3.09(18)^\circ$  für  $B1-C1-C2-B2$  und  $10.72(19)^\circ$  für  $B2-C3-C4-B1$  zeigt. Die Ethylgruppen am Diboranaphthalingerüst zeigen zudem in entgegengesetzte Richtungen. Die  $cAAC^{Me}$ -Liganden sind derartig angeordnet, dass die sterisch anspruchsvollen Dipp-Substituenten über und unter die Diboranaphthalinebene zeigen. Beide Liganden sind jedoch unterschiedlich weit aus der Ebene gedreht, was an deutlich verschiedenen Torsionswinkeln von  $56.7(2)^\circ$  für  $N1-C21-B1-C4$  und  $105.91(17)^\circ$  für  $N2-C22-B2-C3$  festgemacht werden kann. Eindeutige Unterschiede treten auch bei den Längen der exocyclischen  $B-C_{Carben}$ -Bindungen auf, die  $1.561(2) \text{ \AA}$  ( $B1-C21$ ) beziehungsweise  $1.6040(19) \text{ \AA}$  ( $B2-C22$ ) betragen. Daraus lässt sich folgern, dass die  $\pi$ -Rückbindung der zentralen  $B_2C_4$ -Einheit zu den  $cAAC^{Me}$ -Liganden umso besser ist, je eher diese parallel zur Diboranaphthalinebene ausgerichtet sind. Dementsprechend sind auch die  $N-C_{Carben}$ -Bindungen innerhalb der Pyrrolidineinheiten mit Längen von  $1.3555(17) \text{ \AA}$  ( $N1-C21$ ) und  $1.3141(17) \text{ \AA}$  ( $N2-C22$ ) deutlich verschieden. Die endocyclischen  $B-C$ -Bindungen liegen im Bereich zwischen  $1.493(2)$ – $1.549(2) \text{ \AA}$  und sind teilweise deutlich verkürzt verglichen mit den analogen Bindungen im halogenierten Grundgerüst **143** ( $1.5612(18) \text{ \AA}$  und  $1.5534(18) \text{ \AA}$ ). Dies deutet auf eine gewisse Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte innerhalb des  $B_2C_4$ -Rings hin. Zudem liegen die endocyclischen  $C-C$ -Bindungen in der  $B_2C_4$ -Einheit mit  $1.4420(19) \text{ \AA}$  ( $C1-C2$ ) und  $1.4295(19) \text{ \AA}$  ( $C3-C4$ ) in einem typischen Bereich für aromatische  $C-C$ -Mehrfachbindungen.<sup>[152]</sup>

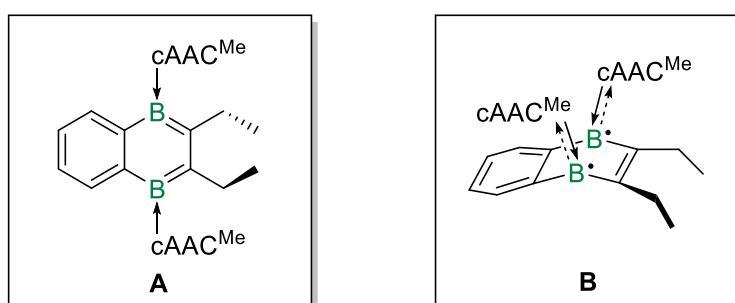
Um die Redox Eigenschaften des Diboranaphthalins **III** weitergehend zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme (vs.  $[Fc]/[Fc]^+$ -Redoxpaar) in THF aufgenommen (Abbildung 59).



**Abbildung 59.** Cyclovoltammogramme von **III** in THF/ $[nBu_4N][PF_6]$  ( $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gemessen bei  $250 \text{ mV s}^{-1}$  Scanrate mit voltammetrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{1/2,1} = -2.25 \text{ V}$ ,  $E_{1/2,2} = -1.51 \text{ V}$ ,  $E_{pa} = -0.56 \text{ V}$ .

Insgesamt können zwei reversible Redoxereignisse bei Halbstufenpotentialen von  $E_{1/2_1} = -2.25$  V und  $E_{1/2_2} = -1.51$  V beobachtet werden, die ausgehend von der Neutralverbindung jeweils einer Einelektronenreduktion entsprechen. Zusätzlich wird ein irreversibler Oxidationsprozess bei einem Potential von  $E_{pa} = -0.56$  V gemessen.

Um die komplexe elektronische Situation des Diboranaphthalins **III** aufzuklären, wurden quantenchemische Berechnungen von DR. MERLE ARROWSMITH auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau durchgeführt. Zudem stand die Aufklärung der konträren NMR- und ESR-spektroskopischen Beobachtungen im Fokus, die die Frage nach dem elektronischen Grundzustand der Verbindung aufwerfen. So ergeben quantenchemische Geometrieoptimierungen ausgehend von einem planaren als auch einem gebogenen Diboranaphthalin-Grundgerüsts eine Reihe stabiler Konformere. Diese unterscheiden sich in der relativen Anordnung der Ethylgruppen (*syn/anti*) und der Dipp-Substituenten (*syn/anti*) zueinander beziehungsweise in Bezug zum Diboranaphthalingerüst. Dies hat allerdings einen drastischen Einfluss sowohl auf die Gerüststruktur als auch die elektronische Situation des Diboranaphthalins **III**. Hierbei werden sowohl planare als auch gebogene Konformere erhalten, wobei erstere in einen diamagnetischen Anteil **A** und letztere in einen paramagnetischen Anteil **B** des Diboranaphthalins **III** eingeteilt werden können, wie im Folgenden erläutert werden soll. Die in Abbildung 60 gezeigten Lewis-Formeln stellen repräsentativ diese beiden Anteile dar.



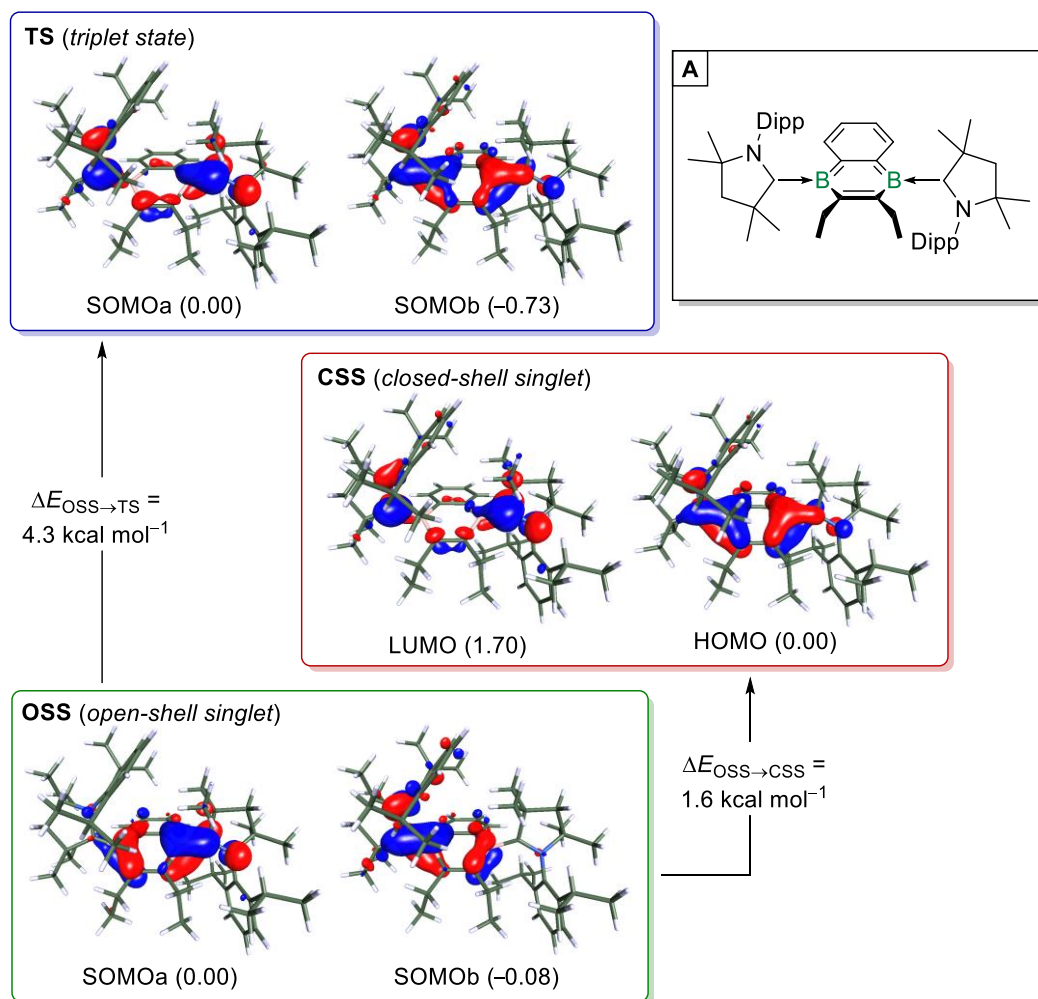
**Abbildung 60.** Diamagnetischer (**A**) und paramagnetischer (**B**) Anteil des Diboranaphthalins **III** am Beispiel repräsentativer Konformere.

Je nach relativer Orientierung der Ethylgruppen und der Dipp-Substituenten zueinander können sowohl für ein planares System (**A**) als auch ein gebogenes System (**B**) jeweils sechs stabile Konformere gefunden werden, wobei alle gebogenen Konformere insgesamt stabiler sind als die planaren. Für vier der planaren Konformere wird als stabilster Zustand ein geschlossenschaliger Singulett-Grundzustand gefunden, für die anderen zwei hingegen ein offenschaliger Singulett-Grundzustand. Der nächsthöhere Zustand für alle sechs Systeme ist der jeweilig andere Singulettzustand, sodass alle Verbindungen nach außen ein

diamagnetisches Verhalten zeigen. Die entsprechenden Triplettzustände sind energetisch deutlich höher angesiedelt und daher bei Raumtemperatur nicht populiert, wodurch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Aktivität des Diboranaphthalins **III** erklärt werden kann. Die berechneten chemischen Verschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen liegen für alle sechs planaren Konformere im Bereich von  $\delta_{11\text{B}} = 25.8\text{--}31.1$  ppm und sind in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten chemischen Verschiebung des Diboranaphthalins **III** ( $\delta_{11\text{B}} = 24.8$  ppm). Die sechs Konformere mit gebogenem Grundgerüst besitzen dagegen alle einen offenschaligen Singulett-Grundzustand. Der entscheidende Unterschied zu den planaren Konformeren liegt darin, dass eine äußerst geringe energetische Separierung zu den nächsthöheren Triplettzuständen vorliegt. Dadurch sind diese Zustände thermisch leicht erreichbar und dementsprechend populiert, woraus das im ESR-Spektrum beobachtete charakteristische Triplettssignal resultiert.

Im Folgenden sollen diese Resultate repräsentativ am jeweilig stabilsten Konformer innerhalb der Systeme **A** und **B** veranschaulicht werden. Im Falle der planaren Systeme **A** nehmen die Ethylgruppen im stabilsten Isomer eine *syn*-Konformation ein, wohingegen die Dipp-Substituenten in unterschiedliche Richtungen zeigen, sodass diese überhalb und unterhalb der Diboranaphthalinebene ausgerichtet sind (Abbildung 61, oben rechts). Hierbei sei angemerkt, dass das im Festkörper charakterisierte, planare Konformer, bei welchem die Ethylgruppen entgegengesetzt ausgerichtet sind, nur geringfügig instabiler ist (*vide supra*). Für das gebogene, paramagnetische System **B** liegen die Ethylgruppen im stabilsten Konformer ebenfalls in einer *syn*-Stellung vor. Die Dipp-Substituenten zeigen in verschiedene Richtungen, jedoch sind beide in diesem Falle überhalb des gebogenen Diboranaphthalingerüsts angeordnet (Abbildung 62, oben rechts).

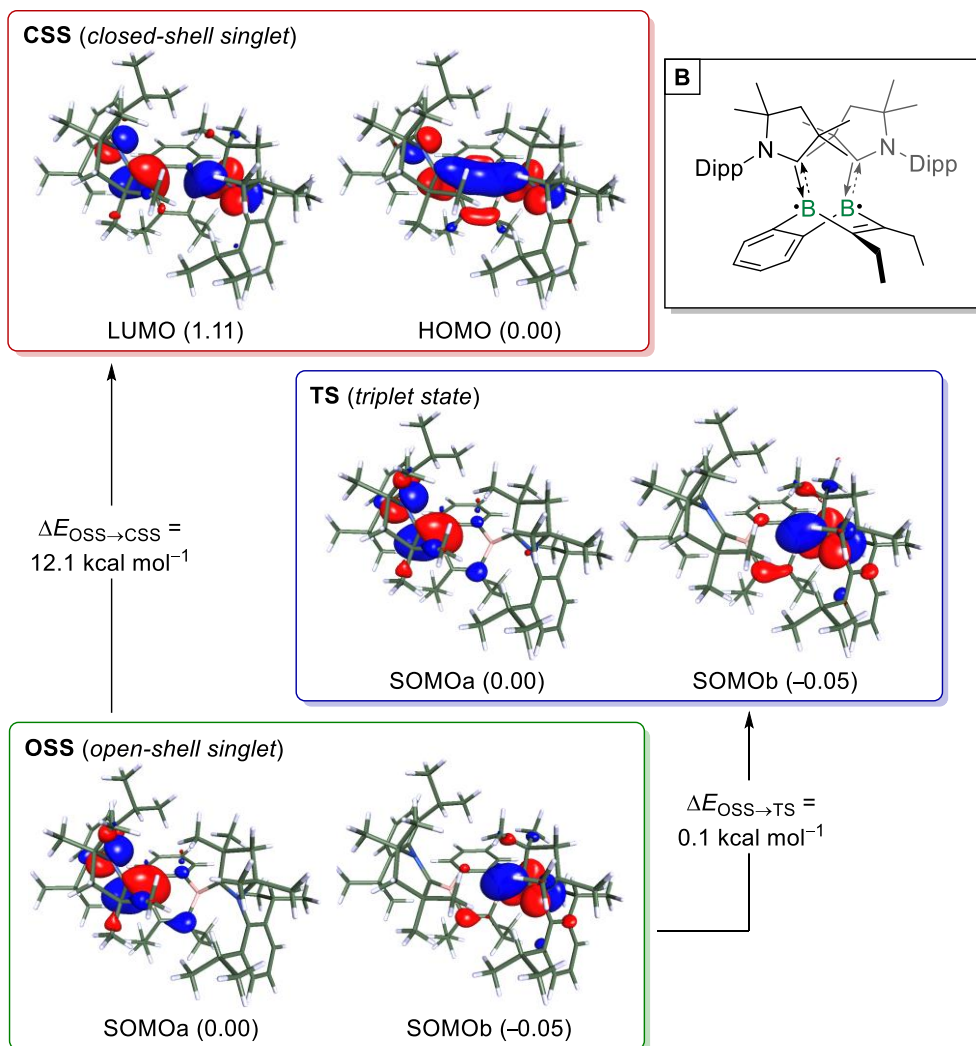
Es wurden weiterführende quantenchemischen Berechnungen (UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau) für die stabilsten Konformere der elektronischen Systeme **A** und **B** vorgenommen, wobei mögliche elektronischen Zustände sowie die relative energetische Lage dieser Zustände zueinander berücksichtigt wurden. So liegt für das Konformer **A** ein offenschaliger Singulett-Grundzustand (OSS = *open-shell singlet*) vor, wobei die entsprechenden SOMOs (SOMO = *singly occupied molecular orbital*) jeweils hauptsächlich auf den B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen lokalisiert sind mit einem kleinen Beitrag der C–B–C- $\pi$ -Bindung auf der gegenüberliegenden Seite (Abbildung 61).



**Abbildung 61.** Ausgewählte Grenzorbitale mit relativen Grundzustands-SCF-Energien ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) (SCF = *self-consistent field*) des offenschaligen Singulettzustands (OSS), des Triplettzustands (TS) und des geschlossenschaligen Singulettzustands (CSS) des planaren Konformers **A** des Diboranaphthalins **III** sowie Nullpunkt-korrigierte, adiabatische Energiedifferenzen  $\Delta E_0$  berechnet auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau (Isoflächenwert: 0.04 a.u.).

Der geschlossenschalige Singulettzustand (CSS = *closed-shell singlet*) ist lediglich um  $\Delta E_{\text{OSS} \rightarrow \text{CSS}} = 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher und damit thermisch leicht erreichbar. Das LUMO liegt hierbei hauptsächlich auf den B–C<sub>Carben</sub>–N- $\pi$ -Gerüsten, wohingegen das HOMO eher als  $\pi$ -Bindungen innerhalb der BC<sub>3</sub>-Einheiten vorzufinden ist. Energetisch noch höher liegt dagegen der offenschalige Triplettzustand (TS = *triplet state*) mit einer Energiedifferenz von  $\Delta E_{\text{OSS} \rightarrow \text{TS}} = 4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , weshalb dieser nahezu nicht populiert wird, woraus auch die NMR-Aktivität der Verbindung resultiert. Die SOMOs des Triplettzustands besitzen zudem eine starke Ähnlichkeit zu HOMO und LUMO des geschlossenschaligen Singulettzustands.

Bei der Betrachtung der energetischen Zustände für das stabilste, gebogene Konformer des paramagnetischen Anteils **B** findet sich ebenfalls ein offenschaliger Singulett-Grundzustand mit vollständig disjunktem Charakter (Abbildung 62). Die entsprechenden SOMOs sind dabei jeweils spiegelbildlich auf den B–C<sub>Carben</sub>–N- $\pi$ -Gerüsten lokalisiert.



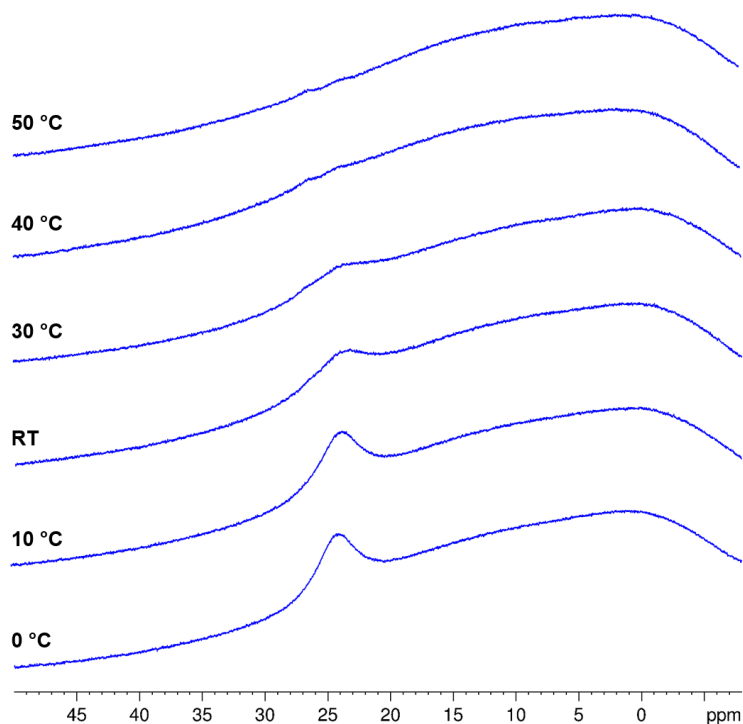
**Abbildung 62.** Ausgewählte Grenzorbitale mit relativen Grundzustands-SCF-Energien ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) des offenschaligen Singulettzustands (OSS), des Tripletzustands (TS) und des geschlossenschaligen Singulettzustands (CSS) des gebogenen Konformers **B** des Diboranaphthalins **III** sowie Nullpunkt-korrigierte, adiabatische Energiedifferenzen  $\Delta E_0$  berechnet auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau (Isoflächenwert: 0.04 a.u.).

Die energetische Separierung zum nächsthöheren, offenschaligen Tripletzustand ist mit  $\Delta E_{\text{OSS} \rightarrow \text{TS}} = 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  vernachlässigbar klein, sodass eine thermische Population dieses Zustands möglich ist, was mit den ESR-spektroskopischen Messungen im Einklang steht. Die SOMOs des Tripletzustands sind nahezu identisch zu denen des offenschaligen Singulettzustands. In diesem Fall liegt der geschlossenschalige Singulettzustand mit einer energetischen Differenz von  $\Delta E_{\text{OSS} \rightarrow \text{CSS}} = 12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  maßgeblich höher, sodass dieser nicht

populiert wird. Das entsprechende LUMO ist entlang der B–C<sub>Carben</sub>–N- $\pi$ -Gerüste vorzufinden, wobei das HOMO weitläufig über die zentrale B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit bis hin zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden verteilt ist. Die elektronische Struktur des stabilsten gebogenen Konformers **B** ist damit völlig analog zu der des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup>.<sup>[92]</sup>

Vergleicht man nun die beiden stabilsten Konformere, so ist das gebogene Konformer **B** um  $\Delta E = 8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als das planare Konformer **A**. Bei der Reduktion werden beide Verbindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit unabhängig voneinander gebildet. Um die Entstehung der strukturell und elektronisch unterschiedlichen Systeme **A** und **B** nachzuvollziehen, wurden die Radikalkationen [(2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]<sup>\*+</sup> in den Geometrien der stabilsten Isomere berechnet. Diese lassen sich als wichtige Intermediate bei der Reduktion des Addukts **144** zum neutralen Diboranaphthalin **III** postulieren. So ist das planare Radikalkation um  $\Delta E = 12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als das gebogene. Daher kann das Konformer **A** als das kinetische und das Konformer **B** als das thermodynamische Produkt bezeichnet werden.

Um zu überprüfen, ob die Konformere ineinander umgewandelt werden können, wurden <sup>11</sup>B-NMR-Spektren bei variabler Temperatur im Bereich zwischen 0 °C und 50 °C aufgenommen (Abbildung 63).

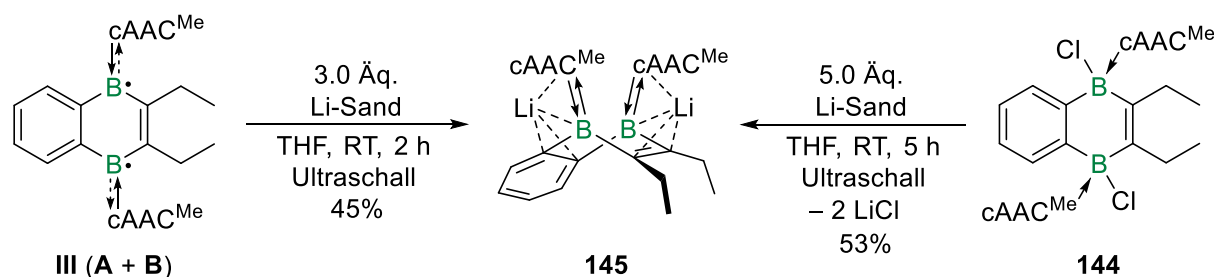


**Abbildung 63.** Temperaturabhängige <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von Diboranaphthalin **III** im Bereich zwischen 0 °C und 50 °C.

Ausgehend von Raumtemperatur zeigt sich beim Abkühlen auf 10 °C eine deutliche Aufschärfung der Resonanz bei  $\delta_{11B} = 24.8$  ppm, wobei dieser Effekt beim weiteren Abkühlen auf 0 °C nicht stärker wird. Wird die NMR-Probe dagegen erhitzt, so lässt sich bereits bei 30 °C eine starke Verbreiterung der Resonanz erkennen, die beim schrittweisen Erhöhen auf 40 °C und schließlich 50 °C fast vollständig verschwindet. Dieser Effekt ist vollständig reversibel, da die Resonanz beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder im Spektrum sichtbar wird. Daraus lässt sich folgern, dass bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht der konformeren Spezies **A** und **B** vorliegt, welches durch Erhitzen fast vollständig zur energetisch günstigeren und NMR-inaktiven Form **B** verschoben wird. Beim Übergang zu Raumtemperatur pendelt sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder ein, wobei durch das weitere Abkühlen schließlich ein konstantes Verhältnis beider Spezies **A** und **B** erhalten wird. Da die energetische Barriere für die gegenseitige Umwandlung bei tiefer Temperatur nicht mehr überwunden werden kann, bleibt das Verhältnis ab hier an konstant.

#### 2.8.1.4 Weitere Reduktion zum Diboranaphthalin-Dianion **145**

Da das Cyclovoltammogramm des Diboranaphthalins **III** die Möglichkeit einer zweifachen Reduktion aufzeigte, sollte dies im Folgenden synthetisch nachvollzogen werden. Im Zuge dessen wurde **III** mit drei Äquivalenten Lithiumsand in THF versetzt und für zwei Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt (Schema 48). Hierbei wurde ein allmählicher Farbumschlag der Reaktionsmischung nach tiefrot beobachtet. Nach Aufarbeitung gelang es, das Dianion  $\text{Li}_2[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  (**145**) als orangene Kristalle in einer mittleren Ausbeute von 45% zu isolieren. Alternativ konnte das Produkt auch ausgehend vom zweifachen  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Addukt **144** durch die Umsetzung mit fünf Äquivalenten Lithiumsand im Ultraschallbad für fünf Stunden erhalten werden. In diesem Falle war eine minimal höhere Ausbeute von 53% zu verzeichnen.



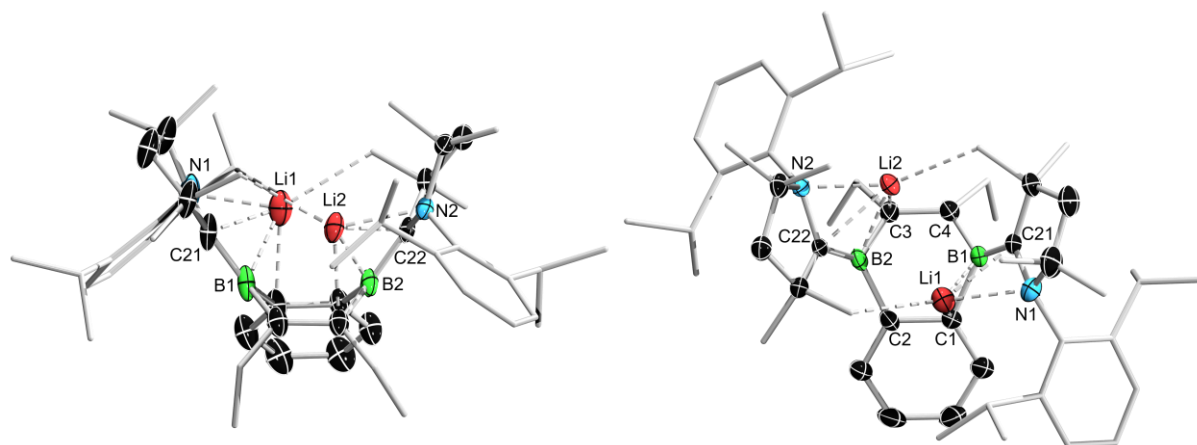
**Schema 48.** Synthese des Dianions  $\text{Li}_2[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$  (**145**) durch Reduktion des Diboranaphthalins **III** mit Lithiumsand sowie alternative Syntheseroute ausgehend vom zweifachen  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Addukt **144**.

Für die dianionische und zugleich diamagnetische Verbindung **145** wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 13.3$  ppm detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich neben der Hauptspezies (94%) noch eine zweite Spezies (6%) erkennen, die ebenfalls einen vollständig unsymmetrischen Signalsatz aufweist und einer Ionen-separierten Struktur der Form  $[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Mc}})_2\text{Li}][\text{Li}(\text{thf})_4]$  zugeordnet werden kann. Diese Beobachtung wird auch durch das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum gestützt, das für die Hauptspezies zwei Resonanzen bei  $\delta_{7\text{Li}} = 0.43$  ppm und  $0.27$  ppm zeigt, was auf eine ähnliche Koordinationsumgebung der Lithiumionen schließen lässt. Für die Nebenspezies lassen sich dagegen zwei Resonanzen geringerer Intensität bei  $\delta_{7\text{Li}} = 0.18$  ppm und  $-5.85$  ppm detektieren, von denen erstere in einem ähnlichen Bereich wie die Resonanzen des Hauptisomers liegt. Die zweite, hochfeldverschobene Resonanz deutet auf eine deutlich unterschiedliche Koordinationsumgebung des zweiten Lithiumions hin, was im Einklang mit der postulierten Ionen-separierten Formel steht.

Beim Versuch, das Diboranaphthalin-Dianion **145** mittels UV/Vis-Spektroskopie in Lösung zu untersuchen, erwies diese sich als äußerst empfindlich. So zersetzte diese sich in niedrigen Konzentrationen in Lösung zum neutralen Diboranaphthalin **III**, was sich nicht nur farblich, sondern auch beim Vergleich der aufgenommenen Spektren zeigte.

Geeignete Einkristalle von **145** für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Benzollösung der Verbindung bei Raumtemperatur erhalten (Abbildung 64). Ähnlich zur Festkörperstruktur des Addukts **144** liegt auch für **145** eine komplette rotationsbedingte Fehlordnung der zentralen Diboranaphthalineinheit vor, sodass auch in diesem Fall keine genauen Bindungsparameter diskutiert werden können. Es kann jedoch zweifelsfrei die Konnektivität der Verbindung bewiesen werden.





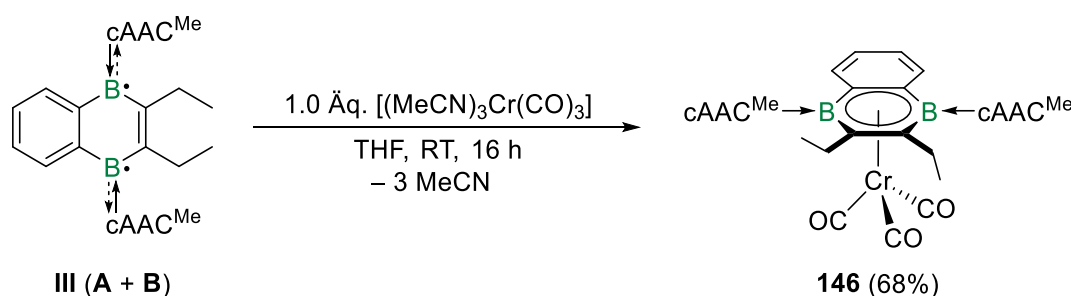
**Abbildung 64.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **145** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund einer rotationsbedingten Fehlordnung können keine Bindungsparameter diskutiert werden, jedoch kann die Konnektivität der Struktur zweifelsfrei belegt werden.

Die Festkörperstruktur lässt eine starke Krümmung der zentralen Diboranaphthalineinheit erkennen. Die  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden sind dabei entgegengesetzt ausgerichtet, wohingegen die Ethylgruppen beide in die gleiche Richtung zeigen. Zusätzlich werden die Lithiumatome intramolekular stabilisiert, zum einen durch die Koordination an die  $\text{B-C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Einheiten und Interaktion mit den  $\text{C-C-}\pi$ -Bindungen des  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Rings, zum anderen durch agostische Wechselwirkungen mit dem  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden.

Die Tatsache, dass bei der Reduktion zum Dianion **145** lediglich eine Hauptspezies mit stark gebogenem Grundgerüst gefunden wird, obwohl für das neutrale Diboranaphthalin **III** eine Reihe verschiedener, auch planarer Konformere existieren, wirft die Frage nach dem Mechanismus der Produktbildung auf. Um herauszufinden, warum dennoch hauptsächlich ein Konformer bei der Reduktion erhalten wird, wurden erneut quantenchemische Rechnungen von DR. MERLE ARROWSMITH auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau angefertigt. Hierbei wurden die Radikalanionen  $[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]^\bullet$  der stabilsten Konformere **A** und **B** des Diboranaphthalins **III** berechnet, da diese wichtige Intermediate bei der zweistufigen Reduktion darstellen. Demzufolge ist das gebogene Radikalanion um ganze  $\Delta E = 140 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als das planare, was dazu führt, dass die Reduktion ausschließlich über ersteres verläuft und damit auch nur das entsprechend gebogene Dianion bei der zweiten Reduktion erhalten wird. Zudem erlaubt die gebogene Geometrie im Radikalanion eine leichtere Rotation der Ethylgruppen, sodass eine Umwandlung der Konformere bei der Reduktion leichter möglich ist.

## 2.8.1.5 Reaktivität gegenüber Tris(acetonitril)chromtricarbonyl

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte für Diborabenzol **I** bereits eine vielfältige Komplexchemie aufgezeigt werden. Zudem gelang in den Reaktivitätsuntersuchungen zum Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> die Synthese der Diboraanthracenkomplexe **134-M** (M = Cr, Mo, W) der Chromtriade. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollte nun auch ein erster Metallkomplex des Diboranaphthalins **III** dargestellt werden, um dessen Eigenschaften als Ligand in der Komplexchemie zu untersuchen. Daher wurde das Diboranaphthalin **III** mit einer äquimolaren Menge an [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>] in THF umgesetzt (Schema 49). Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag nach braungrün beobachtet werden. Das Produkt der Reaktion konnte als der Diboranaphthalinkomplex [(η<sup>6</sup>-DBN)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**146**) (DBN = cAAC<sup>Me</sup>-stabilisiertes 2,3-Diethyl-1,4-diboranaphthalin = **III**) identifiziert werden und wurde nach Aufarbeitung als graugrüner Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 68% isoliert.



**Schema 49.** Darstellung des Komplexes [(η<sup>6</sup>-DBN)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**146**) durch Umsetzung von Diboranaphthalin **III** mit [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>].

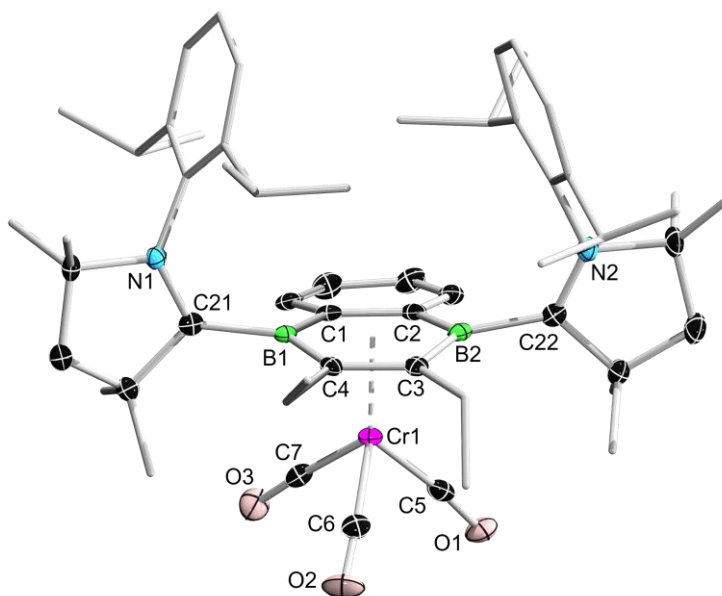
Im Vergleich zum eingesetzten Edukt **III** zeigt der dreibeinige Klavierstuhlkomplex **146** ein rein diamagnetisches Verhalten, sodass er NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Verbindung wird für den Diboranaphthalinligand eine breite Resonanz bei einer Verschiebung von δ<sub>11B</sub> = 15.2 ppm detektiert, die sehr ähnlich ist zu der des analogen Diboraanthracen-Chromkomplexes **134-Cr** (δ<sub>11B</sub> = 14.8 ppm).

Um über die Carbonylliganden als spektroskopische Sonde weitere Informationen über die Donorstärke des Diboranaphthalinliganden zu erhalten, wurde ein IR-Spektrum des Komplexes **146** im Festkörper aufgenommen, (Abbildung 113, Anhang). Die zwei intensiven Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu} = 1875 \text{ cm}^{-1}$  und  $1772 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen hierbei den CO-Streckschwingungen. Diese Werte bewegen sich im Bereich des analogen Diborabenzolkomplexes **68-Cr** ( $\tilde{\nu} = 1880 \text{ cm}^{-1}$  und  $1788 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[75]</sup> beziehungsweise des Diboraanthracenkomplexes **134-Cr** ( $\tilde{\nu} = 1882 \text{ cm}^{-1}$  und  $1777 \text{ cm}^{-1}$ ). Die drei Diboraarene sind also hinsichtlich ihrer Liganden-Donorstärke vergleichbar und insgesamt deutlich stärker als

rein carbocyclische Arene, wie auch der direkte Vergleich zum Naphahtlinkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  zeigt, für welchen die analogen Schwingungsbanden bei  $\tilde{\nu} = 1958\text{ cm}^{-1}$  und  $1862\text{ cm}^{-1}$  liegen.<sup>[253]</sup>

Aufgrund der Farbigkeit des Komplexes **146** wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum in THF bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 94, Anhang). Das Spektrum weist eine Hauptabsorptionsbande bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 310\text{ nm}$  mit einer Schulter bei  $\lambda_2 = 364\text{ nm}$  auf, die mit der graugrünen Farbe der Verbindung in Lösung korrespondieren. Zudem wird im längerwelligen Bereich eine sehr breite Absorptionsbande geringerer Intensität bei  $\lambda_3 = 558\text{ nm}$  detektiert.

Durch das Abdampfen einer gesättigten Lösung von **146** in THF bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 65).



**Abbildung 65.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **146**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.310(3), C21–B1 1.621(3), B1–C1 1.531(3), C1–C2 1.443(3), C2–B2 1.541(4), B2–C3 1.512(3), C3–C4 1.450(3), C4–B1 1.523(3), B2–C22 1.630(4), C22–N2 1.311(3), Cr1–Centroid<sub>DBN</sub> ca. 1.79, Cr1–B1 2.358(3), Cr1–B2 2.417(3), Cr1–C5 1.811(3), Cr1–C6 1.801(3), Cr1–C7 1.793(3), C5–O1 1.174(3), C6–O2 1.183(3), C7–O3 1.184(3), N1–C21–B1–C4 97.0(3), N2–C22–B2–C3 88.0(3), B1–C1–C2–B2 1.9(3), B2–C3–C4–B1 0.0(3).

Die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur bestätigt die Bildung des Diboranaphthalinkomplexes **146**. Der Ligand bindet in einer  $\eta^6$ -Koordination an das Metallzentrum, wobei dies über das  $\text{B}_2\text{C}_4$ -System erfolgt und nicht über die annelierte Benzoleinheit. Mit endocyclischen B–C–C–B-Torsionswinkeln von  $0.0(3)^\circ$  und  $1.9(3)^\circ$  ist die Geometrie des Liganden zudem annähernd planar. Beide  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden stehen etwa

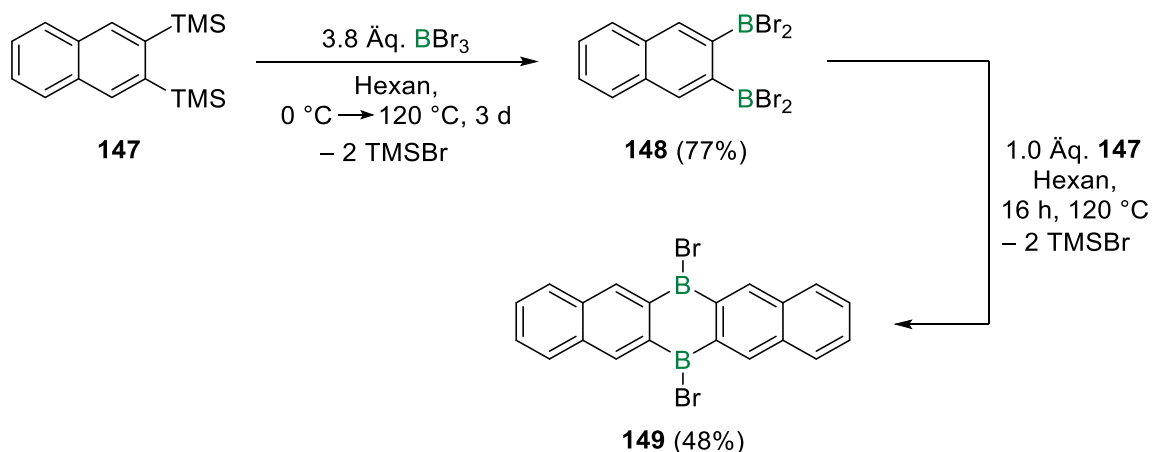
senkrecht zur Diboranaphthalinebene (N1–C21–B1–C4 97.0(3)°, N2–C22–B2–C3 88.0(3)°), sodass die Dipp-Substituenten über diese hinweg zeigen. Es kann dadurch keine effiziente  $\pi$ -Rückbindung der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden erfolgen, da die entsprechenden Orbitale senkrecht zueinanderstehen. Dies spiegelt sich zudem in den exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen mit 1.621(3) Å (B1–C21) und 1.630(3) Å (C21–B1) wider, welche im Vergleich zu Verbindung **III** (1.561(2) Å und 1.6040(19) Å) deutlich verlängert und im Bereich reiner B–C-Einfachbindungen sind.<sup>[152]</sup> Der daraus resultierende Elektronenmangel an den Carbenkohlenstoffatomen wird durch den +M-Effekt der benachbarten Stickstoffatome innerhalb des Pyrrolidinrings abgesättigt, sodass die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen mit Längen von 1.310(3) Å (N1–C21) und 1.311(3) Å (N2–C22) eher im Bereich von N–C-Doppelbindungen liegen. Die endocyclischen B–C-Bindungen innerhalb der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit liegen im Bereich von 1.512(3)–1.541(4) Å und sind ähnlich zu den analogen Bindungen im ungebundenen Diboranaphthalin **III** (1.493(2)–1.549(2) Å), aber untereinander etwas angeglichen. Des Weiteren weisen die endocyclischen C–C-Bindungen in der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit Längen von 1.443(3) Å (C1–C2) und 1.450(3) Å (C3–C4) auf und sind ebenfalls ähnlich zu den betreffenden Längen in **III** (1.4295(19) Å und 1.4420(19) Å). Der Cr1–Centroid<sub>DBN</sub>-Abstand in **146** beträgt ca. 1.79 Å und ist etwas länger als der entsprechende Abstand im Diborabenzol-Chromkomplex **68-Cr** (ca. 1.73 Å).<sup>[75]</sup>

## 2.8.2 Synthese und Reaktivität eines 6,13-Diborapentacens

### 2.8.2.1 Darstellung des 6,13-Diborapentacen-Grundgerüsts

Die Darstellung des literaturbekannten 6,13-Diborapentacen-Grundgerüsts erfolgte ausgehend von 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**), welches zunächst zweifach boryliert werden sollte, um 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin (**148**) zu erhalten (Schema 50). Die Synthese der Verbindung **148** erfolgte in Kooperation mit DR. ANNALENA GÄRTNER und ist daher Bestandteil beider Dissertationen, die Charakterisierung gelang dabei im Rahmen dieser Arbeit. Orientiert wurde sich hierfür an der Synthese des 1,2-Bis(dichlorboryl)benzols, welches erstmals von KAUFMANN ausgehend von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol dargestellt wurde.<sup>[254]</sup>

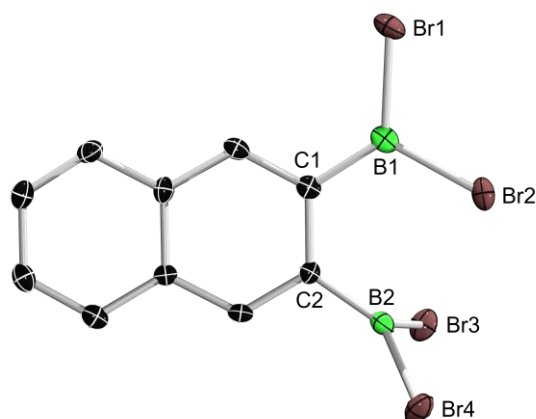
Dazu wurde 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) in Hexan in einem Dickwandkolben bei 0 °C vorgelegt und mit einem Überschuss an Bortribromid (BBr<sub>3</sub>) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Kolben unter Vakuum gesetzt und verschlossen. Danach wurde die Reaktionsmischung für drei Tage bei 120 °C unter vermindertem Druck erhitzt und nach Aufarbeitung konnte 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin (**148**) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 77% isoliert werden.



**Schema 50.** Synthese des 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalins (**148**) ausgehend von 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) sowie weitere Umsetzung zu 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**).

Das zweifach borylierte Naphthalinderivat **148** zeigt im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 57.5$  ppm.

Des Weiteren ließen sich Einkristalle von **148** durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Hexan erhalten (Abbildung 66).

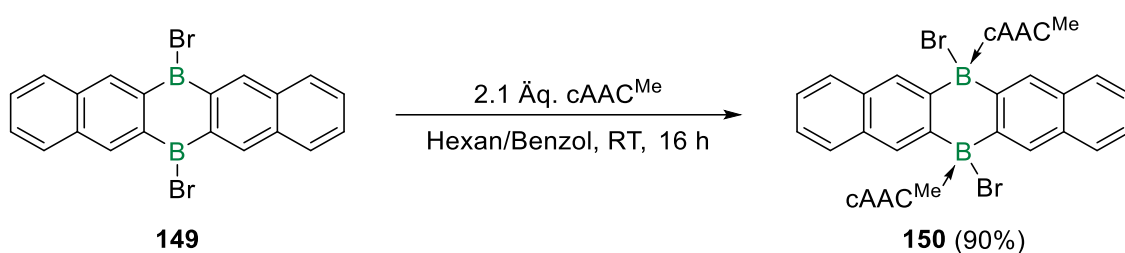


**Abbildung 66.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **148**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.526(7), C1–C3 1.447(6), C2–B2 1.544(6),  $\Sigma(\angle B1)$  358.0(6),  $\Sigma(\angle B2)$  360.0(6).

Die kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur bestätigt die Bildung der zweifach borylierten Verbindung **148**. Die B1–C1- und C2–B2-Bindungen liegen mit 1.526(7) Å beziehungsweise 1.544(6) Å im Bereich von B–C-Einfachbindungen für dreifach koordinierte Boratome. Die C1–C3-Bindung befindet sich mit einer Länge von 1.447(6) Å im Bereich aromatischer C–C-Mehrfachbindungen.<sup>[152]</sup> Zudem weisen die beiden Boratome mit Winkelsummen von 358.0(6)° (B1) und 360.0(6)° (B2) eine trigonal-planare Koordinationsumgebung auf. Die Betrachtung der Schnittwinkel der BBr<sub>2</sub>-Ebenen zur Naphthalinebene zeigt, dass die Br1–B1–Br2-Einheit annähernd coplanar ist (ca. 13.4°), wohingegen die Br3–B2–Br4-Einheit fast orthogonal zum Naphthalinsystem steht (ca. 70.2°). Ausgehend von **148** sollte nun der Ringschluss zum angestrebten 6,13-Diborapentacen-Gerüst über eine doppelte Halogensilaneliminierung erfolgen. Daher wurde **148** mit einer äquimolaren Menge 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) in Hexan in einem Dickwandkolben vorgelegt und anschließend für 16 Stunden bei 120 °C erhitzt (Schema 50). Hierbei konnte die Bildung eines hellgelben Feststoffes beobachtet werden, bei dem es sich um das angestrebte 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**) handelte. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt in einer Ausbeute von 48% isoliert werden. Wie anfangs erwähnt, ist die Verbindung **149** bereits literaturbekannt und kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen auch auf direktem Wege ausgehend von 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) dargestellt werden, wie die Gruppe um WAGNER zeigen konnte.<sup>[255]</sup> Jedoch bietet die zweifach borylierte Verbindung **148** den Vorteil, dass diese für einen modularen Aufbau von Diboraacenen gewünschter Länge verwendet werden könnte. So wäre beispielsweise auch die Synthese eines unsymmetrischen 5,12-Diboratetracen-Gerüsts durch die Umsetzung der Verbindung **148** mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol oder 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol denkbar.

2.8.2.2 Synthese des Lewis-Basen-Addukts **150**

Das zuvor dargestellte 6,13-Diborapentacen-Gerüst **149** wurde im nächsten Schritt mit 2.2 Äquivalenten  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  in einer Mischung aus Hexan und Benzol zur Reaktion gebracht, was zu einem sofortigen Ausfallen eines beigeen Feststoffes führte (Schema 51). Nach anschließender Aufarbeitung wurde so das zweifache  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Addukt  $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Br}_2$  (**150**) als beigeer Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 90% isoliert.

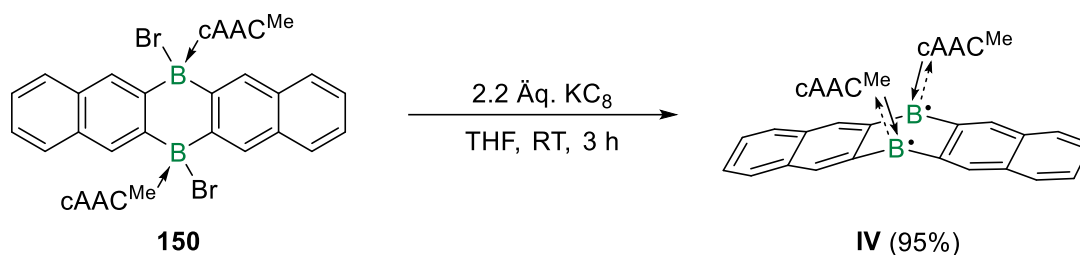


**Schema 51.** Darstellung des zweifachen Addukts  $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Br}_2$  (**150**) durch Umsetzung von 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**) mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ .

Das Addukt **150** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und zersetzt sich langsam in halogenierten Lösungsmitteln. Dies schließt eine NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung aus, weshalb das Produkt mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Im  $^{11}\text{B}$ -RSHE/MAS-NMR-Spektrum von **150** wird für die Boratome eine Resonanz bei einem isotropen Wert von  $\delta_{11\text{B}} = 0.3$  ppm ( $C_Q = 2.09$  MHz,  $\eta_Q = 0.598$ ) beobachtet, die im Bereich literaturbekannter Verschiebungen für  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -stabilisierte Diaryl(halogen)borane liegt.<sup>[92]</sup> Dies gilt ebenfalls für das  $^{15}\text{N}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum, in welchem für die Pyrrolidin-Stickstoffatome ein Singulett bei  $\delta_{15\text{N}} = -146.4$  ppm detektiert wird.<sup>[106]</sup>

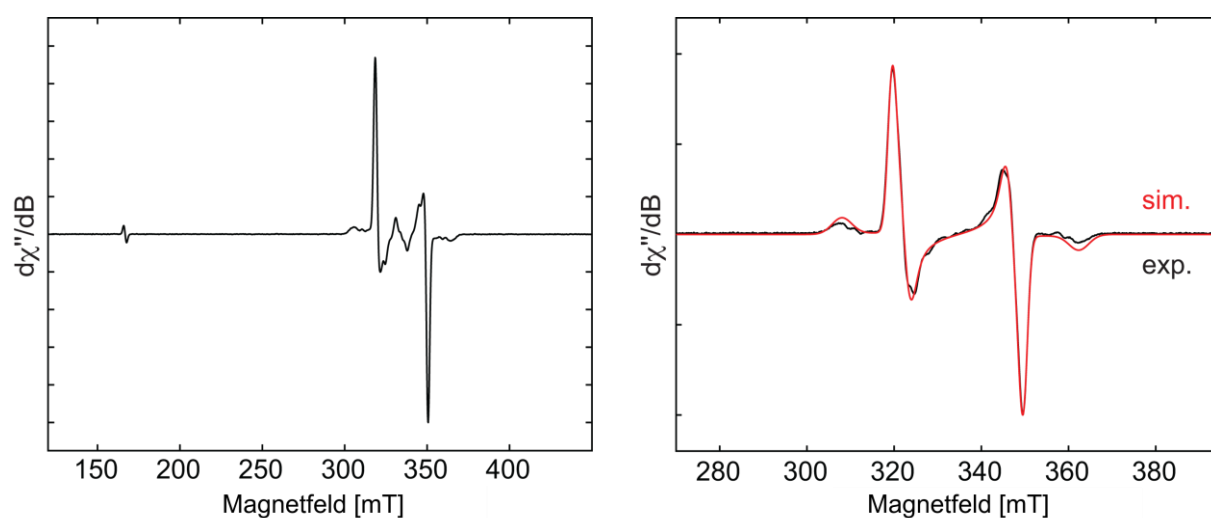
2.8.2.3 Reduktion zum Lewis-Basen-stabilisierten 6,13-Diborapentacen **IV**

Im weiteren Verlauf sollte das zweifache cAAC<sup>Me</sup>-Addukt **150** durch doppelte Reduktion in die gewünschte neutrale Zielverbindung überführt werden. In diesem Zuge wurde **150** mit 2.2 Äquivalenten Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>) in THF suspendiert und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach rotbraun zu beobachten war (Schema 52). Die anschließende Aufarbeitung lieferte das neutrale 6,13-Diborapentacen (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**IV**) als dunkelbraunen Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 95%.



**Schema 52.** Reduktion des zweifachen cAAC<sup>Me</sup>-Addukts **150** mit KC<sub>8</sub> zum neutralen 6,13-Diborapentacen (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**IV**).

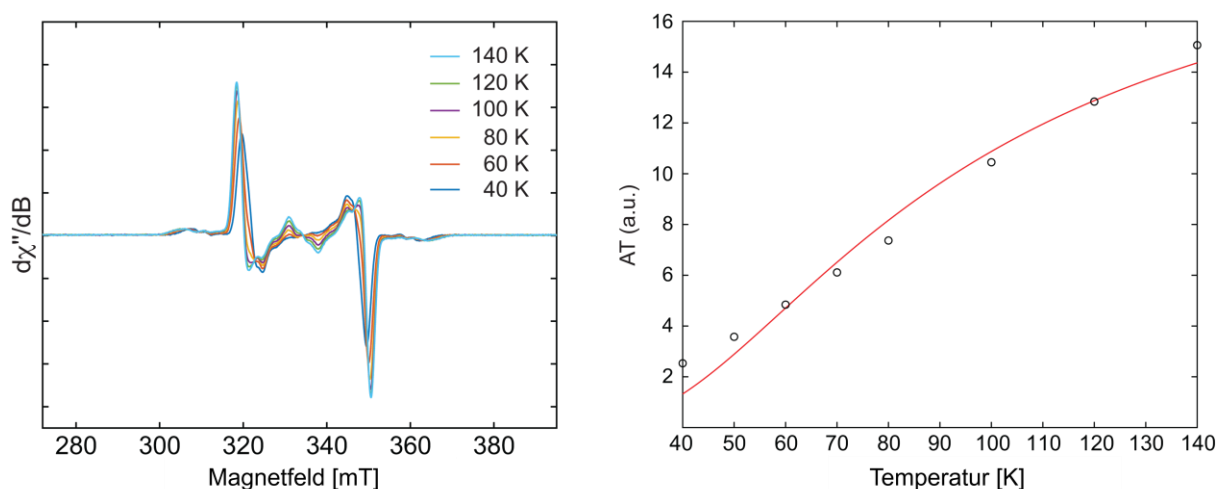
Bei weiterführenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen erwies sich das Produkt **IV** als NMR-inaktiv, was einen paramagnetischen Charakter der Verbindung nahelegt. Um dies näher zu untersuchen, wurden im weiteren Verlauf ESR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur durchgeführt (Abbildungen 67 und 68). Hier wird bei Raumtemperatur ein breites Signal bei einem isotropen  $g$ -Wert von  $g_{\text{iso}} = 2.0038$  detektiert (Abbildung 121, Anhang).



**Abbildung 67.** Links: Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum von **IV** in gefrorener Toluollösung bei 120 K. Rechts: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum von **IV** mit Simulationsparametern von  $g_1 = 2.002$ ,  $g_2 = 2.003$ ,  $g_3 = 2.005$ ,  $D = 0.0255 \text{ cm}^{-1}$  und  $E = 0.00085 \text{ cm}^{-1}$ .



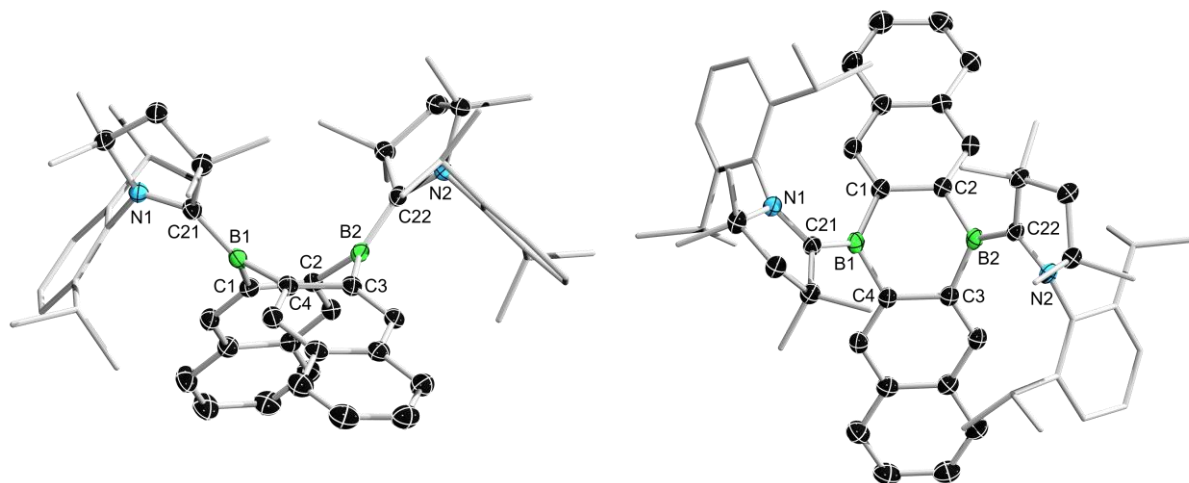
Beim Übergang zu tieferen Temperaturen schärft das Signal deutlich auf und es zeigt sich eine typische Triplett-Feinaufspaltung. Für diese ergeben sich hierbei Simulationsparameter von  $g_1 = 2.002$ ,  $g_2 = 2.003$ ,  $g_3 = 2.005$ ,  $D = 0.0255 \text{ cm}^{-1}$  und  $E = 0.00085 \text{ cm}^{-1}$ . Zudem wird bei tiefer Temperatur ein für biradikalische Systeme typisches Halbfeldsignal beobachtet. Durch die Analyse der relativen Intensitäten des verbotenen Halbfeldübergangs ( $\Delta m_s = 2$ ) und des erlaubten Übergangs ( $\Delta m_s = 1$ ) lässt sich der räumliche Abstand der ungepaarten Spins auf  $4.63 \text{ \AA}$  schätzen.<sup>[256]</sup> Die Punkt-Dipol-Näherung ergibt hierfür einen ähnlichen Wert von  $4.67 \text{ \AA}$ . Zudem wurde die Temperaturabhängigkeit der Doppelintegralintensität des Hauptsignals untersucht und mithilfe des Bleaney-Bowers-Modells ausgewertet,<sup>[252]</sup> wobei für den Singulett-Triplett-Abstand eine sehr geringe Differenz von  $\Delta E_{ST} = 0.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $2J = -115 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt werden kann (Abbildung 68). Dieser Wert liegt in einem ähnlichen Bereich verglichen mit dem Diboranaphthalin **III** ( $\Delta E_{ST} = 0.14 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und dem Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> ( $\Delta E_{ST} = 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[92]</sup> Das Diborapentacen **IV** liegt also ebenfalls in einem Singulett-Grundzustand mit geringer energetischer Separierung zum nächsthöheren Triplettzustand vor. Daraus lässt sich folgern, dass durch die Erweiterung des  $\pi$ -Systems keine signifikante Verringerung des Singulett-Triplett-Abstands erreicht wird.



**Abbildung 68.** Links: X-Band-ESR-Spektren von **IV** in gefrorener Toluollösung zwischen 40 K und 140 K mit Nahansicht der Region für  $g = 2$ . Rechts: Temperaturabhängigkeit der Doppelintegralintensität  $A$  in gefrorener Toluollösung. Kreise (○) repräsentieren die experimentellen Ergebnisse und die rote Linie die Näherung durch das Bleaney-Bowers-Modell. Singulett-Triplett-Abstand:  $\Delta E_{ST} = 0.33 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $2J = -115 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das Diborapentacen **IV** wurde aufgrund seiner rotbraunen Farbe in Lösung außerdem mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Benzol untersucht (Abbildung 95, Anhang). Das Hauptabsorptionsmaximum kann als Schulter bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$  detektiert werden. Es zeigen sich außerdem drei weitere Absorptionsbanden bei  $\lambda_2 = 391 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 416 \text{ nm}$  und  $\lambda_4 = 520 \text{ nm}$ , die mit der rotbraunen Farbe korrespondieren.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **IV** in Benzol bei Raumtemperatur wurden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper ermöglichten (Abbildung 69).

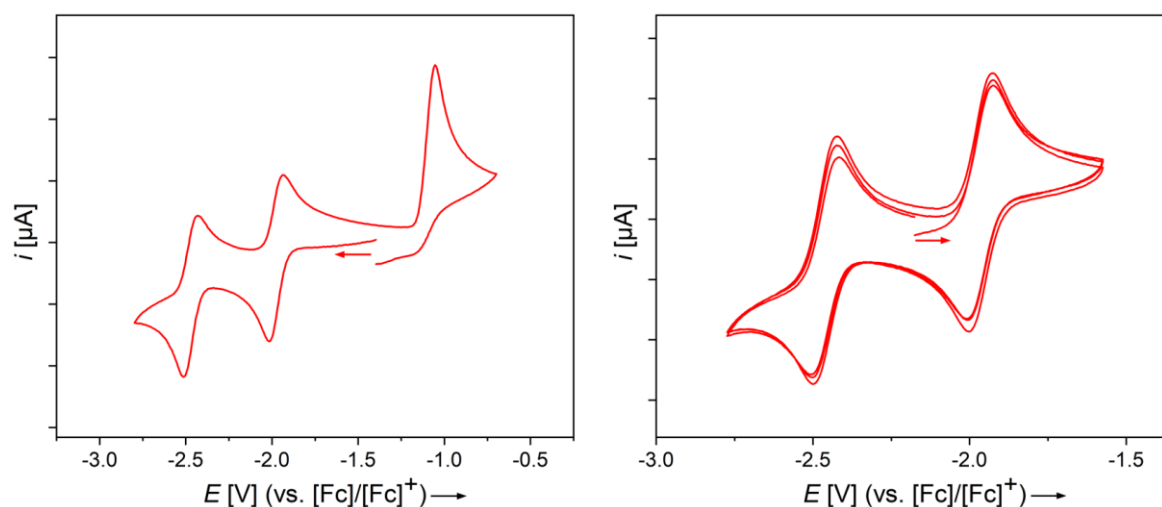


**Abbildung 69.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **IV** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.3681(17), C21–B1 1.533(2), B1–C1 1.595(2), C1–C2 1.4561(18), C2–B2 1.588(2), B2–C3 1.581(2), C3–C4 1.4556(18), C4–B1 1.590(2), B2–C22 1.526(2), C22–N2 1.3762(17),  $\Sigma(\angle B1)$  359.83(22),  $\Sigma(\angle B2)$  359.48(22), N1–C21–B1–C1 22.5(2), N2–C22–B2–C3 15.6(2), B1–C1–C2–B2 2.96(18), B2–C3–C4–B1 4.86(17).

Die Festkörperstruktur bestätigt die erfolgreiche Bildung des neutralen Diborapentacens **IV**. Die Verbindung besitzt eine auffallend gebogene, schmetterlingsartige Struktur, wobei die Ebenen der annelierten Naphthalineinheiten in einem Winkel von ca.  $111.3^\circ$  zueinander stehen. Damit weist das **IV** eine hohe Ähnlichkeit zum Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** auf, bei welchem der Schnittwinkel der annelierten Benzolebenen ca.  $111.6^\circ$  beträgt.<sup>[92]</sup> Des Weiteren nehmen die cAAC<sup>Me</sup>-Liganden eine *anti*-Konformation ein, was sich in den N1–C21–B1–C1/ N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von  $22.5(2)^\circ$  und  $15.6(2)^\circ$  niederschlägt. Die beiden Boratome weisen Winkelsummen von  $359.83(22)^\circ$  (B1) und  $359.48(22)^\circ$  (B2) auf und sind damit trigonal-planar koordiniert. Die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen sind mit  $1.533(2)$  Å (B1–C21) und  $1.526(2)$  Å (B2–C22) stark verkürzte B–C-Einfachbindungen und vergleichbar mit den analogen Bindungen im Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** ( $1.506(7)$ – $1.527(7)$  Å).<sup>[92]</sup> Durch diesen partiellen Mehrfachbindungscharakter der B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen tritt der +M-Effekt der Stickstoffatome in der Pyrrolidineinheiten nicht so stark zu Tage, sodass die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen mit  $1.3681(17)$  Å (N1–C21) und  $1.3762(17)$  Å (N2–C22) geringfügig verlängert und im Bereich partieller N–C-Doppelbindungen sind (**II<sup>Me</sup>**:  $1.373(5)$ – $1.392(6)$  Å).<sup>[92]</sup> Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass ein signifikanter Teil der

ungepaarten Spindichte entlang der  $\pi$ -Bindungen auf den B–C<sub>Carben</sub>–N-Einheiten delokalisiert ist. Es liegen also zwei separierte Naphthalineinheiten vor, die nicht in ein vollständig durchkonjugiertes Diborapentacen- $\pi$ -System integriert sind. Dies zeigt sich auch daran, dass die endocyclischen B–C-Bindungen innerhalb der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit mit Längen von 1.581(2)–1.595(2) Å als reine B–C-Einfachbindungen zu klassifizieren sind. Analoge Beobachtungen können auch für das Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> gemacht werden (1.569(8)–1.595(7) Å).<sup>[92]</sup> Die übrigen endocyclischen C–C-Bindungen innerhalb der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit liegen mit 1.4561(18) Å (C1–C2) und 1.4556(18) Å (C3–C4) im zu erwartenden Bereich für klassische aromatische C–C-Mehrfachbindungen.<sup>[152]</sup> Die zuvor auf 4.63 Å geschätzte räumliche Distanz der ungepaarten Spins ist etwas geringer als der Abstand zwischen den Carbenkohlenstoffatomen (ca. 4.78 Å). Daraus kann gefolgert werden, dass die ungepaarten Elektronen auf den B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen delokalisiert sind.

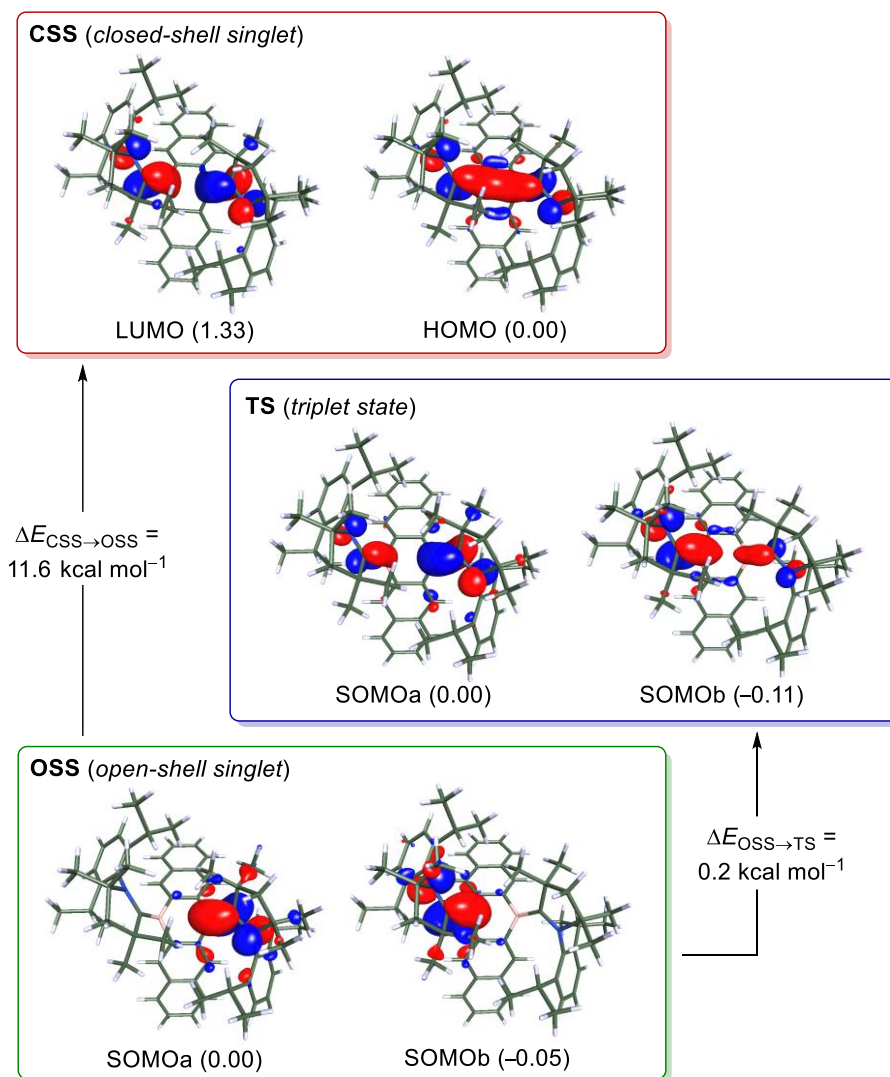
Für eine nähere Untersuchung der Redoxeigenschaften des Diborapentacens **IV** wurden außerdem Cyclovoltammogramme (vs. [Fc]/[Fc]<sup>+</sup>-Redoxpaar) in THF aufgenommen (Abbildung 70).



**Abbildung 70.** Cyclovoltammogramme von **IV** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (*c* = 0.1 mol L<sup>-1</sup>) gemessen bei 250 mV s<sup>-1</sup> Scanrate mit voltametrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{1/2_1} = -2.47$  V,  $E_{1/2_2} = -1.98$  V,  $E_{pa} = -1.05$  V.

Diese zeigen zwei reversible Redoxereignisse bei  $E_{1/2_1} = -2.47$  V und  $E_{1/2_2} = -1.98$  V, die ausgehend von der Neutralverbindung zwei Einelektronenreduktionen darstellen. Außerdem ist eine irreversible Oxidation bei einem Potential von  $E_{pa} = -1.05$  V zu erkennen. Die beobachteten Redoxereignisse sind zudem sehr ähnlich zu denen des Diboranaphthalins **III** ( $E_{1/2_1} = -2.25$  V,  $E_{1/2_2} = -1.51$  V,  $E_{pa} = -0.56$  V), jedoch sind die Potentiale insgesamt zu niedrigeren Spannungen verschoben. Das Diborapentacen **IV** lässt sich demnach schwerer reduzieren, aber dennoch leichter oxidieren als das Diboranaphthalin **III**.

Um die elektronische Situation des Diborapentacens **IV** aufzuklären, wurden quantenchemische Berechnungen von DR. MERLE ARROWSMITH auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau durchgeführt (Abbildung 71). Dazu wurden die möglichen elektronischen Zustände und die relative energetische Lage dieser Zustände zueinander betrachtet.



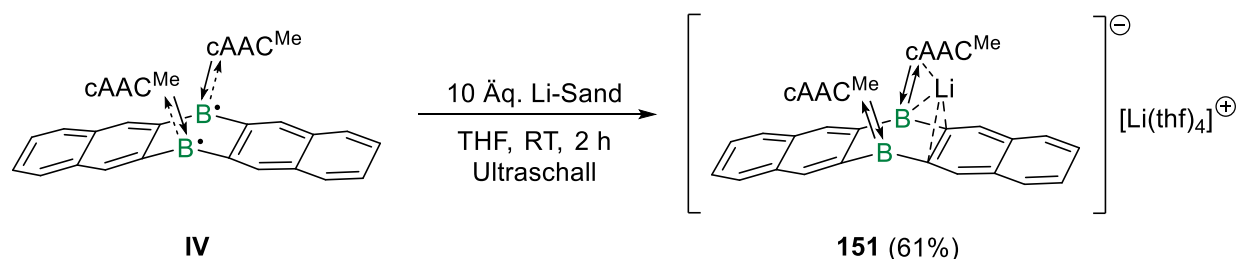
**Abbildung 71.** Ausgewählte Grenzorbitale mit relativen Grundzustands-SCF-Energien ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) des offenschaligen Singulettzustands (OSS), des Triplettzustands (TS) und des geschlossenschaligen Singulettzustands (CSS) des Diborapentacens **IV** sowie Nullpunkt-korrigierte, adiabatische Energiedifferenzen  $\Delta E_0$  berechnet auf dem UB3LYP-D3(BJ)-Def2-SVP-Niveau (Isoflächenwert: 0.04 a.u.).

So bestätigen die Berechnungen das Vorliegen eines offenschaligen Singulett-Grundzustands mit disjunktem Charakter, wobei die entsprechenden SOMOs jeweils auf den B–C<sub>Carben</sub>–N- $\pi$ -Gerüsten lokalisiert sind. Des Weiteren liegt der offenschalige Triplettzustand um nur  $\Delta E_{\text{OSS} \rightarrow \text{TS}} = 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher und ist damit leicht erreichbar, sodass die thermische Populierung dieses Zustands das beobachtete Triplettsignal im ESR-Spektrum erklärt. Die äußerst geringe energetische Separierung der beiden Zustände ist zudem in sehr guter

Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Singulett-Triplett-Abstand von  $\Delta E_{ST} = 0.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ , der mithilfe des Bleaney-Bowers-Modells erhalten wurde. Energetisch noch höher liegt dagegen der geschlossenschalige Singulettzustand mit einer Energiedifferenz von  $\Delta E_{OSS \rightarrow CSS} = 11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , der somit am ungünstigsten ist und dadurch nicht besetzt wird. Letzteres erklärt den paramagnetischen Charakter und die NMR-Inaktivität der Verbindung bei Raumtemperatur. Aufgrund der quantenchemischen Ergebnisse zum Diboranaphthalin **III** wurde auch im Falle des Diborapentacens **IV** eine mögliche planare Geometrie in Betracht gezogen. Hierbei konnte jedoch gezeigt werden, dass ein vollständig planares Diborapentacen mit cAAC<sup>Me</sup>-Liganden in *anti*-Konformation um  $\Delta E = 16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  energetisch höher liegt und daher die gebogene Struktur, wie in der Festkörperstruktur von **IV** zu erkennen, bevorzugt ist (*vide supra*). Die quantenchemischen Ergebnisse liefern also ein zu Diboranthracen **II**<sup>Me</sup> analoges Bild der elektronischen Struktur, was damit auch dem gebogenen Anteil des Diboranaphthalins **III** entspricht.

#### 2.8.2.4 Weitere Reduktion zum Diborapentacen-Dianion **151**

Aufbauend auf den Ergebnissen der Cyclovoltammetrie, sollte im Folgenden eine zweifache Reduktion des Diborapentacens **IV** durchgeführt werden, wobei sich an der Synthese des Diboranaphthalin-Dianions **145** orientiert wurde. In diesem Zuge wurde das Diborapentacen **IV** mit zehn Äquivalenten Lithiumsand in THF versetzt und die Reaktionsmischung für zwei Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt (Schema 53). Dabei zeigte sich ein Farbumschlag nach dunkelbraun und nach anschließender Aufarbeitung konnte das Dianion  $[(C_{20}H_{12}B_2)(cAAC^{Me})_2Li][Li(thf)_4]$  (**151**) als schwarzer Feststoff in einer moderaten Ausbeute von 61% isoliert werden.

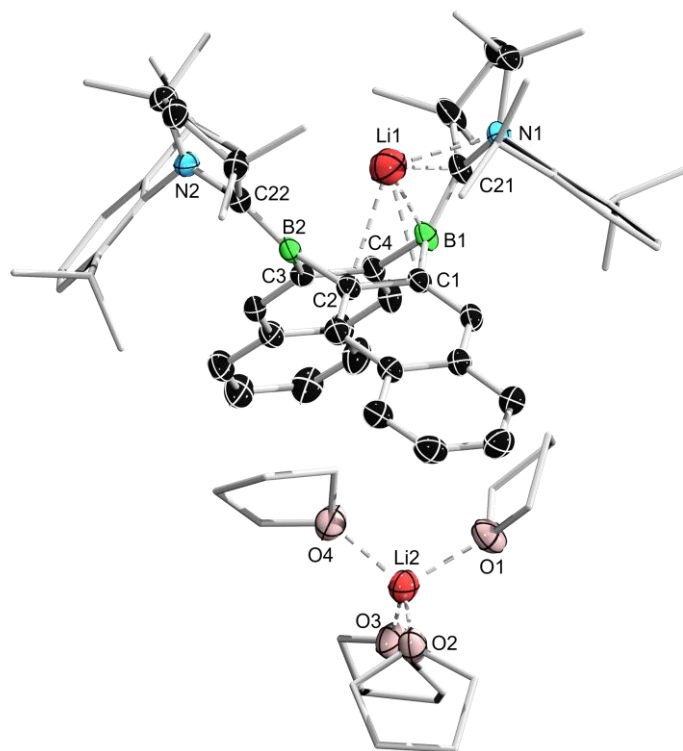


**Schema 53.** Synthese des Dianions  $[(C_{20}H_{12}B_2)(cAAC^{Me})_2Li][Li(thf)_4]$  (**151**) durch Reduktion des Diborapentacens **IV** mit Lithiumsand.

Die dianionische und diamagnetische Verbindung **151** zeigt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine breite Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{11\text{B}} = 25.0$  ppm. Des Weiteren sind im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zwei scharfe Singulets bei  $\delta_{7\text{Li}} = 0.85$  ppm und  $-1.14$  ppm zu beobachten, die für verschiedene Koordinationsumgebungen der Lithiumionen sprechen.

Anschließende Versuche, das Dianion **151** mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Lösung zu untersuchen, scheiterten an der äußerst hohen Empfindlichkeit der Verbindung, da diese sich in hohen Verdünnungen zersetzte.

Es konnten jedoch Einkristalle von **151** durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in THF bei  $-30$  °C erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 72).



**Abbildung 72.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **151**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.477(3), C21–B1 1.465(4), B1–C1 1.594(4), C1–C2 1.465(3), C2–B2 1.604(4), B2–C3 1.606(4), C3–C4 1.465(3), C4–B1 1.598(4), B2–C22 1.471(4), C22–N2 1.453(3),  $\Sigma(\angle\text{B1})$  358.3(4),  $\Sigma(\angle\text{B2})$  359.9(4),  $\Sigma(\angle\text{N1})$  348.4(4),  $\Sigma(\angle\text{N2})$  355.5(4), N1–C21–B1–C4 5.2(4), N2–C22–B2–C3 3.4(4), B1–C1–C2–B2 0.2(3), B2–C3–C4–B1 1.5(3).

Die Festkörperstruktur bestätigt die erfolgreiche Reduktion zum Diborapentacen-Dianion **151**. Es kann weiterhin eine starke Krümmung des Acengerüsts zu einer schmetterlingsartigen Struktur beobachtet werden. Die Ebenen der annelierten Naphthalineinheiten ergeben einen Schnittwinkel von ca.  $112.8^\circ$ , sodass die Biegung ähnlich stark ist wie im neutralen

Diborapentacen **IV** (ca. 111.3°). Die beiden cAAC<sup>Me</sup>-Liganden liegen in einer *anti*-Konformation vor und sind nur minimal aus der trigonal planaren Umgebung der beiden Boratome ( $\Sigma(\angle B1)$  358.3(4)°,  $\Sigma(\angle B2)$  359.9(4)°) herausgedreht, was sich in den N1–C21–B1–C1/N2–C22–B2–C3-Torsionswinkeln von 5.2(4)° und 3.4(4)° widerspiegelt. Dies lässt sich damit begründen, dass die exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen mit 1.465(4) Å (B1–C21) und 1.471(4) Å (B2–C22) deutlichen Doppelbindungscharakter aufweisen, da die negativen Ladungen jeweils in einer  $\pi$ -Rückbindung zu den cAAC<sup>Me</sup>-Liganden lokalisiert sind. Die B–C<sub>Carben</sub>-Bindungslängen sind zudem vergleichbar mit anderen cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierten Borylanionen wie beispielsweise [(cAAC<sup>Me</sup>)BH<sub>2</sub>][Li(thf)<sub>3</sub>] (1.440(2) Å).<sup>[257]</sup> Der Doppelbindungscharakter der exocyclischen B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen führt außerdem dazu, dass der +M-Effekt der Stickstoffatome in den Pyrrolidineinheiten nicht mehr wirken kann. Die N–C<sub>Carben</sub>-Bindungen sind mit 1.477(3) Å (N1–C21) und 1.453(3) Å (N2–C22) dadurch als reine N–C-Einfachbindungen zu klassifizieren. Durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen kommt es zu einer leichten Pyramidalisierung der Koordinationsumgebung, sodass die Winkelsummen 348.4(4)° für N1 und 355.5(4)° für N2 betragen. Der leichte Unterschied der Winkelsummen kommt dadurch zustande, dass das N1-Stickstoffatom zusätzlich an eines der Lithiumkationen koordiniert und dieses intramolekular stabilisiert. Das Lithiumkation wird außerdem durch weitere Interaktionen über die gesamte B–C<sub>Carben</sub>-N-Einheit und eine der C–C- $\pi$ -Bindungen innerhalb des B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Rings stabilisiert. Das zweite Lithiumkation dagegen wird durch vier THF-Solvensmoleküle tetraedrisch koordiniert. Alle endocyclischen B–C-Bindungen (1.594(4)–1.606(4) Å) sind im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert im Vergleich zum neutralen Diborapentacen **IV**. Dies gilt ebenfalls für die endocyclischen C–C-Bindungen in der B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Einheit, die Längen von jeweils 1.465(3) Å (C1–C2, C3–C4) aufweisen.

Wie bereits demonstriert, können sowohl das Diboranaphthalin **III** als auch das Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> als Liganden in der Komplexchemie eingesetzt werden. Daher wurde auch das Diborapentacen **IV** mit [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>] umgesetzt, doch hier konnte selbst unter erhöhten Temperaturen und langen Reaktionszeiten keine Koordination an das Metall erzielt werden. Demnach ist das  $\pi$ -System in Diborapentacen **IV** zu ausgedehnt, wodurch die Ligandeigenschaften schlechter ausfallen und die Neigung zur Komplexbildung sinkt.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Isolierung und Charakterisierung neuer Diboraacene über longitudinale Modulation des  $\pi$ -Systems gelang. Dabei wurde die ersten Vertreter eines neutralen Diboranaphthalins **III** und eines neutralen Diborapentacens **IV**

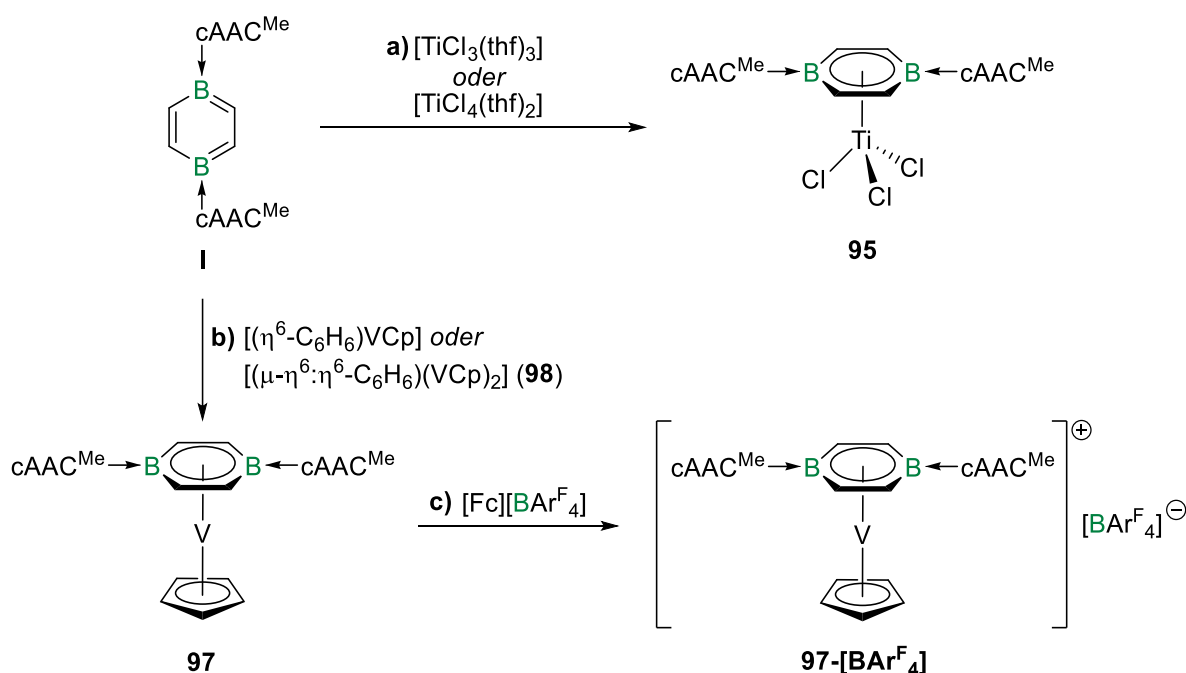
dargestellt und deren weitere Reaktivität untersucht. Es zeigt sich, dass bereits ab einem Naphthalinsystem biradikalische Eigenschaften beobachtet werden können. Beim Diboranaphthalin **III** zeigt sich ein komplexes Gleichgewicht aus verschiedenen Konformeren, die für die sowohl diamagnetischen als auch paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung verantwortlich sind. Für die Verbindung ließ sich zudem eine zweifache Überreduktion zu einem Dianion realisieren sowie die Darstellung eines ersten Diboranaphthalin-Chromkomplexes, in dem der Arenligand planaren  $\eta^6$ -Koordinationsmodus einnimmt. Über eine neue Syntheseroute gelang zudem die Synthese eines Diborapentacengerüsts, aus welchem über eine Umsetzung mit  $cAAC^{Me}$  und anschließende Reduktion das neutrale Diborapentacen **IV** generiert wurde. Dieses weist sowohl strukturell als auch elektronisch eine hohe Ähnlichkeit zum Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** auf. Auch für diese Verbindung ließ sich eine doppelte Reduktion zu einem entsprechenden Dianion realisieren, jedoch kommt es aufgrund schlechterer  $\pi$ -Ligandeneigenschaften zu keiner Komplexierung an das  $[Cr(CO)_3]$ -Metallfragment.



### III Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Reaktivität neutraler Diboraarene, wobei im ersten Teil die Synthese neuer Metallkomplexe des Diborabenzols **I** sowie deren Folgereaktivität im Fokus steht. Im zweiten Abschnitt wird die Reaktivität des Diborabenzols **I** und des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen untersucht und vergleichend gegenübergestellt. Darauffolgend werden neben der Synthese neuer Metallkomplexe des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** auch weitere Reaktivitätsuntersuchungen der Verbindung behandelt. Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuartiger neutraler Diboraacene über eine Modulation des  $\pi$ -Systems. Dabei wird der synthetische Zugang zu Diboranaphthalin **III** und zu Diborapentacen **IV** ermöglicht und ausgewählte Reaktivitäten beider Verbindungen demonstriert.

Im Bereich der frühen Übergangsmetalle gelang die Darstellung eines ersten Diborabenzol-Titankomplexes **95** durch Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  oder  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 54, a).



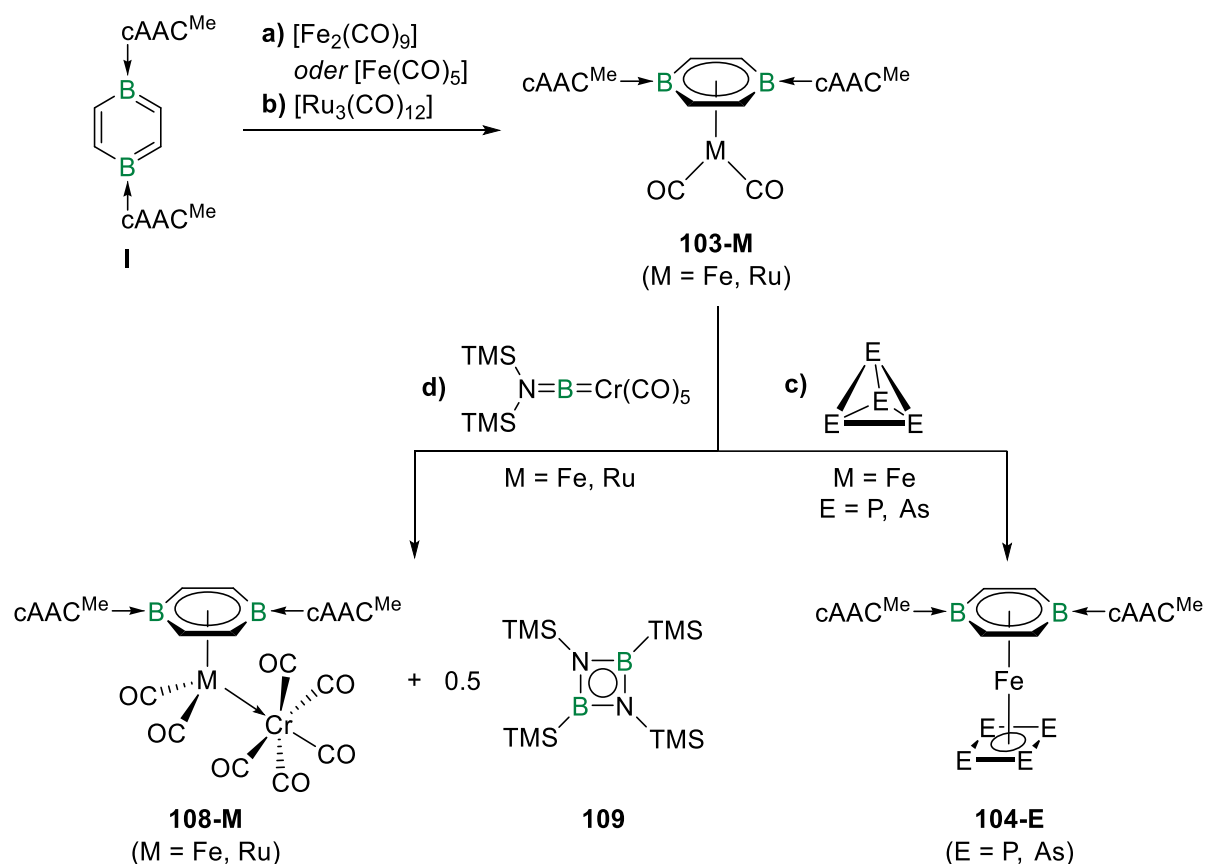
**Schema 54.** a) Darstellung des Diborabenzol-Titankomplexes **95** durch Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  oder  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ . b) Synthese des Diborabenzol-Vanadiumkomplexes **97** durch Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  oder  $[(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$  (**98**). c) Einelektronenoxidation des Komplexes **97** mit  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  zum kationischen Komplex **97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  ( $c\text{AAC}^{\text{Me}}$  = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden, Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl,  $\text{Fc}^+$  = Ferrocenium,  $\text{Ar}^{\text{F}}$  = 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl).

Zudem war es möglich, durch Reaktion von Diborabenzol **I** mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ ) einen thermischer Ligandenaustausch des Benzols unter Bildung des Komplexes **97** durchzuführen, welcher den ersten Vanadiumkomplex dieser Art darstellt (Schema 54, **b**). Der Paramagnetismus des Komplexes **97** wurde außerdem mittels Tieftemperatur-ESR- (ESR = Elektronenspinresonanz) und EVANS-NMR-Experimenten untersucht, wobei hier ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_{\text{B}}$  bestimmt wurde. Zudem sollte Diborabenzol **I** mit dem Tripeldeckerkomplex  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$  (**98**) zu einem entsprechenden Diborabenzol-Tripeldeckerkomplex umgesetzt werden. Die Reaktion führte jedoch ebenfalls zur Bildung des einfachen Vanadiumkomplexes **97**, wodurch ein alternativer Syntheseweg für diesen Komplex etabliert wurde.

Des Weiteren wurde die Redoxchemie des Vanadiumkomplexes **97** auf Basis cyclovoltammetrischer Daten näher betrachtet. So wurde durch eine Einelektronenoxidation des Komplexes **97** mit  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{Fc}^+ = \text{Ferrocenium}$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$ ) die Synthese des kationischen Vanadiumkomplexes **97-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** realisiert (Schema 54, **c**).

Bei den Untersuchungen zu den Metallen der Eisentriade führte die Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  oder  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  beziehungsweise  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  unter thermischem Ligandenaustausch zur Bildung der Diborabenzolkomplexe **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) (Schema 55, **a-b**), wobei der Rutheniumkomplex **103-Ru** der erste strukturell charakterisierte Vertreter seiner Art ist. Für das schwerste Homolog Osmium gelang auf diesem Weg allerdings keine Synthese eines analogen Komplexes. Da nur wenige zweibeinige Aren-Klavierstuhlkomplexe mit Metallen in der Oxidationsstufe 0 literaturbekannt sind, wurden quantenchemische Untersuchungen zu den Komplexen **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) angestellt. Der Vergleich der IR-spektroskopischen (IR = Infrarot) Daten beider Komplexe mit literaturbekannten, carbocyclischen Analoga unterstreicht die ausgeprägte Donorfähigkeit des Diborabenzols **I** als Ligand in der Komplexchemie.

Im weiteren Verlauf wurde ein Ligandenaustausch der Carbonylfunktionen am Eisenkomplex **103-Fe** vorgenommen, indem dieser mit elementaren Pnictogenen zur Reaktion gebracht wurde (Schema 55, **c**). Die Umsetzung des Eisenkomplexes **103-Fe** mit weißem Phosphor unter photolytischen Bedingungen resultierte in der Bildung des gemischten Sandwichkomplexes **104-P**. Zudem gelang die Synthese des höheren homologen Arsenkomplexes **104-As** durch die analoge Umsetzung mit gelbem Arsen. Aufgrund der interessanten elektronischen Struktur der Pnictogenkomplexe **104-E** ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) wurden quantenchemische Rechnungen angefertigt, die zeigen, dass die Oxidationsstufe der Eisenzentren jeweils +II beträgt und dianionische  $6\pi\text{-aromatische } [\text{E}_4]^{2-}$ -Liganden vorliegen.



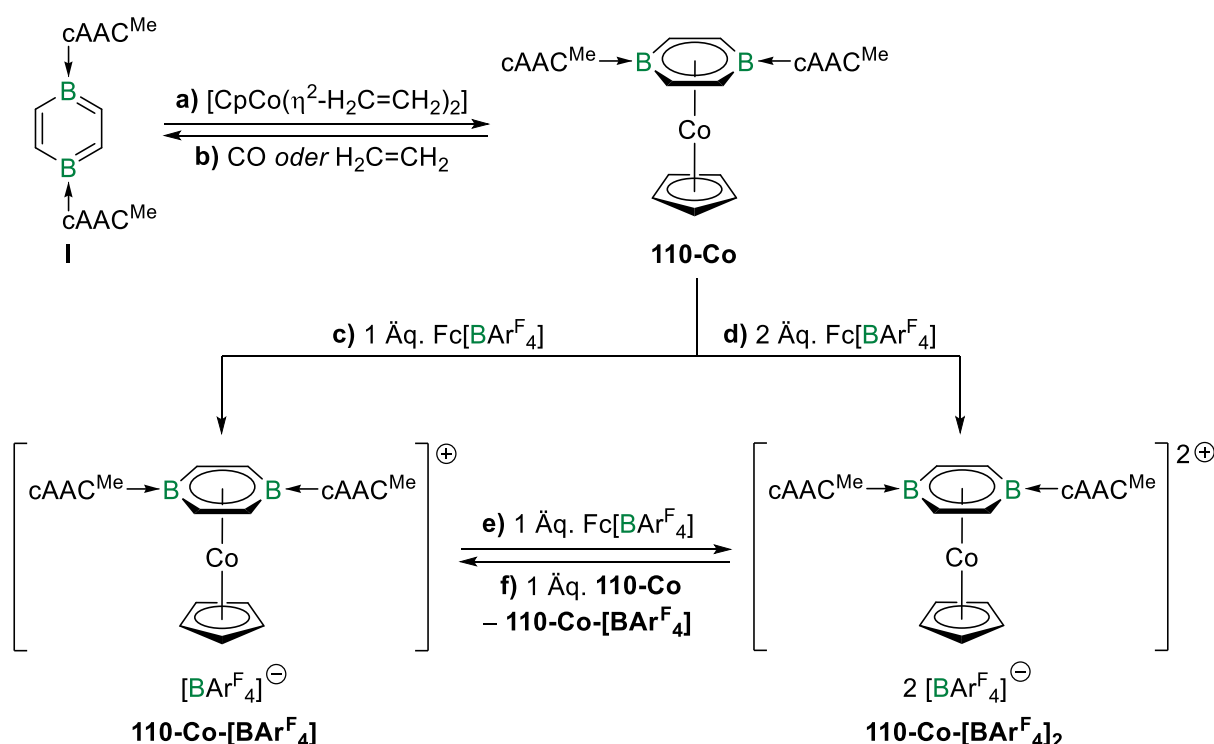
**Schema 55. a-b)** Darstellung der zweibeinigen Diborabenzol-Klavierstuhlkomplexe **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) durch Reaktion des Diborabenzols **I** mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  oder  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  beziehungsweise  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . **c)** Weitere Umsetzung des Eisenkomplexes **103-Fe** mit  $\text{P}_4$  und  $\text{As}_4$  zu den gemischten Sandwichkomplexen **104-M** ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}$ ). **d)** Synthese der MOLP-Komplexe **108-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) durch Reaktion der Klavierstuhlkomplexe **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) mit  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  ( $\text{TMS} = \text{Trimethylsilyl}$ ).

Mit dem Ziel, Bis(borylen)komplexe nach Literaturvorbild darzustellen,<sup>[144]</sup> wurden beide Klavierstuhlkomplexe **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) mit  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  ( $\text{TMS} = \text{Trimethylsilyl}$ ) als Borylen-Transferreagenz unter photolytischen Bedingungen umgesetzt (Schema 55, **d**). Hierbei kam es jedoch zur Bildung der MOLP-Komplexe **108-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) (MOLP = *metal only Lewis pair*), in welchen eine direkte Metall–Metall-Interaktion in Form eines Lewis-Säure-Base-Paars vorliegt. Das bei dieser Reaktion formal freigesetzte transiente Borylen  $\{\text{TMS}_2\text{NB}:\}$  dimerisiert dabei zum 1,3,2,4-Diazadiboretidin *cyclo*- $\text{B}_2\text{N}_2(\text{TMS})_4$  (**109**), welches NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Bei den Untersuchungen zu den Gruppe-9-Metallen sollte das Diborabenzol **I** mit Komplexen der Form  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) zur Reaktion gebracht werden, um einen Austausch der labilen Ethenliganden zu erzielen. Dies konnte allerdings nur für das Cobaltderivat  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  realisiert werden, wobei unter milden Bedingungen der Diborabenzol-Cobaltkomplex **110-Co** erhalten wurde (Schema 56, **a**). Dieser Komplex besitzt eine ungewöhnliche 20-VE-Konfiguration ( $\text{VE} = \text{Valenzelektronen}$ ) und weist

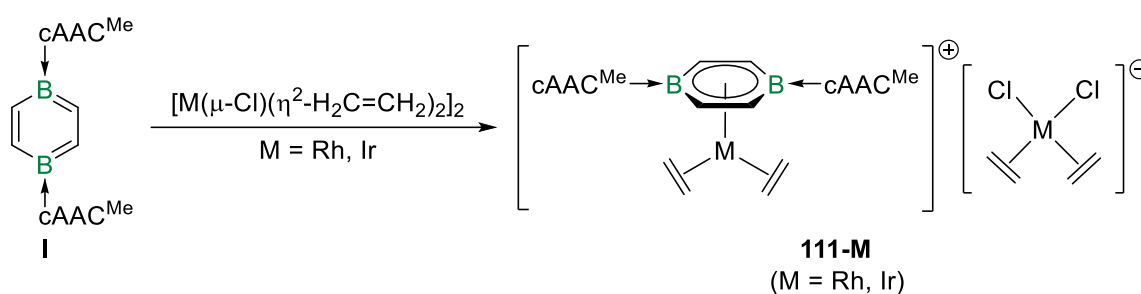
paramagnetische Eigenschaften auf, die mittels Tieftemperatur-ESR- und EVANS-NMR-Studien näher untersucht wurden. Hierbei ließ sich für den Komplex experimentell ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 2.53 \mu_{\text{B}}$  bestimmen. Zudem erwies sich die Reaktion als reversibel, sodass eine Umsetzung des Komplexes **110-Co** mit Gasen wie Kohlenstoffmonoxid oder Ethen zur quantitativen Freisetzung des Diborabenzol **I** und Bildung des entsprechenden Komplexes  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) führte (Schema 56, **b**).

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **110-Co** zeigte drei reversible Redoxereignisse, sodass über eine selektive Ein- und Zweielektronenoxidation des Komplexes mit  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  die mono- beziehungsweise dikationischen Komplexe **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  und **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  erhalten wurden (Schema 56, **c-d**). Ausgehend von dem monokationischen Komplex **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  konnte zudem eine Weiteroxidation mit  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  zum dikationischen Komplex **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  durchgeführt werden (Schema 56, **e**). Die entsprechende Rückreaktion war *via* Komproportionierung von **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  mit einem Äquivalent des Neutralkomplexes **110-Co** möglich (Schema 56, **f**).



**Schema 56.** a) Darstellung des Diborabenzol-Cobaltkomplexes **110-Co** durch Reaktion des Diborabenzols **I** mit  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ . b) Rückreaktion zu **110-Co** durch Umsetzung mit CO oder  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . c-d) Ein- und Zweielektronenoxidationen des Cobaltkomplexes **110-Co** mit  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  zu den mono- beziehungsweise dikationischen Komplexen **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  und **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$** . e-f) Gegenseitige Umwandlung der Komplexe **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  und **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  durch weitere Oxidation mit  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  beziehungsweise Komproportionierung mit **110-Co**.

Da auf dem zuvor gezeigten Weg keine Synthese eines Rhodium- beziehungsweise Iridiumkomplexes des Diborabenzols **I** möglich war, wurde im weiteren Verlauf auf alternative Komplexvorstufen zurückgegriffen. So führte die Reaktion von Diborabenzol **I** mit Ethenkomplexen der Form  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) zu einer unsymmetrischen Spaltung der dimeren Metallkomplexe unter Bildung der salzartigen Komplexe **111-Rh** und **111-Ir** (Schema 57). Diese stellen die ersten Beispiele für Diborabenzolkomplexe des Rhodiums und Iridiums dar, wodurch die Reihe der Gruppe 9 vervollständigt wurde.

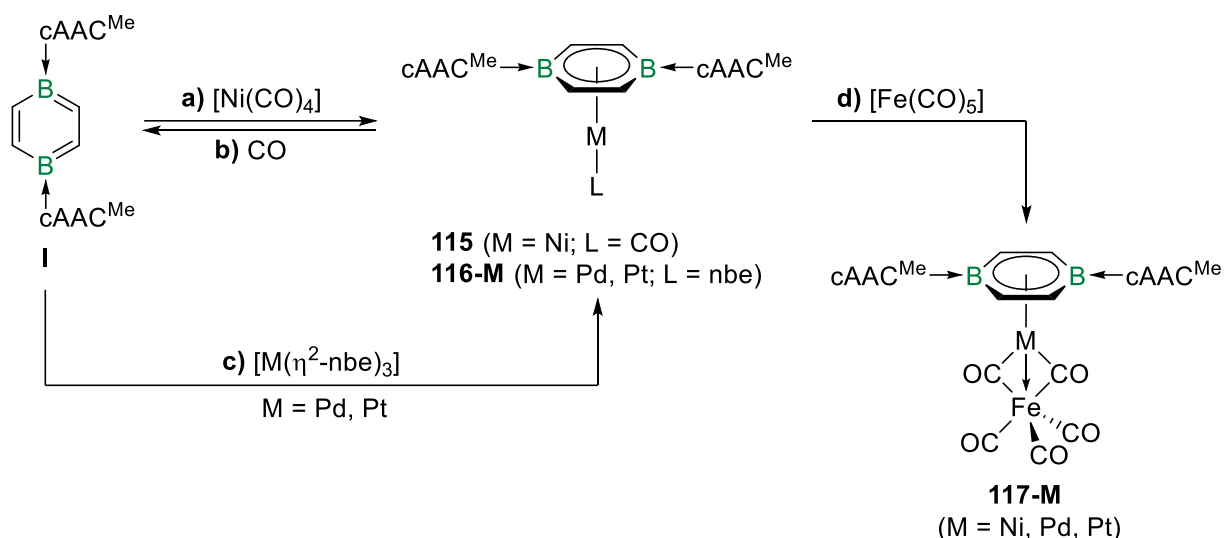


**Schema 57.** Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) zu den kationischen Komplexen **111-M** ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

Aufgrund der technischen Bedeutung und der zahlreichen Anwendungsgebiete von Komplexverbindungen der Gruppe 10 wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auch mit der Synthese erster Diborabenzolkomplexe des Nickels, Palladiums und Platins befasst. So wurde durch Umsetzung des Diborabenzols **I** mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  die Synthese des *pogo-stick*-Nickelkomplexes **115** ermöglicht (Schema 58, **a**), der den ersten Aren(carbonyl)komplex des Nickels in der Oxidationsstufe 0 darstellt. Die hohe Donorstärke des Diborabenzolliganden wurde durch IR-spektroskopische Messungen belegt, die für die CO-Streckschwingung eine deutlich verringerte Wellenzahl im Vergleich zu anderen Nickel(0)-Monocarbonylkomplexen liefern. Die Reversibilität der Komplexbildung konnte anhand der Umsetzung des Komplexes **115** mit Kohlenstoffmonoxid demonstriert werden, die zur quantitativen Rückgewinnung des Diborabenzols **I** unter Bildung von  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  führte (Schema 58, **b**).

Für die Darstellung von Diborabenzolkomplexen des Palladiums und Platins wurden die Vorstufen  $[M(\eta^2\text{-nbe})_3]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ; nbe = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) ausgewählt, da die labilen Norbornenliganden einen einfachen Ligandenaustausch ermöglichen. Die Umsetzung des Diborabenzols **I** mit den jeweiligen Norbornenkomplexen führte zur Bildung des Palladiumkomplexes **116-Pd** beziehungsweise des Platinkomplexes **116-Pt** (Schema 58, **c**). Beide Verbindungen sind seltene Vertreter von Arenkomplexen nullwertiger Gruppe-10-Metalle, wobei der Platinkomplex **116-Pt** die erste isolierte und strukturell charakterisierte Verbindung dieser Art darstellt.

Die im Zuge dieser Arbeit dargestellten Diborabenzolkomplexe der Gruppe 10 erwiesen sich aufgrund der elektronenreichen nullwertigen Metallzentren als interessante Ausgangsverbindungen für weitere Reaktivitätsstudien. So resultierte die Reaktion der Komplexe **115** und **116-M** (M = Pd, Pt) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in der Bildung der MOLP-Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt), die ein zweifach Carbonyl-verbrücktes, heterobimetallisches Strukturmotiv aufweisen (Schema 58, **d**).



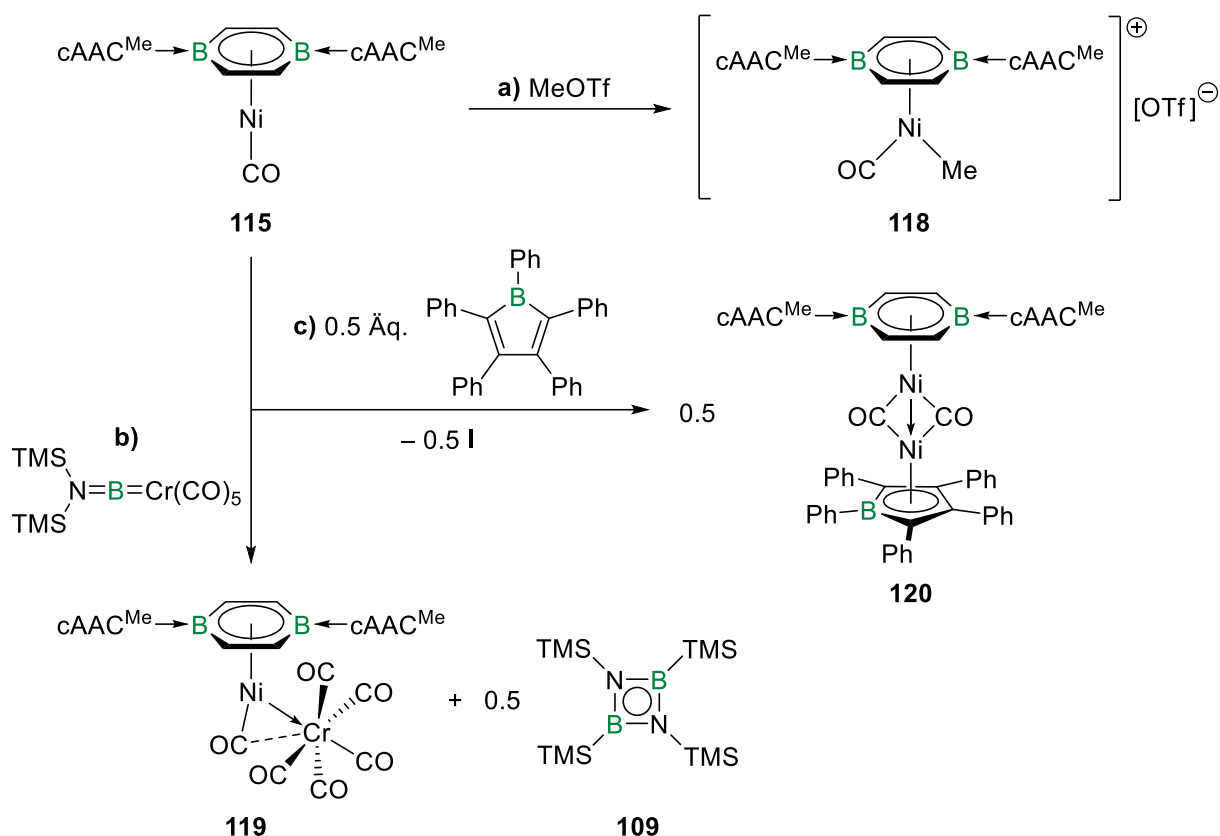
**Schema 58.** **a**) Darstellung des *pogo-stick*-Nickelkomplexes **115** durch Umsetzung von Diborabenzol **I** mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . **b**) Rückreaktion zu **I** durch Umsetzung mit CO. **c**) Synthese der Komplexe **116-M** (M = Pd, Pt) durch Reaktion des Diborabenzols **I** mit  $[\text{M}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  (M = Pd, Pt). **d**) Darstellung der heterobimetallischen MOLP-Komplexe **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) durch Umsetzung der Komplexe **115** und **116-M** (M = Pd, Pt) mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (nbe = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en).

Für den *pogo-stick*-Nickelkomplex **115** wurde zudem eine Reihe Nickel-zentrierter Reaktivitäten demonstriert, welche die hohe Elektronendichte am Metallzentrum verdeutlichen. Ein Beispiel hierfür ist die oxidative Methylierung des Komplexes mit Methyltriflat zum Methylkomplex **118**. Für diesen wird IR-spektroskopisch eine deutlich erhöhte Wellenzahl der CO-Streckschwingung detektiert, was sich auf die geringe  $\pi$ -Rückbindung des Metalls zum Carbonylliganden zurückführen lässt (Schema 59, **a**).

In Anlehnung an die Synthese der MOLP-Komplexe der Gruppe 8 wurde auch der Nickelkomplex **115** unter photolytischen Bedingungen mit  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  umgesetzt (Schema 59, **b**). Hierbei wurde der heterobimetallische MOLP-Komplex **119** generiert, welcher sich ebenfalls durch eine direkte Metall–Metall-Interaktion sowie einen unsymmetrisch verbrückenden Carbonylliganden auszeichnet.

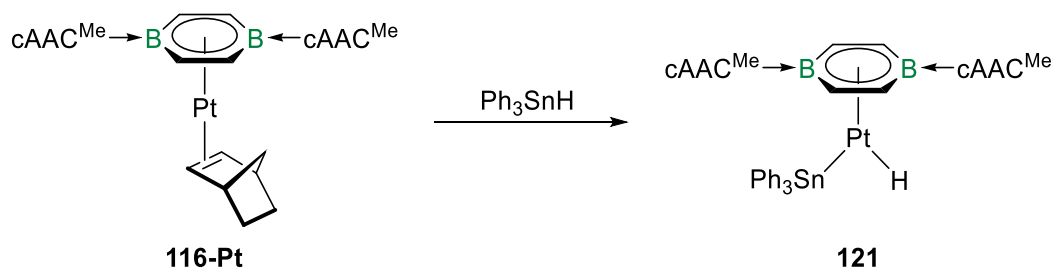
Eine weitere interessante Reaktivität konnte bei der Reaktion des Nickelkomplexes **115** mit Pentaphenylborol beobachtet werden. So kam er hier zu einem partiellen Ligandenaustausch

des Diborabenzols **I** am Nickelzentrum und anschließender Bildung des homobimetallischen MOLP-Komplexes **120** (Schema 59, c). Das Reaktionsprodukt **120** besitzt ein besonderes Strukturmotiv mit einem Diborabenzol-koordinierten Nickelzentrum in der Oxidationsstufe 0, wobei das zweite Nickelzentrum die formale Oxidationsstufe +II aufweist und das koordinierende Pentaphenylborol damit als dianionischer  $6\pi$ -[PPB]<sup>2-</sup>-Ligand (PPB = 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol) klassifiziert werden kann.



**Schema 59.** a) Oxidative Methylierung des *pogo-stick*-Nickelkomplexes **115** mit MeOTf zum Methylkomplex **118**. b) Synthese des heterobimetallischen MOLP-Komplexes **119** durch Reaktion des Nickelkomplexes **115** mit  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$ . c) Partieller Ligandenaustausch am Nickelkomplex **115** durch Pentaphenylborol unter Bildung des homobimetallischen MOLP-Komplexes **120** (OTf = Trifluormethansulfonat).

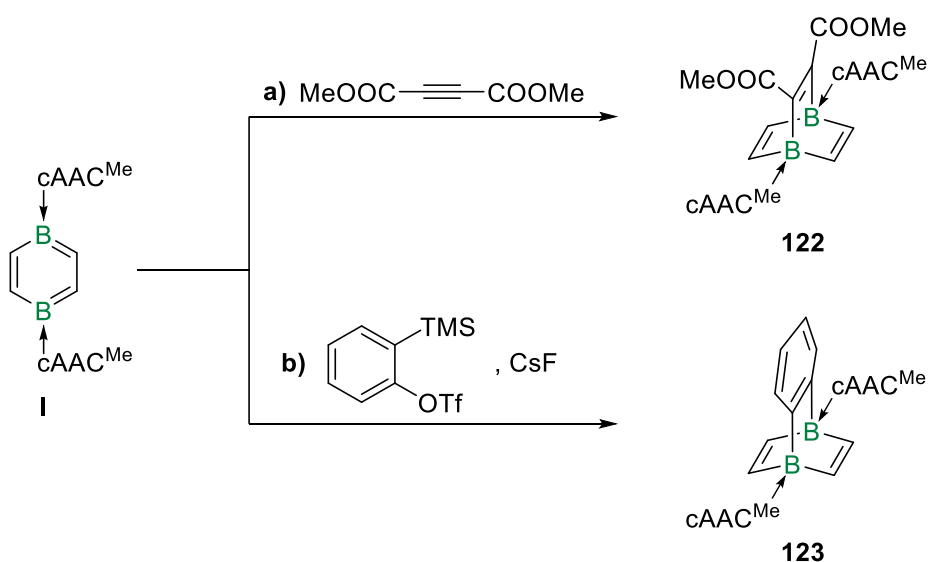
Des Weiteren wurde der Platinkomplex **116-Pt** auf seine Eignung für Ligandenaustauschreaktionen oder oxidative Additionsreaktionen geprüft. In diesem Zuge gelang allerdings kein Austausch des Norbornens durch verschiedenste stärkere Liganden. Eine oxidative Addition wurde lediglich für die Umsetzung des Komplexes **116-Pt** mit  $Ph_3SnH$  unter Bildung des Platin(+II)-Hydridokomplexes **121** beobachtet, welcher eingehend NMR-spektroskopisch untersucht wurde (Schema 60).



**Schema 60.** Darstellung des Platin(+II)-Hydridokomplexes **121** durch oxidative Addition von  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  am Platinkomplex **116-Pt**.

Neben der Synthese von neuen Metallkomplexen des Diborabenzols **I** wird im zweiten Teil der Arbeit die Reaktivität der Verbindung gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen behandelt. Dahingehend wurden die ersten [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des Diborabenzols **I** demonstriert. Hierbei reagiert die Verbindung als elektronenreiches Dien, wobei die eingesetzten Dienophile für eine erfolgreiche Umsetzung jedoch elektronenarm oder besonders reaktiv sein müssen. So führte die Umsetzung des Diborabenzols **I** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum 1,4-Diborabarrelen **122** (Schema 61, a).

Ein weiteres Beispiel einer Diels-Alder-Cycloaddition des Diborabenzols **I** wurde durch die Reaktion mit dem *in situ* generierten Stamm-Arin aufgezeigt, wodurch das 1,4-Diborabenzobarrelen **123** zugänglich gemacht wurde (Schema 61, b). Beide Cycloadditionsprodukte zeichnen sich durch ihre rigide, käfigartige Struktur aus und lassen sich als Addukte formaler Lewis-Supersäuren klassifizieren.

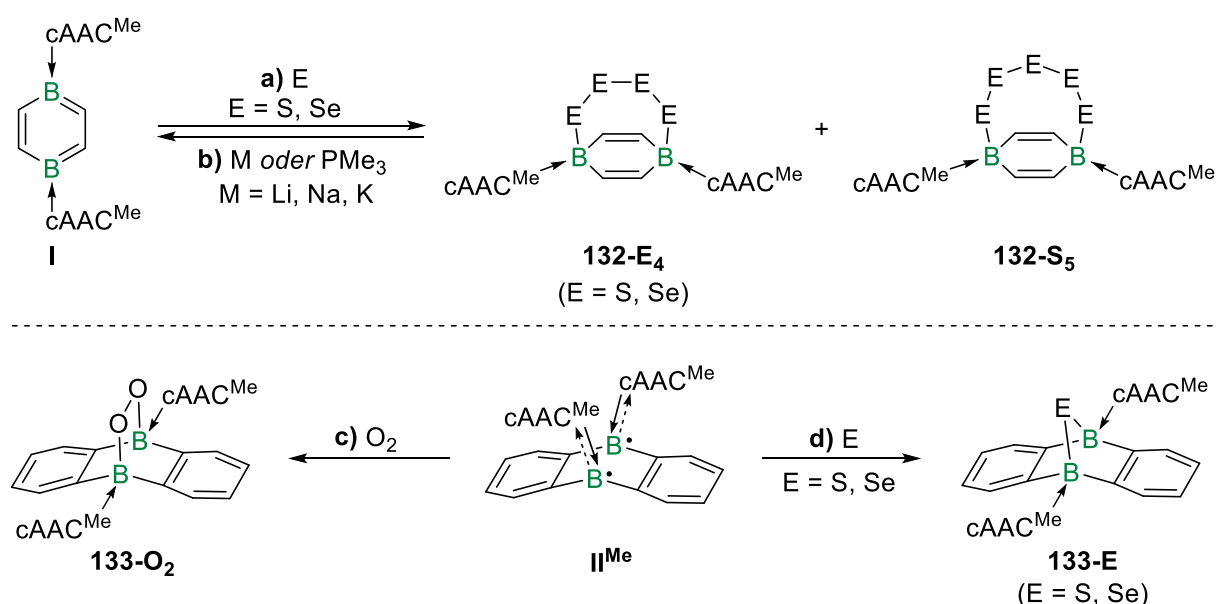


**Schema 61.** a) [4+2]-Cycloaddition des Diborabenzols **I** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum 1,4-Diborabarrelen **122**. b) Analoge Reaktion des Diborabenzols **I** mit dem *in situ* generierten Stamm-Arin zum 1,4-Diborabenzobarrelen **123**.



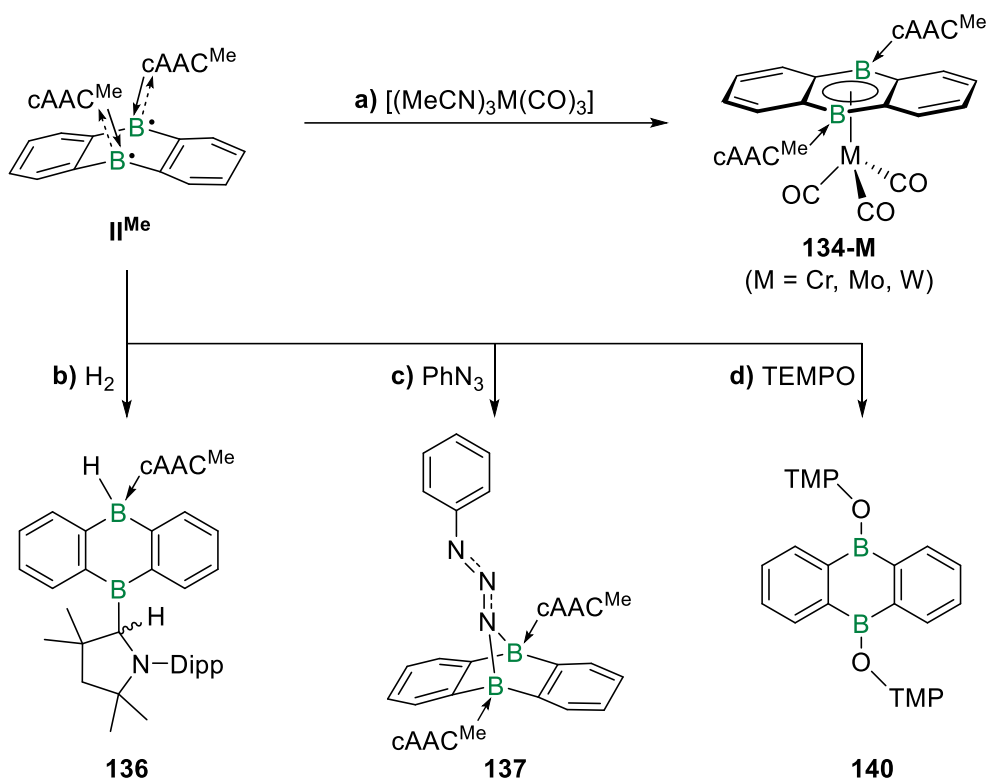
Im nachfolgenden Abschnitt der Arbeit wurde die Reaktivität des Diborabenzols **I** gegenüber Chalcogenen behandelt und die Untersuchungen ebenfalls vergleichend auf das biradikalische Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** ausgeweitet. Die Reaktion von Diborabenzol **I** mit Luftsauerstoff führte zu einer unselektiven Zersetzung des Edukts, wohingegen die Zugabe von Schwefel in der Bildung einer Mischung der S<sub>4</sub>- und S<sub>5</sub>-verbrückten Verbindungen **132-S<sub>4</sub>** beziehungsweise **132-S<sub>5</sub>** resultierte (Schema 62, **a**). Unter Verwendung von grauem Selen wurde dagegen selektiv die Se<sub>4</sub>-verbrückte Verbindung **132-Se<sub>4</sub>** erhalten (Schema 62, **a**). Wurden die so erhaltenen Polychalcogenide mit verschiedenen Alkalimetallen (Li, Na, K) oder Trimethylphosphan versetzt, so kam es zu einer quantitativen Rückgewinnung des Diborabenzols **I** unter Freisetzung der jeweiligen Metallpolychalcogenide beziehungsweise Trimethylphosphanchalcogenide (Schema 62, **b**).

Bei den Untersuchungen zum Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** führte die Reaktion mit Luftsauerstoff zur Bildung des Endoperoxids **133-O<sub>2</sub>** (Schema 62, **c**). Dagegen wurden bei den Umsetzungen des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** mit Schwefel und grauem Selen die einfach verbrückten Epichalcogenabornaanthracene **133-S** beziehungsweise **133-Se** isoliert (Schema 62, **d**). Für alle drei Chalcogenverbindungen des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** lässt sich NMR-spektroskopisch eine komplexe Atropisomerie beobachten, die sich auf die gehinderte Rotation der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden (cAAC<sup>Me</sup> = 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) zurückführen lässt.



**Schema 62.** a) Umsetzung des Diborabenzols **I** mit Schwefel und grauem Selen zu **132-S<sub>4</sub>** und **132-S<sub>5</sub>** beziehungsweise **132-Se<sub>4</sub>**. b) Rückreaktion zu **I** unter Verwendung verschiedener Alkalimetalle M (M = Li, Na, K) oder Trimethylphosphan. c) Darstellung des Endoperoxids **133-O<sub>2</sub>** ausgehend von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit Luftsauerstoff. d) Reaktion von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit Schwefel und grauem Selen zu den jeweiligen Epichalcogenabornaanthracenen **133-S** und **133-Se**.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** weiterführend untersucht werden, da bislang nur wenige Reaktivitäten dieser relativ jungen Verbindungsklasse bekannt sind. In diesem Zuge konnten die ersten Metallkomplexe des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** realisiert werden. Ausgehend von Komplexen der Form  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden über einen Ligandenaustausch die Diboraanthracenkomplexe **134-M** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) der Chromtriae synthetisiert (Schema 63, **a**). Die Donorstärke des Diboraanthracenliganden ist IR-spektroskopischen Daten zufolge zudem vergleichbar mit der des Diborabenzols **I**.



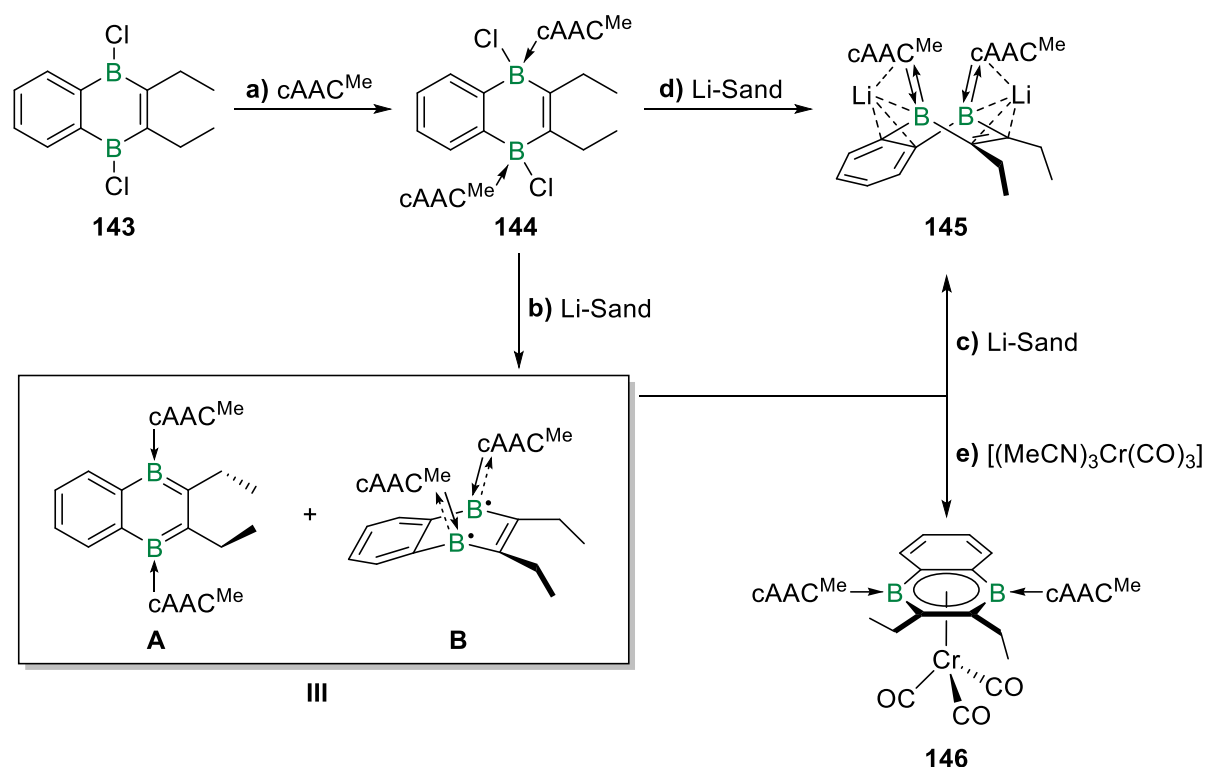
**Schema 63.** **a)** Darstellung der Diboraanthracenkomplexe **134-M** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Reaktion von Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** mit  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). **b)** Aktivierung von Diwasserstoff durch Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** zum Hydrierungsprodukt **136**. **c)** Umsetzung des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** mit Phenylazid zum 1,1-Diboryltriazin **137**. **d)** Synthese des Borinsäureesters **140** durch Reaktion des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** mit TEMPO (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl, TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl).

Weiterführend wurde die Reaktivität des Diboraanthracens **II<sup>Me</sup>** gegenüber einer Reihe weiterer organischer Substrate überprüft. So konnte die Aktivierung von Diwasserstoff durch das Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** über eine 1,4-*syn*-Addition demonstriert werden. Über eine anschließende irreversible 1,2-Hydridmigration des Bor-gebundenen Hydrids auf das benachbarte Carbenkohlenstoffatom wurde hierbei das Hydrierungsprodukt **136** erhalten (Schema 63, **b**).

Die Reaktion von Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> mit Phenylazid führte zu einer Verbrückung der beiden Boratome über das  $\gamma$ -Stickstoffatom, wodurch das 1,1-Diboryltriazin **137** in Form des *anti*-Atropisomers erhalten wurde (Schema 63, c). Thermische Belastung des Produkts führte nicht zur Freisetzung von Distickstoff, sondern zur vollständigen Isomerisierung zu *syn*-**137**. Aufgrund der biradikalischen Eigenschaften des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup> wurde dieses außerdem mit dem persistenten Radikal TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) umgesetzt. Durch doppelte Radikalrekombination und anschließende Abspaltung der cAAC<sup>Me</sup>-Liganden gelang es, den zweifachen Borinsäureester **140** zu isolieren (Schema 63, d).

Der dritte und letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuer Diboraacene durch longitudinale Variation des  $\pi$ -aromatischen Systems, wobei der Einfluss der  $\pi$ -Systemgröße auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen untersucht werden sollte. Dabei war einerseits die Darstellung eines ersten neutralen Diboranaphthalins von Interesse, da dieses das Bindeglied zwischen den bislang bekannten cAAC<sup>Me</sup>-stabilisierten Diborabenzol **I** und Diboraanthracen **II**<sup>Me</sup> darstellt. Andererseits sollte eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems in Form eines ersten neutralen Diborapentacenderivats realisiert werden.

Zunächst wurde hierfür das literaturbekannte 1,4-Dichlor-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (**143**) dargestellt und strukturell charakterisiert, um so die Literaturdaten zu ergänzen.<sup>[250]</sup> Ausgehend von Verbindung **143** wurde durch Zugabe von cAAC<sup>Me</sup> das zweifache Addukt **144** erhalten (Schema 64, a). Die anschließende Zweielektronenreduktion des Addukts **144** mit Lithiumsand führte zur Bildung des ersten neutralen 1,4-Diboranaphthalins **III**, welches sowohl diamagnetische als auch paramagnetische Eigenschaften aufweist (Schema 64, b). Eingehende quantenchemische Untersuchungen des Diboranaphthalins **III** bestätigen das Vorliegen einer Reihe von Konformeren, die sich in ihrem elektronischen Grundzustand unterscheiden. Die Konformere mit einem planaren Diboranaphthalinsystem lassen sich in einen diamagnetischen Anteil **A** einordnen, wobei für diese sowohl geschlossenschalige als auch offenschalige Singulett-Grundzustände vorliegen. Die entsprechenden Triplettzustände sind energetisch deutlich höher angesiedelt und daher bei Raumtemperatur nicht populiert, woraus die <sup>11</sup>B-NMR-Aktivität des Diboranaphthalins **III** resultiert. Die übrigen Konformere besitzen ein stark gekrümmtes Diboranaphthalinsystem und liegen alle in einem offenschaligen Singulett-Grundzustand vor, wobei die entsprechenden Triplettzustände energetisch nur minimal höher liegen. Die thermische Besetzung dieser Zustände steht im Einklang mit dem im ESR-Spektrum detektierten Triplettssignal. Daher können diese Konformere alle in den paramagnetischen Anteil **B** des Diboranaphthalins **III** eingeordnet werden.



**Schema 64.** a) Darstellung des zweifachen Addukts **144** durch Umsetzung der Verbindung **143** mit  $cAAC^{Me}$ . b) Zweifache Reduktion des Addukts **144** mit Lithiumsand zum neutralen 1,4-Diboranaphthalin **III** mit diamagnetischem (**A**) und paramagnetischem (**B**) Anteil. c) Zweifache Reduktion des Diboranaphthalins **III** mit Lithiumsand zum Dianion **145**. d) Alternative Syntheseroute zum Dianion **145** über erschöpfende Reduktion des Addukts **144** mit Lithiumsand. e) Synthese des Diboranaphthalinkomplexes **146** durch Umsetzung des Diboranaphthalins **III** mit  $[(MeCN)_3Cr(CO)_3]$ .

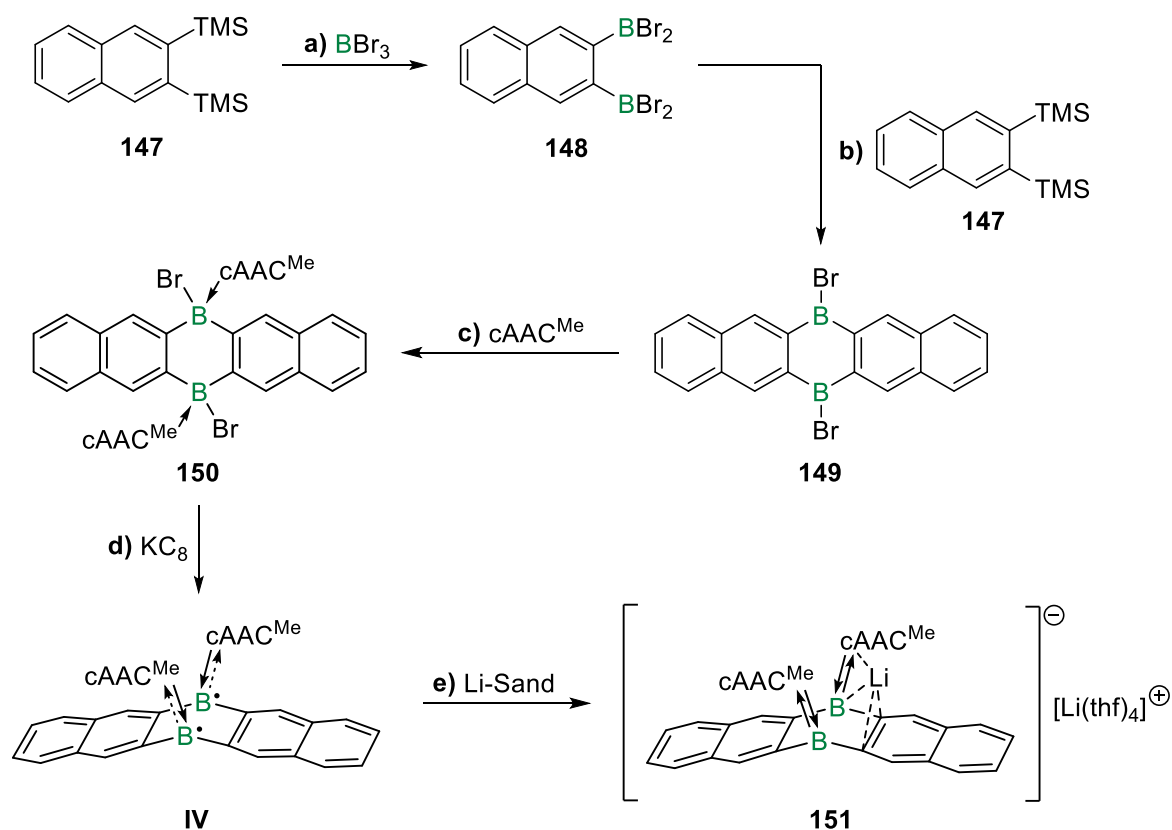
Cyclovoltammetrische Messungen des Diboranaphthalins **III** zeigten zudem die Möglichkeit einer zweifachen reversiblen Reduktion auf, was durch die weitere Reduktion der Verbindung mit Lithiumsand realisiert wurde. Hierbei wurde das Diboranaphthalin-Dianion **145** erhalten, welches diamagnetisch ist und eine stark gebogene Struktur im Festkörper zeigt (Schema 64, c). Die Verbindung konnte zudem auf alternativem Syntheseweg über eine erschöpfende Reduktion des Addukts **144** dargestellt werden (Schema 64, d).

In weiteren Reaktivitätsstudien wurden auch die Eigenschaften des Diboranaphthalins **III** als Ligand in der Komplexchemie näher untersucht. Durch die Umsetzung der Verbindung mit  $[(MeCN)_3Cr(CO)_3]$  konnte über einen Ligandenaustausch der erste Diboranaphthalinkomplexe **146** isoliert werden (Schema 64, e). IR-spektroskopisch ermittelte Wellenzahlen für die CO-Streckschwingungen ergeben für das Diboranaphthalin **III** eine Ligandenstärke, die mit dem Diborabenzol **I** und dem Diboraanthracen **II<sup>Me</sup>** vergleichbar ist.

Um auch ein neutrales Diborapentacensystem zu realisieren, wurde zunächst die Synthese eines geeigneten Grundgerüsts vorgenommen. Dabei gelang es, durch Umsetzung von 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) mit Bortribromid das zweifach borylierte

Naphthalinderivat **148** darzustellen (Schema 65, **a**). Ausgehend von diesem wurde durch Reaktion mit 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) eine alternative Synthese zum literaturbekannten 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**) ermöglicht (Schema 65, **b**).<sup>[255]</sup>

Indem die Verbindung **149** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  versetzt wurde, konnte das zweifache Addukt **150** dargestellt werden (Schema 65, **c**). Bei der anschließenden Reduktion des Addukts **150** mit Kaliumgraphit wurde die Verbindung **IV** erhalten, welche den ersten Vertreter eines neutralen 6,13-Diborapentacens repräsentiert (Schema 65, **d**). ESR-spektroskopische und quantenchemische Studien an diesem System bestätigen einen offenschaligen Singulett-Grundzustand der Verbindung mit einer geringen energetischen Separierung zum Triplettzustand. Das Diborapentacen **IV** besitzt außerdem ein stark gebogenes zentrales Acengerüst im Festkörper und ist damit sowohl strukturell als auch elektronisch sehr ähnlich zum Diboraanthracen  $\text{II}^{\text{Me}}$ .



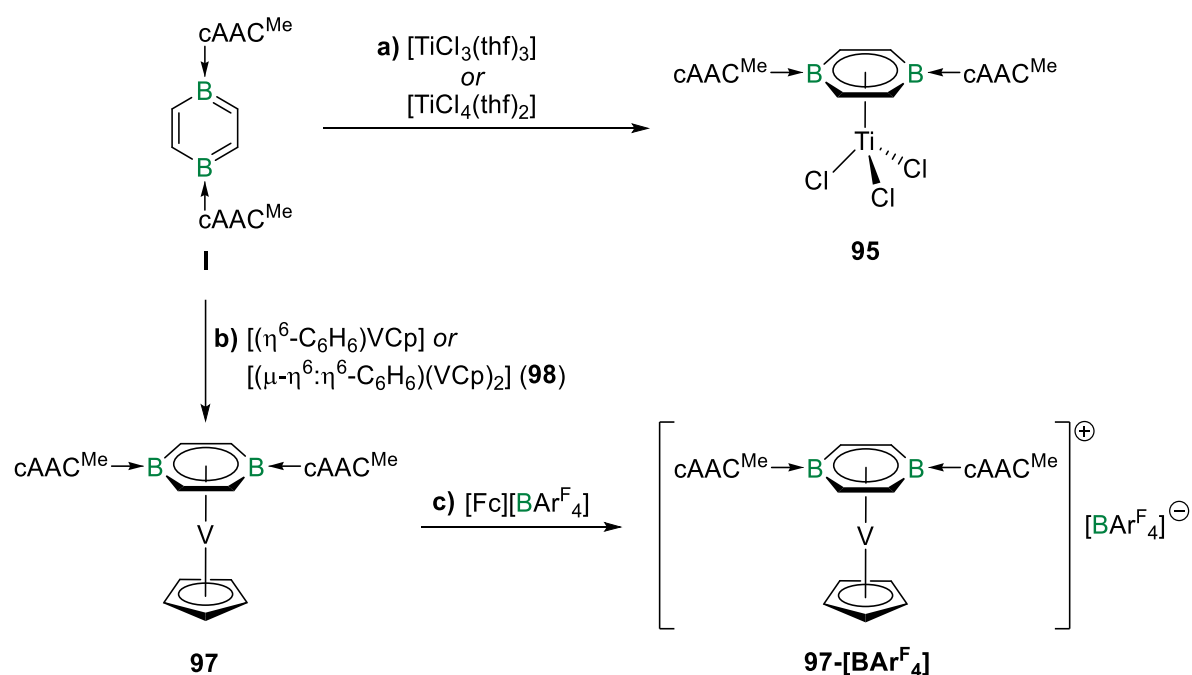
**Schema 65.** **a)** Darstellung des bisborylierten Naphthalinderivats **148** ausgehend von **147** und  $\text{BBr}_3$ . **b)** Alternative Syntheseroute zum Diborapentacengerüst **149** durch Umsetzung von **147** mit **148**. **c)** Darstellung des zweifachen Addukts **150** durch Umsetzung der Verbindung **149** mit  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ . **d)** Reduktion des Addukts **150** mit Kaliumgraphit zum neutralen 6,13-Diborapentacen **IV**. **e)** Zweifache Reduktion des Diborapentacens **IV** mit Lithiumsand zum Dianion **151**.

Zuletzt wurde die Reduktionschemie des Diborapentacens **IV** weiterführend untersucht, da die cyclovoltammetrisch detektierten Redoxereignisse analog zu denen des Diboranaphthalins **III** sind. So wurde durch zweifache Reduktion des Diborapentacens **IV** mit Lithiumsand das Diborapentacen-Dianion **151** dargestellt, welches ebenfalls eine ausgeprägte Krümmung des Acengerüsts im Festkörper aufweist (Schema 65, e).

## IV Summary

The work presented herein deals with the preparation and reactivity of neutral diboraarenes, focusing in the first part on the synthesis of new metal complexes of diborabenzene **I** and their subsequent reactivity. In the second section, the reactivity of diborabenzene **I** and diboraanthracene **II<sup>Me</sup>** towards main group element compounds is investigated in a comparative study. Subsequently, in addition to the synthesis of new metal complexes of diboraanthracene **II<sup>Me</sup>**, further reactivity studies of the compound are also discussed. The last part of the work covers the preparation of novel neutral diboraacenes *via* modulation of the  $\pi$  system. Synthetic access to diboranaphthalene **III** and diborapentacene **IV** is provided and selected reactivity patterns of both compounds are demonstrated.

In the area of early transition metals, the preparation of a first diborabenzene titanium complex **95** was achieved by treating diborabenzene **I** with  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  or  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  under mild reaction conditions (Scheme 1, **a**).



**Scheme 1.** **a**) Preparation of the diborabenzene titanium complex **95** by reaction of diborabenzene **I** with  $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$  or  $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ . **b**) Synthesis of the diborabenzene vanadium complex **97** by reaction of diborabenzene **I** with  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  or  $[(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$  (**98**). **c**) One-electron oxidation of the complex **97** with  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  to give the cationic complex **97**- $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^+$  ( $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  = 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-ylidene, Cp =  $\eta^5$ -cyclopentadienyl,  $\text{Fc}^+$  = ferrocenium,  $\text{Ar}^{\text{F}}$  = 3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl).

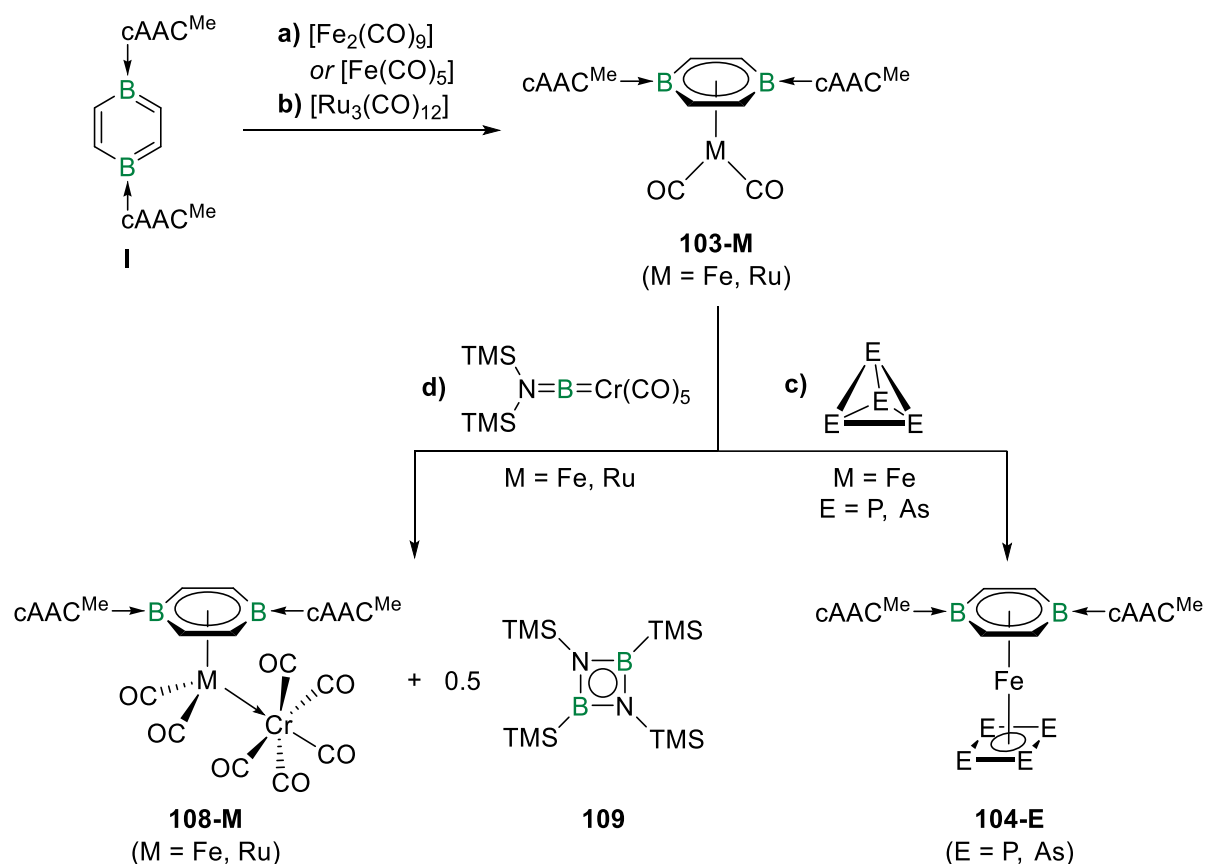
It was also possible to perform a thermal ligand exchange of benzene by treating diborabenzene **I** with  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ ) to form complex **97**, which is the first vanadium complex of this type (Scheme 1, **b**). The paramagnetism of complex **97** was also investigated by low-temperature EPR (EPR = *electron paramagnetic resonance*) and EVANS NMR-spectroscopic experiments, by which an effective magnetic moment of  $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_{\text{B}}$  was determined. In addition, diborabenzene **I** reacted with the triple-decker complex  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$  (**98**) to form a corresponding diborabenzene triple-decker complex. However, the reaction also led to the formation of the simple vanadium sandwich complex **97**, thus establishing an alternative synthetic route for the latter.

Furthermore, the redox chemistry of the vanadium complex **97** was examined in more detail on the basis of cyclovoltammetric data. Thus, the synthesis of the cationic vanadium complex **97**-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] was achieved by a one-electron oxidation of complex **97** with [Fc][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (Fc = ferrocenium, Ar<sup>F</sup> = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl) (Scheme 1, **c**).

Moving to the metals of the iron triad, the reaction of diborabenzene **I** with  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  or  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , respectively, under thermal ligand exchange led to the formation of the diborabenzene complexes **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) (Scheme 2, **a-b**), with the ruthenium complex **106-Ru** being the first structurally characterized example of a two-legged ruthenium piano-stool arene complex. The synthesis of the heaviest analogous osmium complex, however, was not achieved by this route. Since only a few two-legged piano-stool arene complexes with metals in the oxidation state of 0 are known in the literature, quantum chemical studies were performed on the complexes **103-M** ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ). The comparison of the IR-spectroscopic (IR = infrared) data of both complexes with literature-known carbocyclic analogues emphasizes the distinct donor ability of diborabenzene **I** as a ligand in metal complex chemistry.

In the further course of the study, a ligand exchange of the carbonyl moieties was performed on the iron complex **103-Fu** by treating it with elemental pnictogens (Scheme 2, **c**). The reaction of complex **103-Fe** with white phosphorus under photolytic conditions resulted in the formation of the mixed sandwich complex **104-P**. In addition, the synthesis of the higher homologous arsenic complex **104-As** was achieved by the analogous reaction with yellow arsenic. Due to the interesting electronic structure of the pnictogen complexes **104-E** ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ), quantum chemical analyses were conducted, showing that the iron center in each case has an oxidation state of +II and dianionic,  $6\pi$ -aromatic  $[\text{E}_4]^{2-}$  ligands are present.





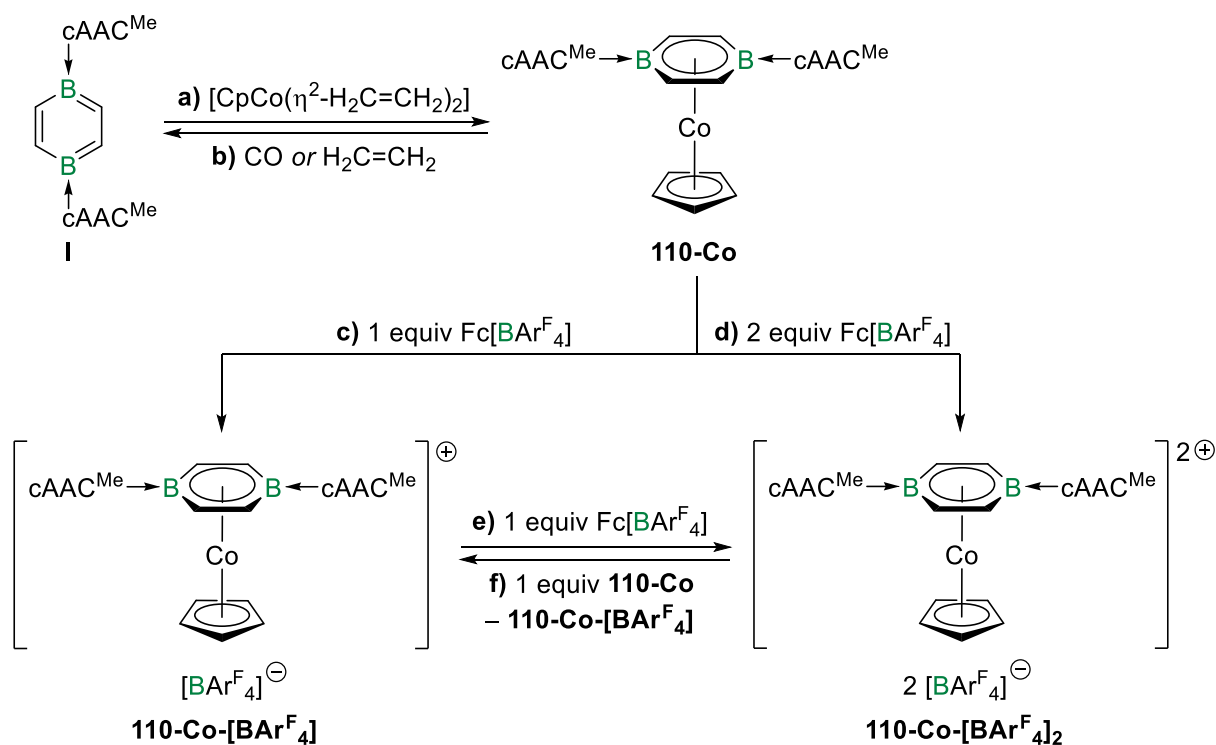
**Scheme 2. a-b)** Preparation of the two-legged diborabenzene piano-stool complexes **103-M** ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) by reaction of diborabenzene **I** with  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  or  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , respectively. **c)** Further reaction of iron complex **103-Fe** with  $\text{P}_4$  and  $\text{As}_4$  yielding the mixed sandwich complexes **104-M** ( $M = \text{P}, \text{As}$ ). **d)** Synthesis of the MOLP complexes **108-M** ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) by reaction of the piano-stool complexes **103-M** ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) with  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  ( $\text{TMS} = \text{trimethylsilyl}$ ).

With the aim of preparing (bis)borylene complexes following literature methods,<sup>[144]</sup> both piano-stool complexes **103-M** ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) were combined with  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  ( $\text{TMS} = \text{trimethylsilyl}$ ) as borylene transfer reagent under photolytic conditions (Scheme 2, **d**). This, however, resulted in the formation of the MOLP (MOLP = *metal only Lewis pair*) complexes **108-M** ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$ ), in which a direct metal-metal interaction is present in the form of a Lewis acid-base pair. The transient borylene  $\{(\text{TMS})_2\text{NB}:\}$  formally released in this reaction dimerizes to the 1,3,2,4-diazadiboretidine *cyclo*- $\text{B}_2\text{N}_2(\text{TMS})_4$  (**109**), which was identified by NMR spectroscopy.

Moving to the group 9 metals, diborabenzene **I** was treated with complexes of the form  $[\text{CpM}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) to achieve an exchange of the labile ethene ligands. This could only be realized for the cobalt derivative  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ , which allowed for the preparation of the diborabenzene-cobalt complex **110-Co** under mild conditions (Scheme 3, **a**). This complex exhibits an unusual 20 VE (VE = valence electrons) configuration and paramagnetic properties, which were further investigated by low-temperature EPR and

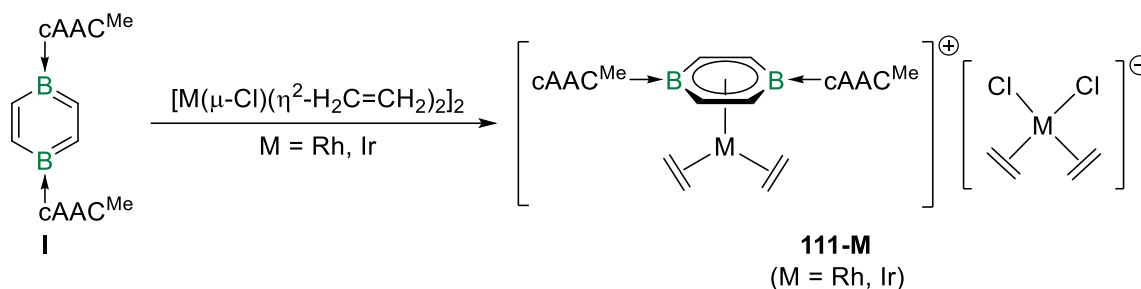
EVANS NMR-spectroscopic studies, whereby an effective magnetic moment of  $\mu_{\text{eff}} = 2.53 \mu_{\text{B}}$  was determined experimentally. Moreover, the formation of **110-Co** proved reversible, so that its reactions with gases such as carbon monoxide or ethene led to the quantitative release of diborabenzene **I** and formation of the corresponding complex  $[\text{CpCoL}_2]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) (Scheme 3, **b**).

The cyclic voltammogram of the complex **110-Co** showed three reversible redox events, so that *via* selective one- and two-electron oxidation with  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ , the mono- and dicationic complexes **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  and **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  were obtained, respectively (Scheme 3, **c-d**). Starting from the monocationic complex **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$** , further oxidation with  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  was carried out to yield the dicationic complex **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  (Scheme 3, **e**). The corresponding reverse reduction was achieved *via* comproportionation of **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  with an equivalent of the neutral complex **110-Co** (Scheme 3, **f**).



**Scheme 3.** **a**) Preparation of the diborabenzene cobalt complex **110-Co** by reaction of diborabenzene **I** with  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]$ . **b**) Reverse reaction to **110-Co** by addition of CO or H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>. **c-d**) One- and two-electron oxidations of cobalt complex **110-Co** with  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  to give the respective mono- and dicationic complexes **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  and **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$** . **e-f**) Mutual transformation of complexes **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]$**  and **110-Co- $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]_2$**  by further oxidation with  $[\text{Fc}][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$  or comproportionation with **110-Co**, respectively.

Since a synthesis of analogous rhodium or iridium complexes of diborabenzene **I** in this manner was not possible, alternative precursor complexes were used in the further course of this study. Reaction of diborabenzene **I** with ethene complexes of the form  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) resulted in asymmetric cleavage of the dimeric metal complexes to form the salt-like complexes **111-Rh** and **111-Ir** (Scheme 4). These represent the first examples of rhodium and iridium diborabenzene complexes, completing the group 9 series.



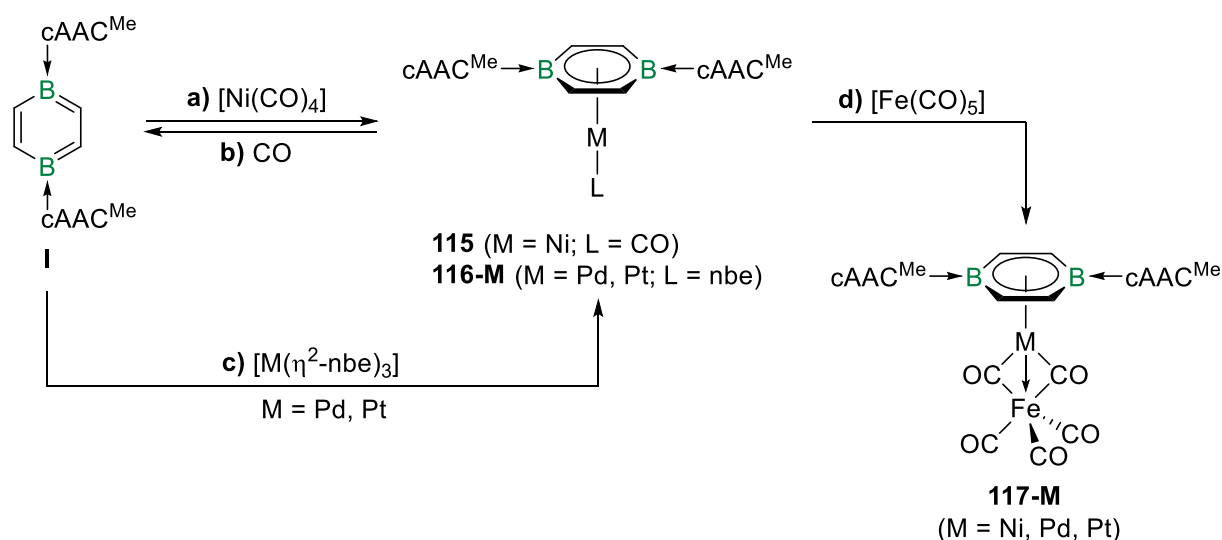
**Scheme 4.** Reaction of diborabenzene **I** with  $[M(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) yielding the cationic complexes **111-M** ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

Due to the importance and numerous fields of application of group 10 metal complexes the synthesis of the first nickel, palladium and platinum diborabenzene complexes was also addressed within this work. Thus, by treating diborabenzene **I** with  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , the synthesis of the pogo-stick nickel complex **115** was accomplished (Scheme 5, **a**), which represents the first arene carbonyl complex of nickel in the oxidation state of 0. The high donor strength of the diborabenzene ligand was evidenced by IR-spectroscopic measurements, which provide a significantly lower wavenumber for the CO stretching vibration than other nickel(0) monocarbonyl complexes. The reversibility of complex formation was demonstrated by the reaction of the complex **115** with carbon monoxide, which led to the quantitative recovery of diborabenzene **I** under formation of  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (Scheme 5, **b**).

The precursors  $[M(\eta^2\text{-nbe})_3]$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ; nbe = norbornene = bicyclo[2.2.1]hept-2-ene) were chosen for the preparation of palladium and platinum diborabenzene complexes as the labile norbornene ligands allow for facile ligand exchange. The reaction of diborabenzene **I** with the respective norbornene complexes led to the formation of the palladium complex **116-Pd** and the platinum complex **116-Pt**, respectively (Scheme 5, **c**). Both compounds are rare examples of arene complexes of zero valent group 10 metals, with the platinum complex **116-Pt** being the first isolated and structurally characterized example of this kind.

The group 10 diborabenzene complexes presented in the scope of this work proved to be interesting starting compounds for further reactivity studies owing to their electron-rich zerovalent metal centers. Thus, the reaction of complexes **115** and **116-M** ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) with

[Fe(CO)<sub>5</sub>] resulted in the formation of the MOLP complexes **117-M** (M = Ni, Pd, Pt), which exhibit a doubly carbonyl-bridged heterobimetallic structural motif (Scheme 5, **d**).

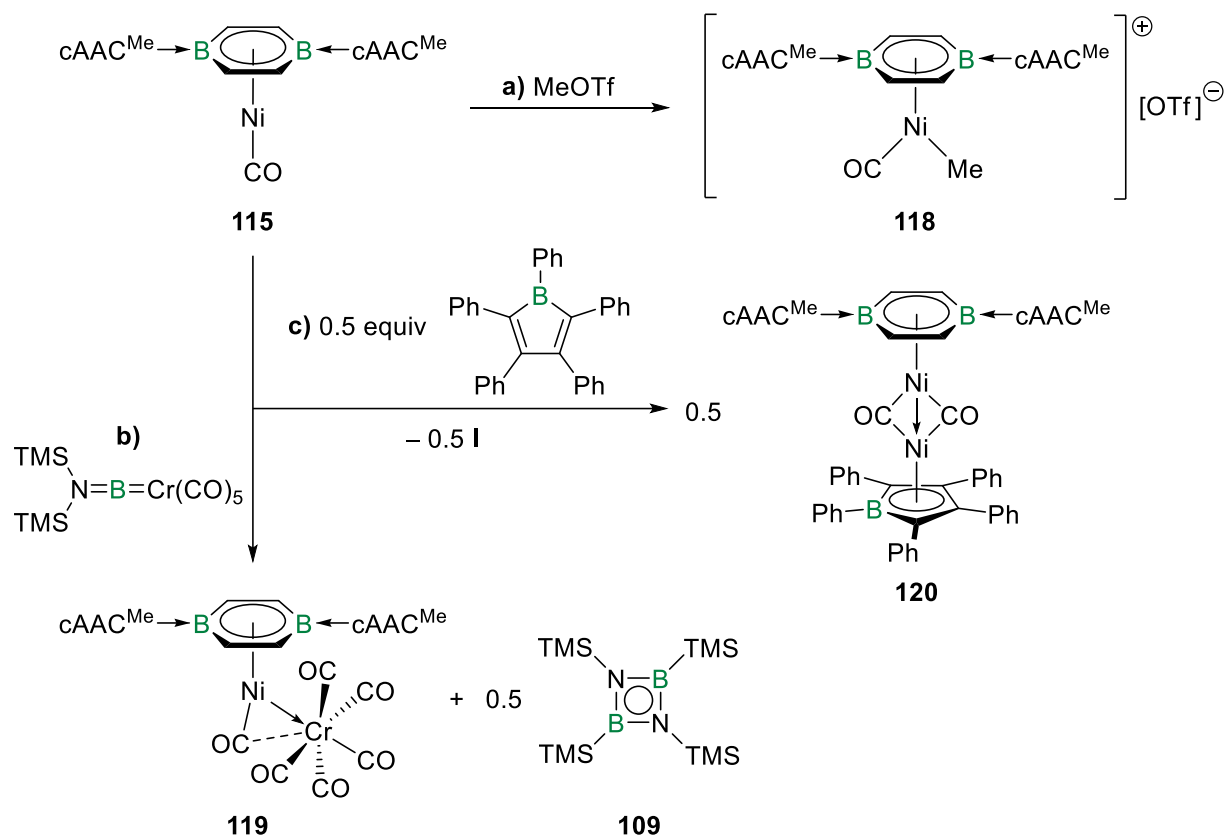


**Scheme 5.** **a)** Preparation of the pogo-stick nickel complex **115** by reaction of diborabenzene **I** with [Ni(CO)<sub>4</sub>]. **b)** Reverse reaction to **115** by addition of CO. **c)** Synthesis of the complexes **116-M** (M = Pd, Pt) by reaction of diborabenzene **I** with [M(η<sup>2</sup>-nbe)<sub>3</sub>] (M = Pd, Pt). **d)** Preparation of the heterobimetallic MOLP complexes **117-M** (M = Ni, Pd, Pt) starting from complexes **115** and **116-M** (M = Pd, Pt) and [Fe(CO)<sub>5</sub>] (nbe = norbornene = bicyclo[2.2.1]hept-2-ene).

For the pogo-stick nickel complex **115**, a number of nickel-centered reactivity patterns were explored, highlighting the high electron density at the metal center, as shown, for example by the oxidative methylation with methyl triflate to form the methyl complex **118**. For the latter, a significantly higher wavenumber of the CO stretching vibration was detected by IR spectroscopy, which can be attributed to the weak π backbonding from the metal to the carbonyl ligand (Scheme 6, **a**).

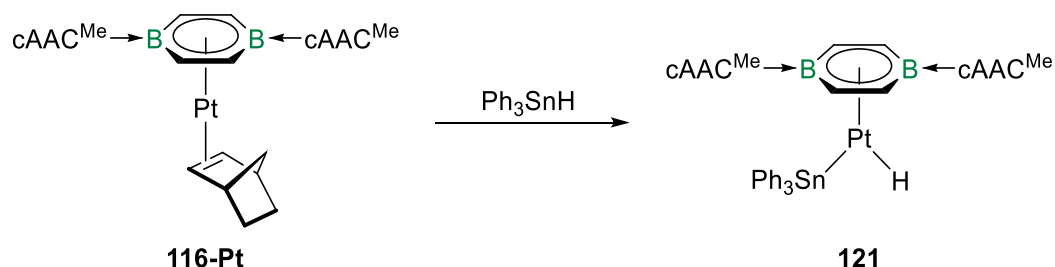
Following the synthesis of the group 8 MOLP complexes, nickel complex **115** was also combined with [(OC)<sub>5</sub>Cr{BN(TMS)<sub>2</sub>}] under photolytic conditions (Scheme 6, **b**). This led to the formation of the heterobimetallic MOLP complex **119**, which features a direct metal-metal interaction as well as an asymmetrically bridging carbonyl ligand.

Another interesting reactivity was observed by the reaction of nickel complex **115** with pentaphenylborol. In this case, a partial ligand exchange of diborabenzene **I** at the nickel center and subsequent formation of the homobimetallic MOLP complex **120** occurred (Scheme 6, **c**). The latter features a unique structural motif with a diborabenzene-coordinated nickel center in the oxidation state 0. The second nickel center is in the formal oxidation state +II, allowing for the classification of the coordinating pentaphenylborol as a dianionic 6π [PPB]<sup>2-</sup> ligand (PPB = 1,2,3,4,5-pentaphenylborol).



**Scheme 6.** a) Oxidative methylation of the *pogo-stick* nickel complex **115** with MeOTf to yield methyl complex **118**. b) Synthesis of the heterobimetallic MOLP complex **119** by reaction of nickel complex **115** with  $[(OC)_5Cr\{BN(TMS)_2\}]$ . c) Partial ligand exchange of nickel complex **115** by pentaphenylborol to yield the homobimetallic MOLP complex **120** (OTf = trifluoromethanesulfonate).

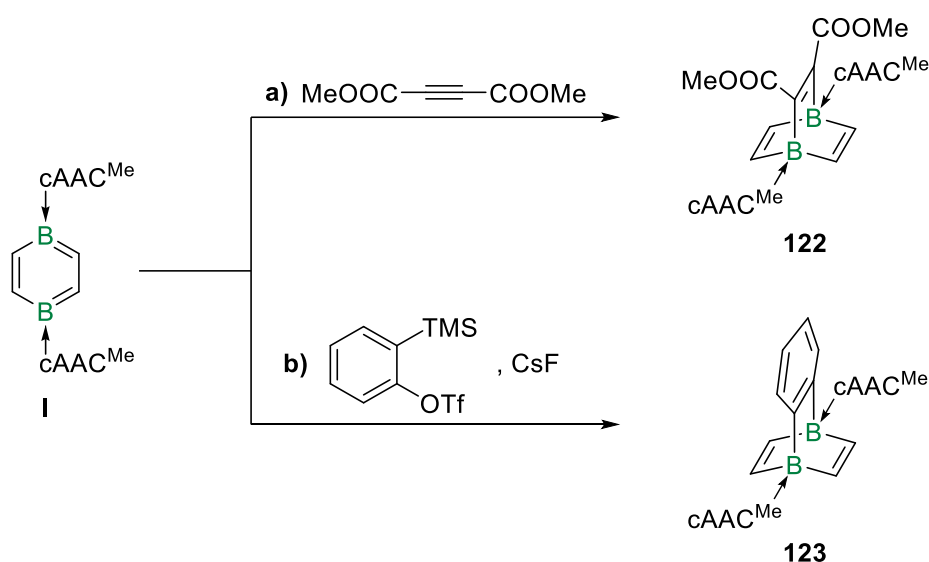
Furthermore, the platinum complex **116-Pt** was tested for its suitability for ligand exchange reactions or oxidative addition reactions. In this regard, it was not possible to achieve an exchange of the norbornene ligand by a wide variety of stronger ligands. However, oxidative addition was observed in the reaction of complex **116-Pt** with  $Ph_3SnH$  to form the platinum(+II) hydrido complex **121**, which was studied in detail by NMR spectroscopy (Scheme 7).



**Scheme 7.** Preparation of the platinum(+II) hydrido complex **121** by oxidative addition of  $Ph_3SnH$  to the platinum complex **116-Pt**.

In addition to the synthesis of new metal complexes of diborabenzene **I**, the second part of this thesis deals with the reactivity of the compound towards main-group element compounds. In this regard the first [4+2]-cycloaddition reactions of diborabenzene **I** were demonstrated. The compound reacts as an electron-rich diene, but the dienophiles used have to be electron-deficient or particularly reactive for successful conversion. The reaction of diborabenzene **I** with dimethyl acetylenedicarboxylate allowed for the isolation of 1,4-diborabarrelene **122** (Scheme 8, **a**).

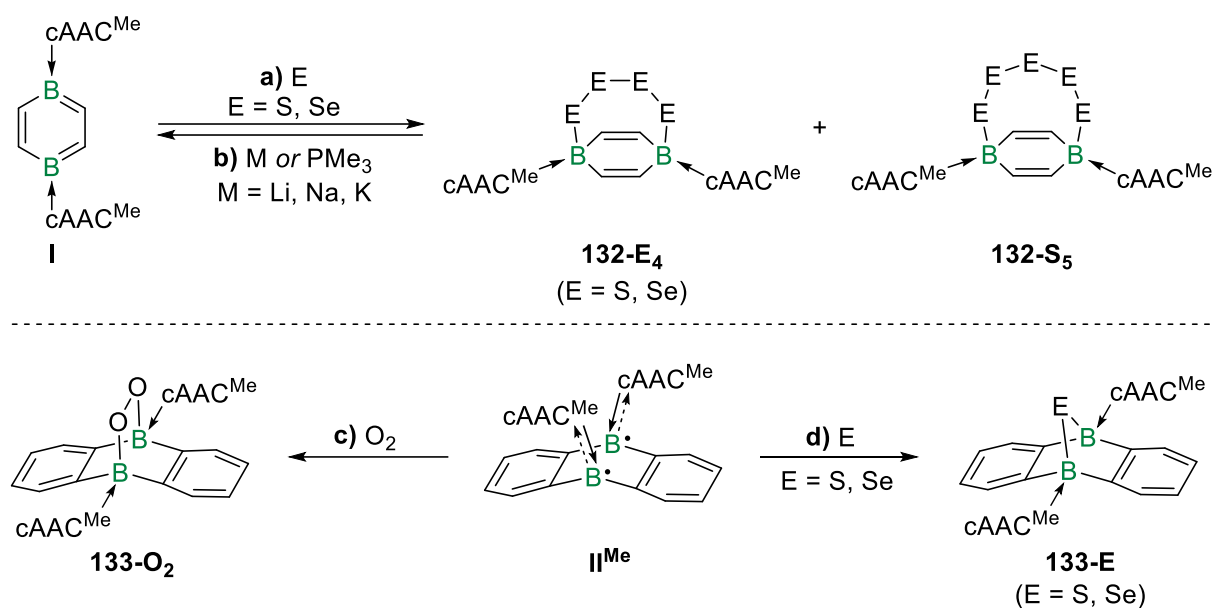
Another example of a Diels-Alder cycloaddition of diborabenzene **I** was demonstrated using the *in-situ*-generated parent aryne, providing access to the 1,4-diborabenzobarrelene **123** (Scheme 8, **b**). Both cycloaddition products feature a very rigid, cage-like structure and can be classified as adducts of formal Lewis superacids.



**Scheme 8.** **a**) Cycloaddition of diborabenzene **I** with dimethyl acetylenedicarboxylate to yield 1,4-diborabarrelene **122**. **b**) Analogous reaction of diborabenzene **I** with the parent aryne generated *in situ*, yielding 1,4-diborabenzobarrelene **123**.

In the subsequent section of this work, the reactivity of diborabenzene **I** towards chalcogens was and the study was extended to the biradical diboranthracene **II**<sup>Me</sup> for comparison. The reaction of diborabenzene **I** with atmospheric oxygen resulted in unselective decomposition of the reactant, whereas addition of sulfur led to the formation of a mixture of the S<sub>4</sub>- and S<sub>5</sub>-bridged compounds **132-S<sub>4</sub>** and **132-S<sub>5</sub>**, respectively (Scheme 9, **a**). In contrast, by using gray selenium, the Se<sub>4</sub>-bridged compound **132-Se<sub>4</sub>** was obtained selectively (Scheme 9, **a**). The addition of various alkali metals (Li, Na, K) or trimethylphosphine to the polychalcogenides thus obtained led to quantitative recovery of diborabenzene **I** with release of the metal polychalcogenide or trimethylphosphine chalcogenide byproducts, respectively (Scheme 9, **b**).

Concerning diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$ , the reaction with atmospheric oxygen led to the formation of the endoperoxide  $\mathbf{133-O}_2$  (Scheme 9, c). In contrast, the reactions of  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  with sulfur and gray selenium enabled the isolation of the singly-bridged epichalcogenaboraanthracenes  $\mathbf{133-S}$  and  $\mathbf{133-Se}$ , respectively (Scheme 9, d). For all three chalcogenides of diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$ , complex atropisomerism was observed by NMR spectroscopy, which can be attributed to the hindered rotation of the  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  ( $\text{cAAC}^{\text{Me}} = 1\text{-}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{-}3,3,5,5\text{-tetramethylpyrrolidin-}2\text{-ylidene}$ ) ligands.



**Scheme 9.** a) Reaction of diborabenzene **I** with sulfur and gray selenium to yield  $\mathbf{132-S}_4$ ,  $\mathbf{132-S}_5$  and  $\mathbf{132-Se}_4$ , respectively. b) Reverse conversion back to **I** using various alkali metals  $\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ) or trimethylphosphine. c) Preparation of the endoperoxide  $\mathbf{133-O}_2$  starting from diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  with atmospheric oxygen. d) Reaction of diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  with sulfur and gray selenium to yield the respective epichalcogenaboraanthracenes  $\mathbf{133-S}$  and  $\mathbf{133-Se}$ .

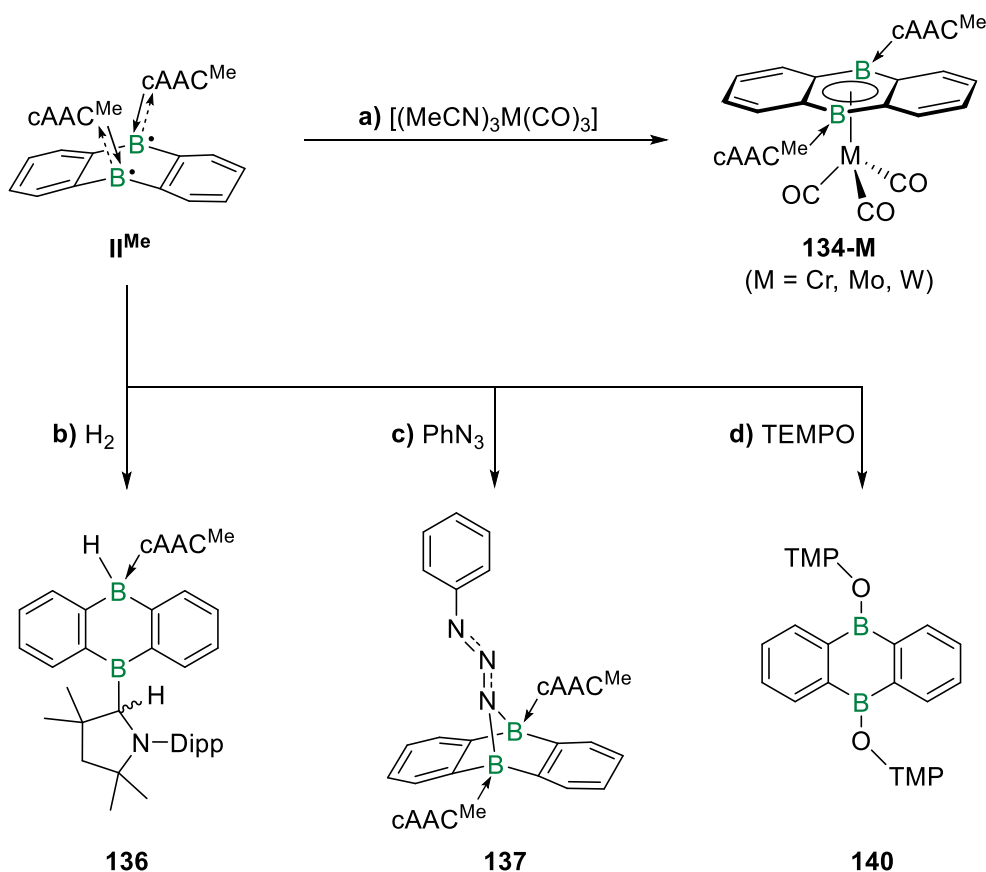
Within the scope of this work diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  was to be investigated in more detail, since only a few reactivity patterns of this relatively young class of compounds are known to date. In the course of this study the first diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  metal complexes were synthesized. Starting from precursors of the form  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ), the diboraanthracene complexes  $\mathbf{134-M}$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) of the chromium triad were synthesized *via* ligand exchange (Scheme 10, a). According to IR-spectroscopic data, the donor strength of the diboraanthracene ligand is comparable to that of diborabenzene **I**.

Furthermore, the reactivity of diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  towards a number of other organic substrates was examined. For instance, the activation of dihydrogen by diboraanthracene  $\mathbf{II}^{\text{Me}}$  *via* a 1,4-*syn*-addition was shown, leading, after subsequent irreversible 1,2-hydride migration

of the boron-bound hydride onto the adjacent carbene carbon atom, to the hydrogenation product **136** (Scheme 10, **b**).

Reaction of diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$  with phenyl azide resulted in  $\gamma$ -nitrogen insertion between the two boron atoms, yielding the 1,1-diboryltriazene **137** in form of the *anti* atropisomer (Scheme 10, **c**). Thermal exposure of the product did not lead to the release of dinitrogen but to complete isomerization to *syn*-**137**.

Given the biradical properties of diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$ , it was also treated with the persistent radical TEMPO (TEMPO = (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl). Twofold radical recombination, followed by cleavage of the  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  ligands, yielded the twofold borinic acid ester **140** (Scheme 10, **d**).

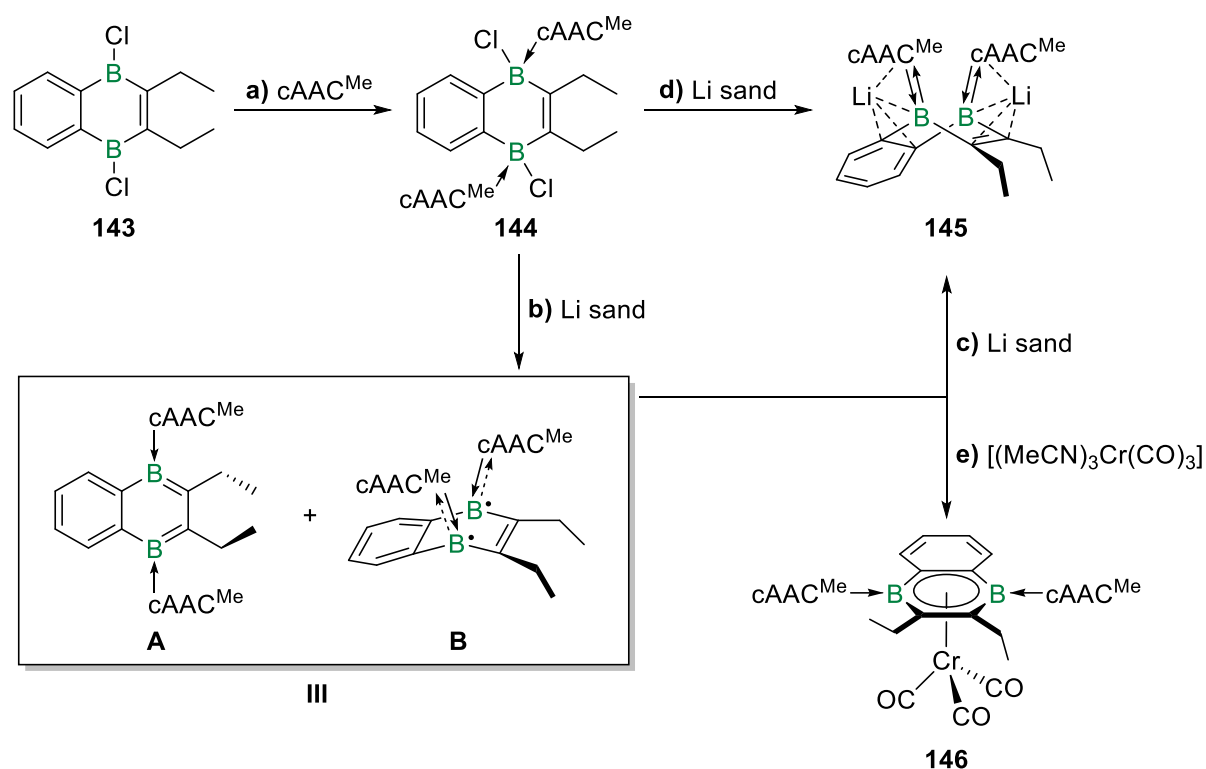


**Scheme 10.** **a)** Preparation of the diboraanthracene complexes **134-M** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) by reaction of diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$  with  $[(\text{MeCN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). **b)** Activation of dihydrogen by diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$  to yield the hydrogenation product **136**. **c)** Reaction of diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$  with phenyl azide, yielding the 1,1-diboryltriazene **137**. **d)** Synthesis of the borinic acid ester **140** by reaction of diboraanthracene  $\text{II}^{\text{Me}}$  with TEMPO (Dipp = 2,6-diisopropylphenyl, TEMPO = (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, TMP = 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl).



The third and last part of this work deals with the preparation of new diboracenes by longitudinal variation of the  $\pi$ -aromatic system, whereby the influence of the size of the  $\pi$  system on the electronic properties of the compounds was to be investigated. On the one hand, the preparation of a first diboranaphthalene was of interest since the latter represents the link between the known diborabenzene **I** and diboraanthracene **II**<sup>Me</sup>. On the other hand, the extension of the  $\pi$  system in the form of a first diborapentacene compound was targeted.

In a first step the literature-known 1,4-dichloro-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalene (**143**) was prepared and structurally characterized, complementing the literature data on this compound.<sup>[250]</sup> Starting from compound **143**, the twofold adduct **144** was obtained by addition of cAAC<sup>Me</sup> (Scheme 11, a). Subsequent two-electron reduction of adduct **144** with lithium sand led to the formation of the first neutral 1,4-diboranaphthalene **III**, which exhibits both diamagnetic and paramagnetic properties (Scheme 11, b).



**Scheme 11.** a) Preparation of the twofold adduct **144** by reaction of compound **143** with cAAC<sup>Me</sup>. b) Twofold reduction of adduct **144** with lithium sand, yielding the neutral 1,4-diboranaphthalene **III** with diamagnetic (A) and paramagnetic (B) components. c) Twofold reduction of diboranaphthalene **III** with lithium sand to yield dianion **145**. d) Alternative synthetic route to dianion **145** via exhaustive reduction of adduct **144** with lithium sand. e) Synthesis of the diboranaphthalene complex **146** by reaction of diboranaphthalene **III** with [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>].

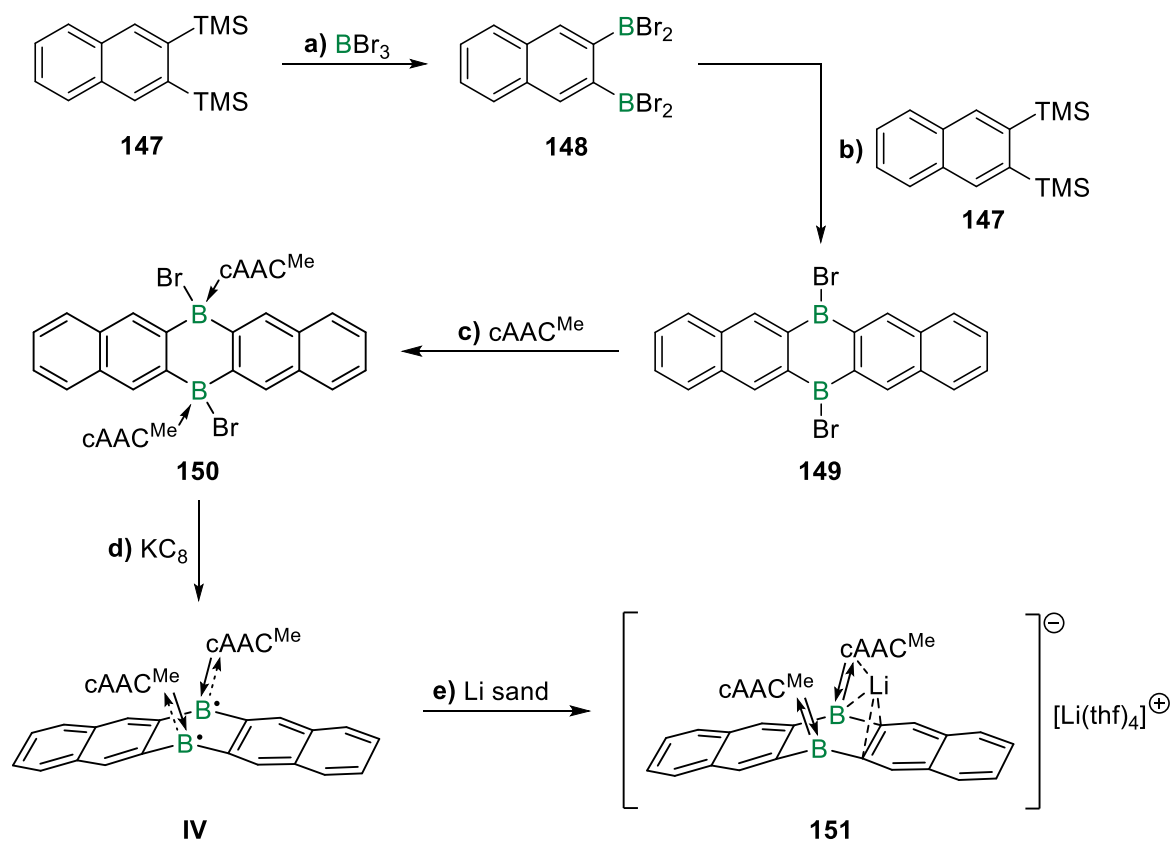
In-depth quantum chemical studies on diboranaphthalene **III** confirm the presence of a number of conformers that differ in their electronic ground state. The conformers with a planar diboranaphthalene framework, for which both closed-shell and open-shell singlet ground states are found, can be assigned to a diamagnetic fraction **A**. The corresponding triplet states are significantly higher in energy and are therefore not populated at room temperature, resulting in the  $^{11}\text{B}$ -NMR-spectroscopic activity of diboranaphthalene **III**. The remaining conformers all feature a strongly bent diboranaphthalene framework and an open-shell singlet ground state, with the corresponding triplet states being only minimally higher in energy. The thermal occupancy of these states is consistent with the triplet signal detected in the EPR spectrum. As such, these conformers can all be classified as the paramagnetic fraction **B** of diboranaphthalene **III**.

Cyclovoltammetric measurements of diboranaphthalene **III** indicated the possibility of a twofold reduction, which was achieved by further reduction of the compound with lithium sand. This afforded the diboranaphthalene dianion **145**, which is diamagnetic and exhibits a strongly bent structure in the solid state (Scheme 11, **c**). The compound could also be prepared by an alternative synthetic route *via* exhaustive reduction of adduct **144** (Scheme 11, **d**).

Furthermore, the properties of diboranaphthalene **III** as a ligand in complex chemistry was investigated in more detail. By treating the compound with  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  the first diboranaphthalene complex **146** was isolated *via* ligand exchange (Scheme 11, **e**). The wavenumbers for the CO stretching vibrations, which were determined by IR spectroscopy, showed that the strength of the diboranaphthalene ligand is comparable to that of both diborabenzene **I** and diboraanthracene **II<sup>Me</sup>**.

In order to obtain a neutral diborapentacene system a suitable scaffold was first synthesized. In view of this the reaction of 2,3-bis(trimethylsilyl)naphthalene (**147**) with boron tribromide successfully afforded the doubly borylated naphthalene derivative **148** (Scheme 12, **a**). Further reaction with 2,3-bis(trimethylsilyl)naphthalene (**147**) provided an alternative synthesis to the literature-known 6,13-dibromo-6,13-dihydro-6,13-diborapentacene (**149**) (Scheme 12, **b**).<sup>[255]</sup> By addition of  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  to compound **149**, the twofold adduct **150** was prepared (Scheme 12, **c**). Subsequent reduction of adduct **150** with potassium graphite afforded compound **IV**, representing the first example of a neutral 6,13-diborapentacene (Scheme 12, **d**). EPR-spectroscopic and quantum chemical studies on this system confirm an open-shell singlet ground state of the compound with a small energetic gap to the triplet state. The diborapentacene **IV** has a strongly bent acene framework in the solid state, making it structurally, as well as electronically, very similar to diboraanthracene **II<sup>Me</sup>**.

Lastly, the reduction chemistry of diborapentacene **IV** was investigated, since the redox events detected by cyclovoltammetric measurements are analogous to those of diboranaphthalene **III**. Hence, twofold reduction of diborapentacene **IV** with lithium sand afforded the diborapentacene dianion **151**, which also exhibits a pronounced bending of the acene framework in the solid state (Scheme 12, e).



**Scheme 12.** a) Preparation of the bisborylated naphthalene derivative **148** starting from **147** and  $\text{BBr}_3$ . b) Alternative synthetic route to the diborapentacene scaffold **149** by treating **147** with **148**. c) Preparation of the twofold adduct **150** by combining compound **149** and  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ . d) Reduction of adduct **150** with potassium graphite to give the neutral 6,13-diborapentacene **IV**. e) Twofold reduction of diborapentacene **IV** with lithium sand to yield the dianion **151**.

## V Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle experimentellen Arbeiten, sofern nicht anders angegeben, unter einer trockenen Argon-Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0) durchgeführt. Dabei wurde mit gängigen *Schlenk*-Techniken sowie unter Verwendung von Gloveboxen der Firmen *MBraun*, *Innovative Technology* oder *Inert* gearbeitet. Sämtliche Versuche im NMR-Maßstab wurden in J.-YOUNG-NMR-Rohren durchgeführt. Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach Standardverfahren getrocknet (Benzol und Toluol über Na, Pentan und Hexan über NaK<sub>2.8</sub>, THF über K/Benzophenon, Et<sub>2</sub>O über Na/Benzophenon, Acetonitril über Molekularsieb (3 Å) DCM über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), entgast und über Molekularsieb (4 Å) unter Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden mittels drei *freeze-pump-thaw*-Cyclen entgast, über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert. Photolysereaktionen wurden an einer Hg/Xe-Bogenlampe ( $I = 19$  A,  $U = 26$  V,  $P = 500$  W,  $\lambda = 210\text{--}600$  nm) der Firma *LOT-QuantumDesign GmbH* durchgeführt.

#### 5.1.1 Analytische Methoden

**NMR-spektroskopische Messungen** in Lösung wurden entweder an einem *Avance 400* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>7</sup>Li: 155.7 MHz, <sup>11</sup>B: 128.5 MHz, <sup>13</sup>C: 100.7 MHz), einem *Avance 500* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>7</sup>Li: 194.4 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>19</sup>F: 470.6 MHz, <sup>31</sup>P: 202.5 MHz, <sup>75</sup>As: 102.8 MHz, <sup>77</sup>Se: 95.4 MHz, <sup>119</sup>Sn: 186.5, <sup>195</sup>Pt: 107.5 MHz) oder einem *Avance Neo I 600* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 600.2 MHz, <sup>11</sup>B: 192.6 MHz, <sup>13</sup>C: 150.9 MHz, <sup>19</sup>F: 564.8 MHz, <sup>195</sup>Pt: 129.0 MHz) der Firma *Bruker* durchgeführt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm angegeben und referenziert auf die entsprechenden externen Standards (<sup>1</sup>H: SiMe<sub>4</sub>, <sup>7</sup>Li: LiCl, <sup>11</sup>B: BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C: SiMe<sub>4</sub>, <sup>19</sup>F: CCl<sub>3</sub>F, <sup>31</sup>P: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, <sup>75</sup>As: Na[AsF<sub>6</sub>], <sup>77</sup>Se: Me<sub>2</sub>Se, <sup>119</sup>Sn: Me<sub>4</sub>Sn, <sup>195</sup>Pt: Na<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]). Die Kalibrierung der <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren erfolgte in Bezug auf das Restprotonensignal des Solvens (<sup>1</sup>H) beziehungsweise in Bezug auf das Solvens selbst (<sup>13</sup>C). Die eindeutige Zuordnung der Resonanzen erfolgte durch zusätzliche Polarisations-NMR-Experimente (DEPT90, DEPT135) sowie 2D-NMR-Korrelationsexperimente (COSY, HSQC, HMBC, NOESY, ROESY, EXSY). Die Resonanzen sind als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Septett (sept) oder Multiplett (m) angegeben und gegebenenfalls als breit (br) gekennzeichnet. Alle NMR-Messungen in Lösung erfolgten, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur (293 K).

**NMR-spektroskopische Messungen im Festkörper** wurden an einem *Avance Neo 400* Spektrometer ( $^{11}\text{B}$ : 128.4 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz,  $^{15}\text{N}$ : 40.6 MHz,  $^{77}\text{Se}$ : 76.3 MHz) der Firma *Bruker* unter Verwendung eines  $\text{ZrO}_2$ -Rotors (ä.D. 4 mm) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen aller Kerne wurden nach IUPAC-Empfehlung extern kalibriert, indem das Magnetfeld manuell so eingestellt wurde, dass die Tieffeld-Verschiebung von Adamantan bei  $\delta = 38.48$  ppm erscheint. Die CP/MAS-NMR-Spektren (CP = *cross polarization*, MAS = *magic angle spinning*) beziehungsweise RSHE/MAS-NMR-Spektren (RSHE = Rotor-synchrones Hahn-Echo) wurden bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aufgenommen ( $^{11}\text{B}$ : 14.8 kHz,  $^{13}\text{C}$ : 13.0 kHz,  $^{15}\text{N}$ : 8.00 kHz,  $^{77}\text{Se}$ : 11.0 kHz). Die  $^{11}\text{B}$ -Quadrupol-Pulverspektren zweiter Ordnung sowie die  $^{77}\text{Se}$ -Pulverspektren wurden mithilfe der Funktion *SOLA* im Programm *Topspin* der Firma *Bruker* simuliert.

Die **EVANS-NMR-Methode** wurde zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  in Lösung angewendet. In einem J.-YOUNG-NMR-Rohr wurde dazu eine definierte Masse der zu untersuchenden Substanz in einem definierten Volumen eines deuterierten Lösungsmittels gelöst. Zur internen Referenzierung wurde zudem eine abgeschmolzene Kapillare mit dem reinen deuterierten Lösungsmittel hinzugefügt und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Über den Frequenzunterschied  $\Delta\nu$  des Restprotonensignals des deuterierten Lösungsmittels aus dem NMR-Rohr und der Referenzkapillare kann unter Einbezug weiterer physikalischer Größen und Konstanten das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  wie folgt bestimmt werden:<sup>[110-111,258]</sup>

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T\chi_{\text{mol}}}{N_{\text{A}}\mu_0\mu_{\text{B}}^2}} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu_0c} = \frac{3\Delta\nu V}{4\pi\nu_0mM} \quad (2)$$

Über die *Spin-Only*-Formel lässt sich die Anzahl an ungepaarten Elektronen  $n$  abschätzen:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (3)$$

$\mu_{\text{eff}}$  = effektives magnetisches Moment in  $\mu_{\text{B}}$  (theoretisch einheitlos)

$k_{\text{B}}$  = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

$\chi_{\text{mol}}$  = molare Suszeptibilität

$N_{\text{A}}$  = Avogadro-Konstante

$\mu_0$  = magnetische Feldkonstante

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton

$\Delta\nu$  = gemessener Frequenzunterschied der Restprotonensignale

$\nu_0$  = Messfrequenz des NMR-Spektrometers

$c$  = Konzentration der paramagnetischen Substanz im deuterierten Lösungsmittel

$V$  = Volumen des deuterierten Lösungsmittels

$m$  = Masse der paramagnetischen Substanz

$M$  = molare Masse der paramagnetischen Substanz

$n$  = Anzahl an ungepaarten Elektronen

Die **X-Band CW-ESR-Spektroskopie** (9.38 GHz) wurde an einem *ELEXSYS E580* Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt, ausgestattet mit einem *Oxford Instruments Helium Cryostat (ESR900)* und einem *MercuryITC* Temperaturregler. Die Simulationen von Spektren erfolgte unter Verwendung der Programme *MATLAB 9.12.0.1884302 (R2022a)* und *EasySpin 5.2.33*.<sup>[259]</sup>

**IR-Spektren** wurden mithilfe eines *ALPHA II* FT-IR-Spektrometers mit Diamant-ATR-Probenkopf der Firma *Bruker* unter Argonatmosphäre (Glovebox) aufgenommen.

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

**UV/Vis-Absorptionsspektren** wurden an einem *UV-vis-Excellence UV5* Spektrometer der Firma *METTLER Toledo* in Quarzglasküvetten (10 mm) unter Argonatmosphäre (Glovebox) bei Raumtemperatur (293 K) aufgenommen. Die Normierung und Auswertung der erhaltenen Datenpunkte erfolgte mit dem Programm *Origin2020*.

Die **hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)** wurden an einem *Exactive Plus* Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific* mit einem Orbitrap-Detektor unter Verwendung verschiedener Ionisationsmethoden durchgeführt, die entsprechend angegeben wurden.

**Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden an einem *Vario MICRO Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox abgefüllt und teilweise unter Zugabe von Vanadiumpentoxid gemessen.

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden mit einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostat durchgeführt. Die Apparatur bestand aus einer Standard-Dreielektroden-Zelle mit einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Gegenelektrode aus Platin-Draht sowie einer Referenzelektrode aus Silber-Draht, die mit einer Vycor-Membran abgetrennt wurde. Alle Messungen wurden in THF und mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphat ( $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) als Leitsalz durchgeführt. Die Referenzierung wurde in Bezug auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ( $[\text{Fc}]^{0/+}$ :  $E_{1/2} = 0.00 \text{ V}$ ) vorgenommen, wobei das Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium-Redoxpaar ( $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^{0/+}$ :  $E_{1/2} = -0.427 \text{ V}$  in THF) als interner Standard diente.<sup>[260]</sup> Bei allen Messungen wurde eine Kompensation der Widerstandsverluste vorgenommen.

Die **Einkristall-Röntgendiffraktometrie** wurde entweder an einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CMOS-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) durchgeführt. Alternativ wurden Röntgenstrukturanalysen mit einem *Rigaku XtaLAB Synergy Dualflex HyPix* Diffraktometer oder einem *Rigaku XtaLAB Synergy-R* Diffraktometer mit jeweils einem Hybrid-Pixel-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) oder  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.187 \text{ pm}$ ) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst,<sup>[261]</sup> mit dem *ShelX*-Softwarepaket nach der *full-matrix-least-squares-on-F<sup>2</sup>*-Methode verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[262]</sup> Alle Atome bis auf Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden bei der Berechnung der Strukturformeln berücksichtigt und idealisierten Positionen zugewiesen, sofern sie nicht anhand entsprechender Restelektronendichte lokalisiert wurden. Die kristallographischen Datensätze der bislang veröffentlichten Verbindungen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mithilfe des Programms *POV-Ray* erstellt.

## 5.1.2 Ausgangsverbindungen

Die Darstellung folgender Verbindungen erfolgte gemäß literaturbekannter Synthesevorschriften:

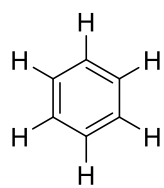
[1,4-(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**I**),<sup>[69]</sup> KC<sub>8</sub>,<sup>[263]</sup> cAAC<sup>Me</sup>,<sup>[102]</sup> [Fc][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>],<sup>[264]</sup> [(μ-η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(VCp)<sub>2</sub>] (**98**),<sup>[115]</sup> gelbes Arsen (As<sub>4</sub>),<sup>[133]</sup> [CpCo(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[265]</sup> [CpRh(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[266]</sup> [CpIr(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[267]</sup> [Rh(μ-Cl)(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[268]</sup> [Ir(μ-Cl)(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[155]</sup> [Pd(η<sup>2</sup>-nbe)<sub>3</sub>],<sup>[269]</sup> Te=PnBu<sub>3</sub>,<sup>[270]</sup> [9,10-(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**II**<sup>Me</sup>),<sup>[92]</sup> 1,2-Bis(trimethylstannyl)benzol,<sup>[271]</sup> 3,4-*cis*-Bis(dichlorboryl)hex-3-en (**142**),<sup>[251]</sup> B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>,<sup>[272]</sup> 1,4-Dichlor-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (**143**),<sup>[250]</sup> 1,2-*cis*-Bis(dichlorboryl)ethen,<sup>[251]</sup> 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**),<sup>[255]</sup> 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**).<sup>[255]</sup>

Die folgenden Substanzen wurden entweder aus Beständen des Arbeitskreises Braunschweig verwendet oder käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

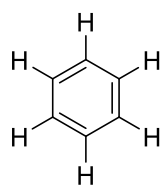
[TiCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>], [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>], [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)VCp], Ag[BF<sub>4</sub>], [NO][SbF<sub>6</sub>], Lithium, Natrium, Kalium, PMe<sub>3</sub>, IPr<sup>Me</sup>, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Pyridin-*N*-oxid, H<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, PhBr, MeI, BrBCat, [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>], [Fe(CO)<sub>5</sub>], [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], weißer Phosphor (P<sub>4</sub>), [(OC)<sub>5</sub>Cr{BN(TMS)<sub>2</sub>}], [(OC)<sub>5</sub>Cr(BTp)], [Cr(CO)<sub>6</sub>], [(Me<sub>3</sub>N)Cr(CO)<sub>5</sub>], C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, [Ir(μ-Cl)(coe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, NaCp, [Ni(CO)<sub>4</sub>], [Pt(η<sup>2</sup>-nbe)<sub>3</sub>], MeOTf, 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (PPB), *t*BuB≡N*t*Bu, Diphenylacetylen (Tolan), DurBr, Ad-C≡P, HBCat, B<sub>2</sub>Cat<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Dur<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SiH, Et<sub>3</sub>GeH, Me<sub>3</sub>SnN<sub>3</sub>, Sn<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>, Ph<sub>2</sub>PH, PhOH, Ph<sub>3</sub>SnH, Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD), 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethan-sulfonat, CsF, Phenylacetylen, Hex-3-in, 1,2-Bis(trimethylsilyl)acetylen, 1,2-Bis-(piperidyl)acetylen, Schwefel (S<sub>8</sub>), graues Selen, Tellur, [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>], [(MeCN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>], [(MeCN)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub>], PhN<sub>3</sub>, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), Lithiumsand, BBr<sub>3</sub>.



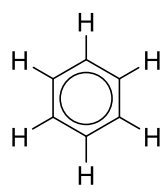
### 5.1.3 Übersicht nummerierter Verbindungen



1a



1b



1c



1



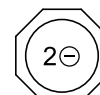
2



3



4



5



6



7



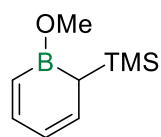
8



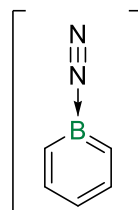
9



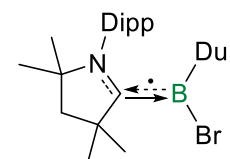
10



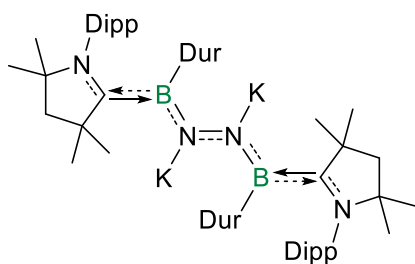
11



12



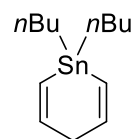
13



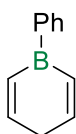
14



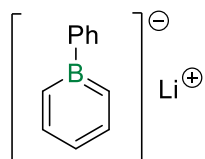
15



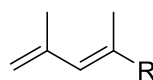
16



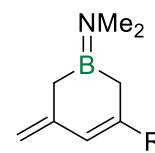
17



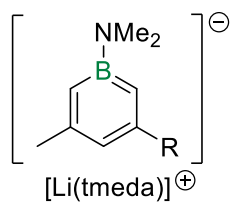
18



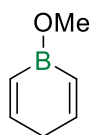
19-R  
(R = H, Me, *t*Bu)



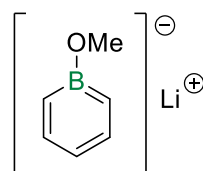
20-R  
(R = H, Me, *t*Bu)



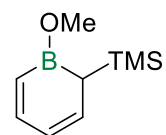
**21-R**  
(R = H, Me, *t*Bu)



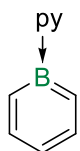
**22**



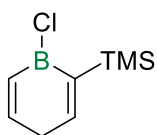
**23**



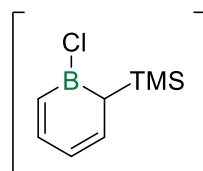
**24**



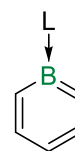
**25**



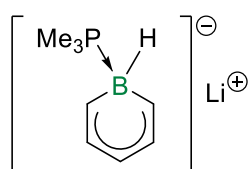
**26**



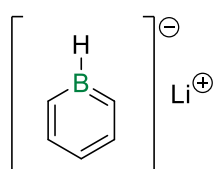
**27**



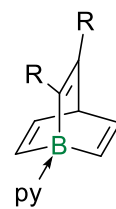
**28-L**  
(L = Py, 2,6-Me<sub>2</sub>Py, NEt<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, CN*t*Bu)



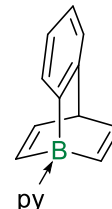
**29**



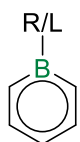
**30**



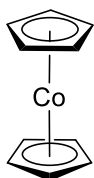
**31**  
R = COOMe



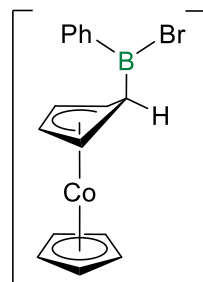
**32**



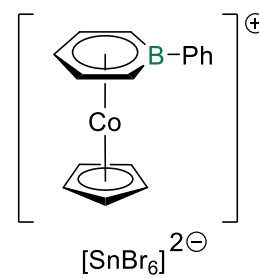
**33**



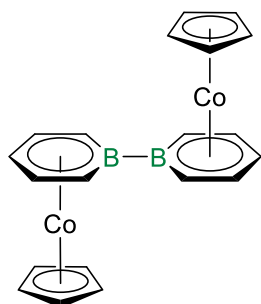
**34**



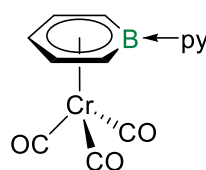
**35**



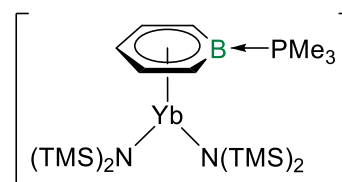
**36**



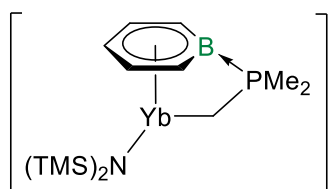
**37**



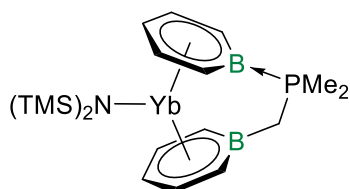
**38-M**  
(M = Cr, Mo, W)



**39**



40



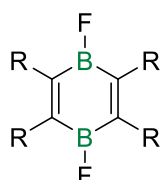
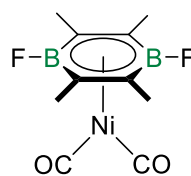
41



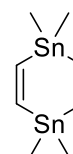
42



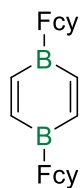
43


 44-R  
(R = H, Me)


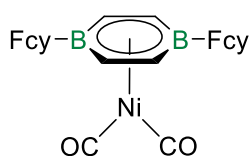
45



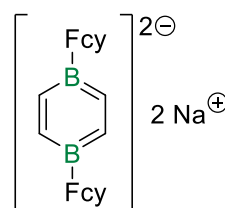
46



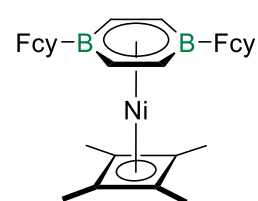
47



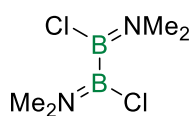
48



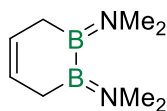
49



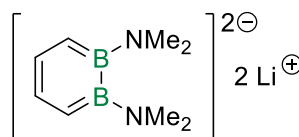
50



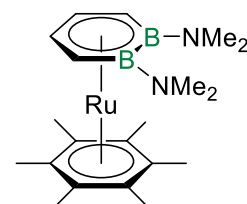
51



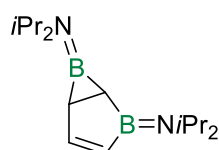
52



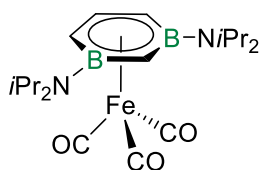
53



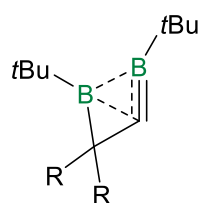
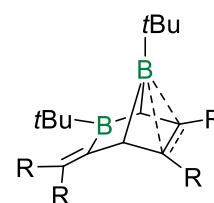
54

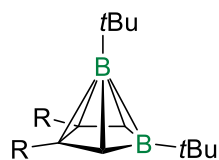


55

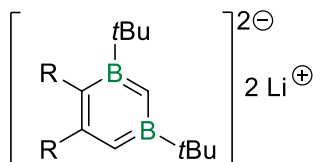


56

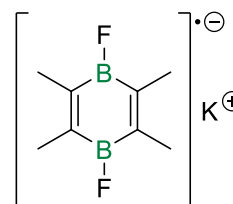

 57  
R = TMS

 58  
R = TMS



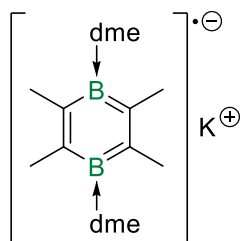
**59**  
R = TMS



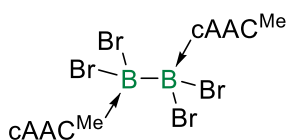
**60**  
R = TMS



**61**



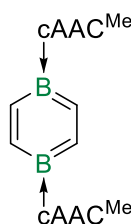
**62**



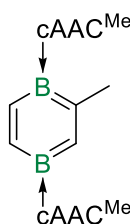
**63**



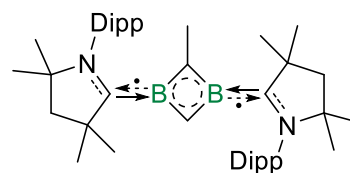
**64**



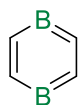
**I**



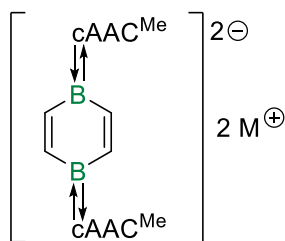
**I-Me**



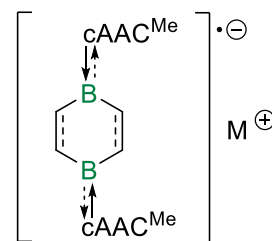
**65**



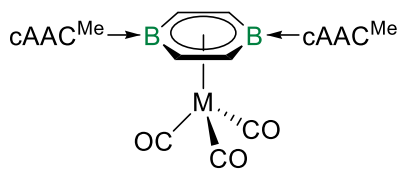
**66**



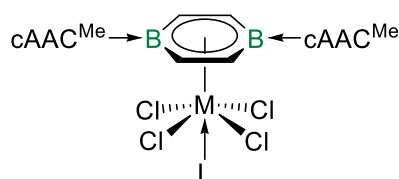
**67-M<sub>2</sub>**  
(M = Li, Na, K)



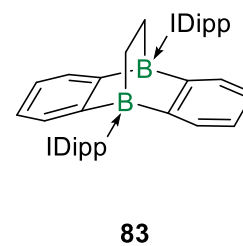
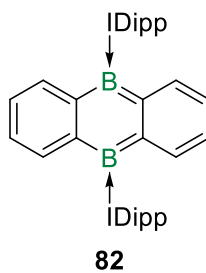
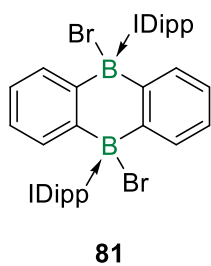
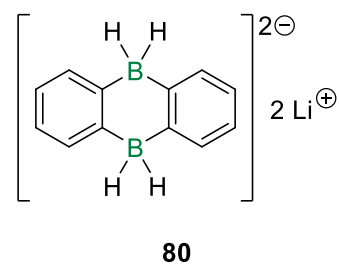
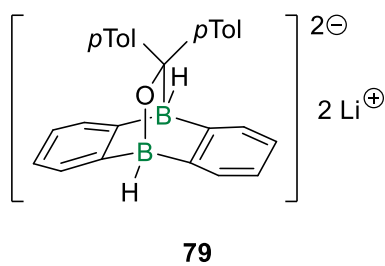
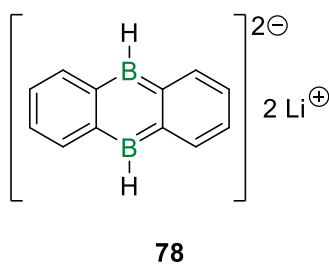
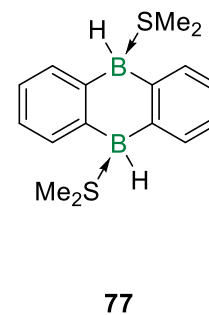
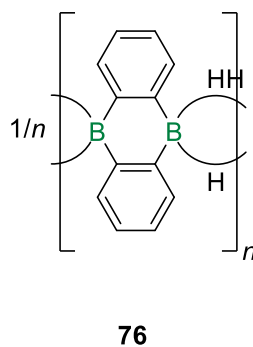
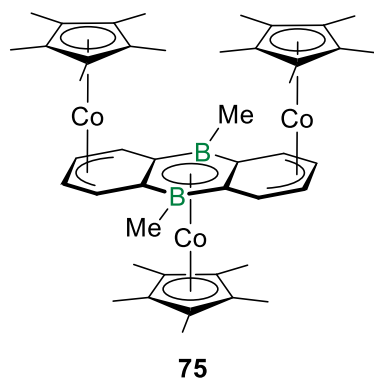
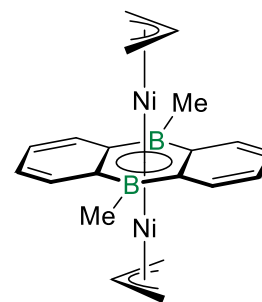
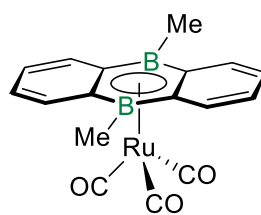
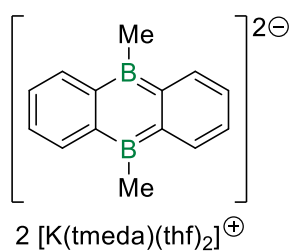
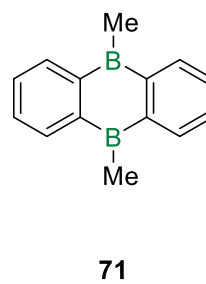
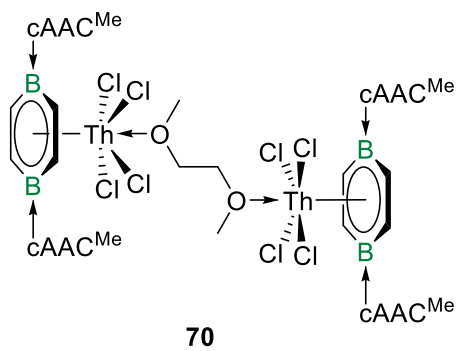
**67-M<sub>2</sub>**  
(M = Li, Na, K)

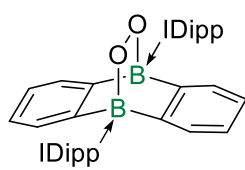


**68-M**  
(M = Cr, Mo, W)

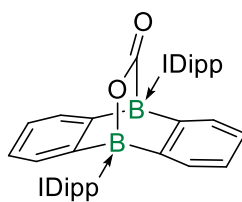


**69-Th<sup>L</sup>** (L = THF, MeCN, PMe<sub>3</sub>)  
**69-U<sup>L</sup>** (L = THF, MeCN)

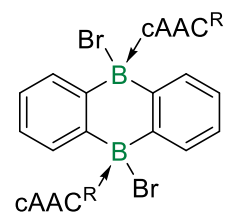




84

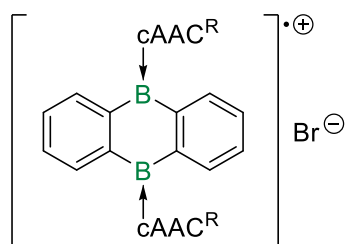


85



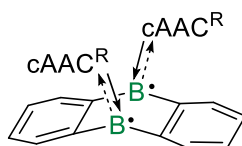
86<sup>R</sup>

(R = Me, Cy)



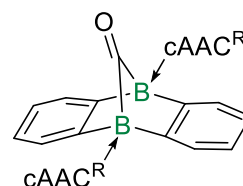
87<sup>R</sup>

(R = Me, Cy)



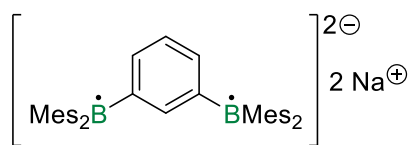
II<sup>R</sup>

(R = Me, Cy)

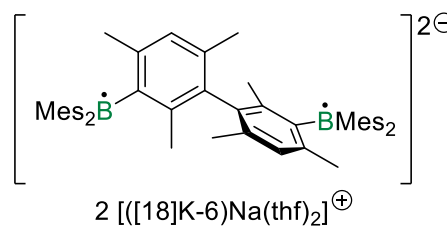


88<sup>R</sup>

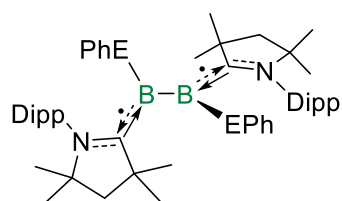
(R = Me, Cy)



89

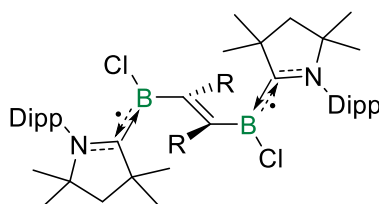


90



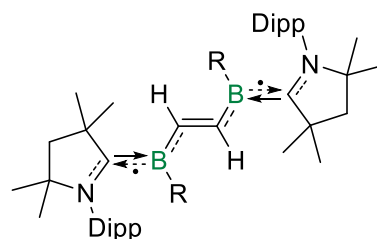
91-E

(E = S, Se, Te)



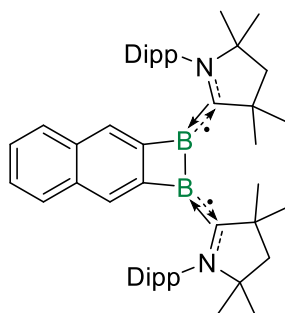
92-R

(R = Me, Et)

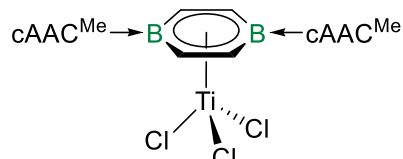


93-R

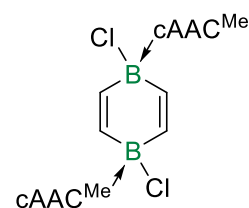
(R = H, CN)



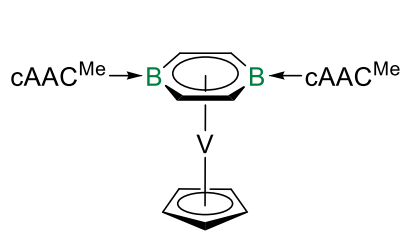
94



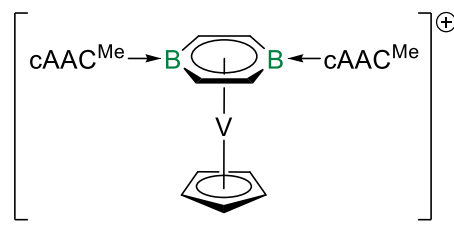
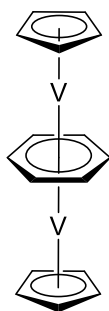
95



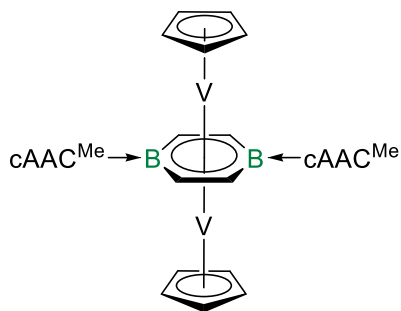
96



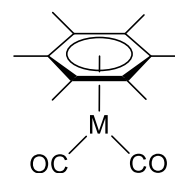
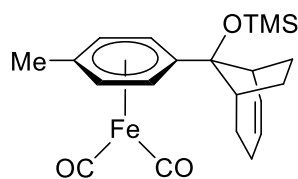
97


 97-[BArF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>  
[BArF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>


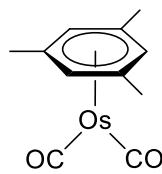
98



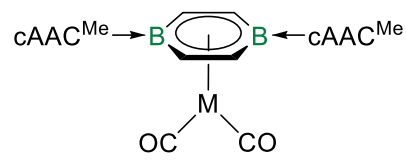
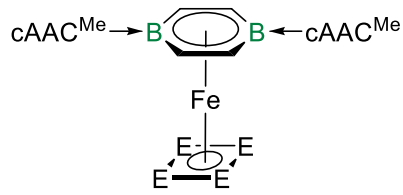
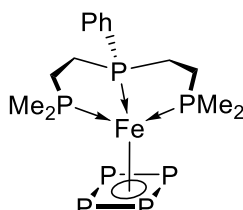
99


 100-M  
(M = Fe, Ru)


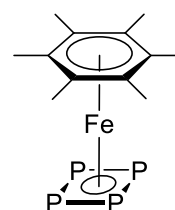
101



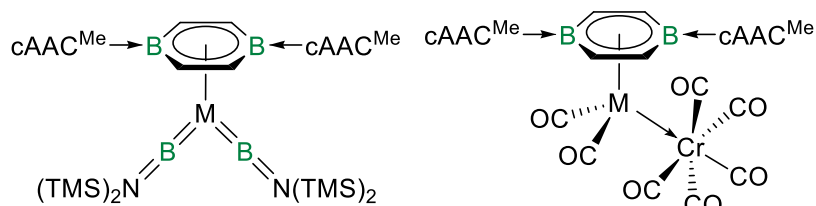
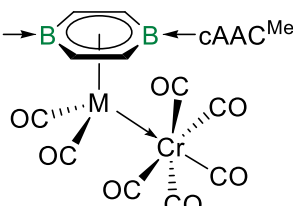
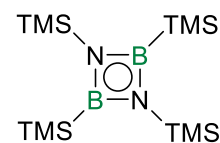
102


 103-M  
(M = Fe, Ru)

 104-E  
(M = P, As)


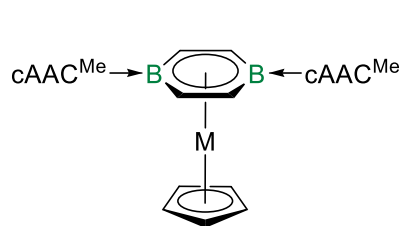
105



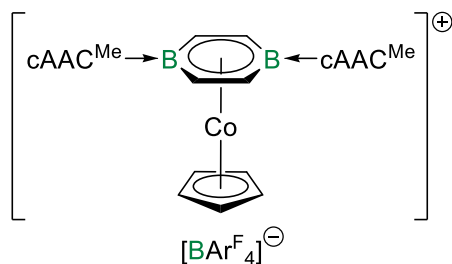
106


 107-M  
(M = Fe, Ru)

 108-M  
(M = Fe, Ru)


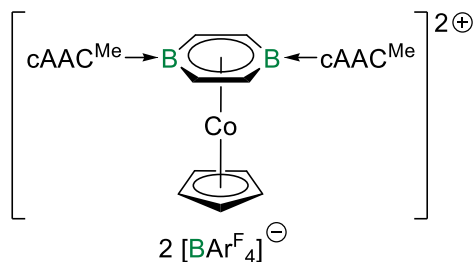
109



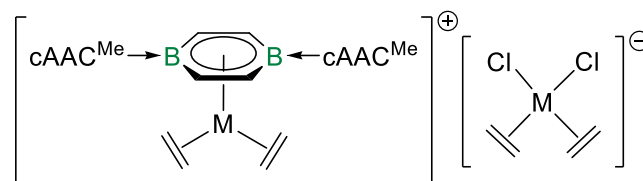
**110-M**  
(M = Co, Rh, Ir)



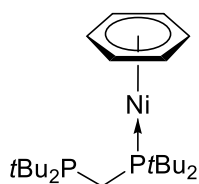
**110-Co-[BARF<sub>4</sub>]**



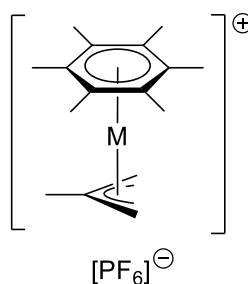
**110-Co-[BARF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**



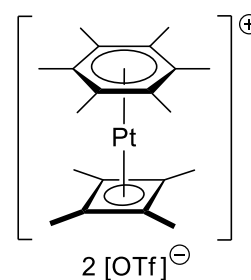
**111-M**  
(M = Rh, Ir)



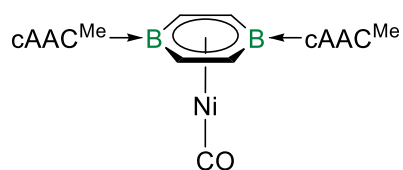
**112**



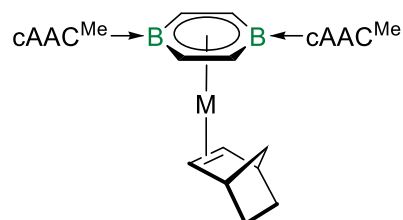
**113-M**  
(M = Pd, Pt)



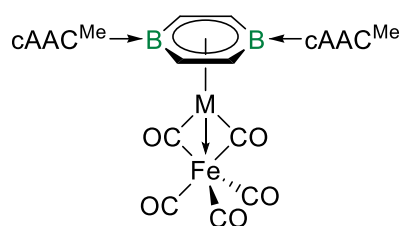
**114**



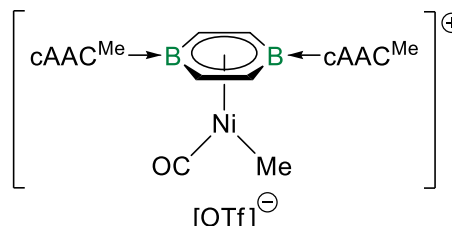
**115**



**116-M**  
(M = Pd, Pt)

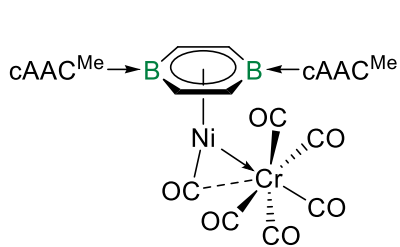


**117-M**  
(M = Ni, Pd, Pt)

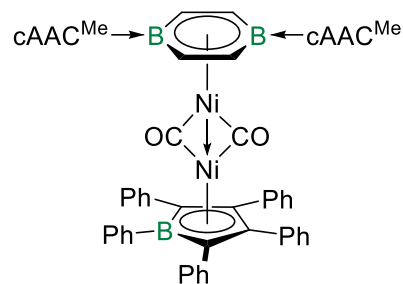


**118**

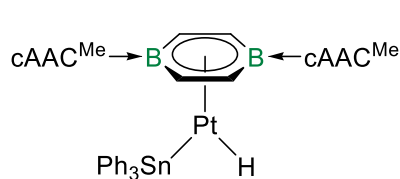




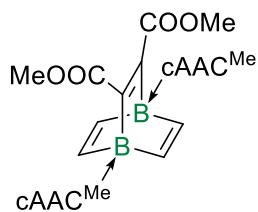
119



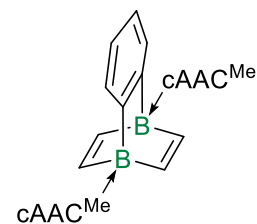
120



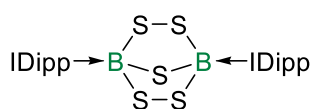
121



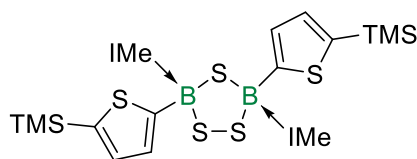
122



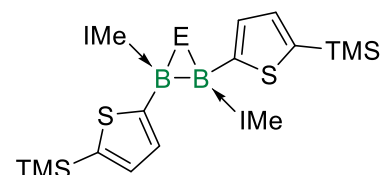
123



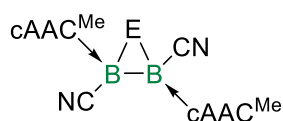
124-E  
(E = S, Se)



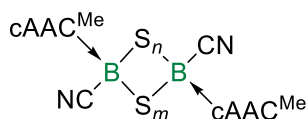
125



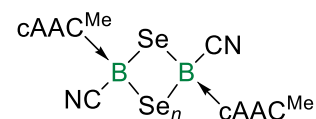
126-E  
(E = Se, Te)



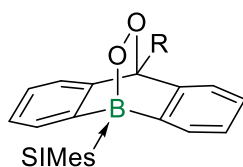
127-E  
(E = S, Se)



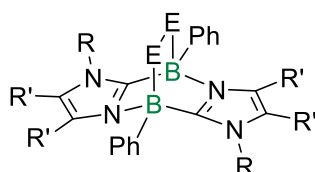
128a ( $m = 1, n = 1$ )  
128b ( $m = 1, n = 2$ )  
128c ( $m = 2, n = 2$ )



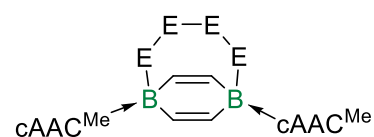
129a ( $m = 1, n = 1$ )  
129b ( $m = 1, n = 2$ )



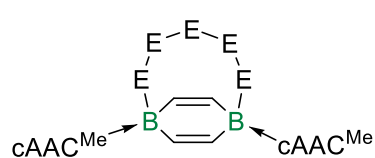
130-R  
(R = H, Pf)



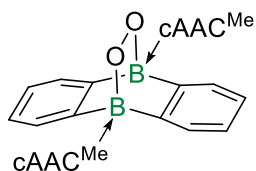
131a (R = Me, R' = H, E = O)  
131b (R = Mes, R' = Ph, E = Se)



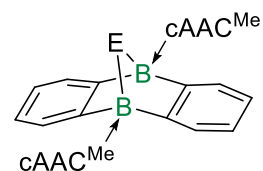
132-E<sub>4</sub>  
(E = S, Se)



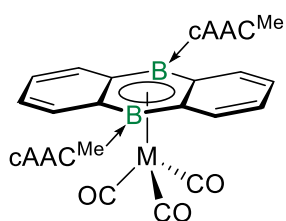
132-S<sub>5</sub>



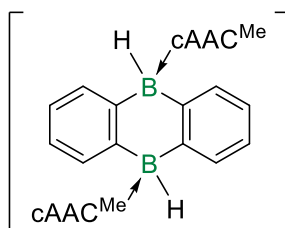
133-O<sub>2</sub>



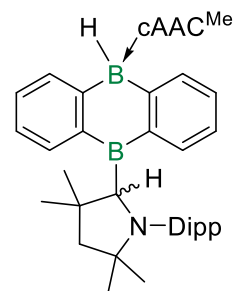
133-E  
(E = S, Se)



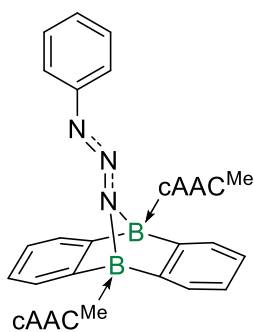
134-M  
(M = Cr, Mo, W)



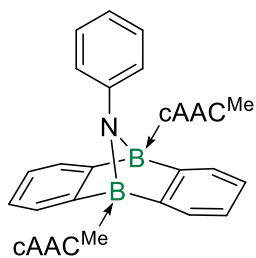
135



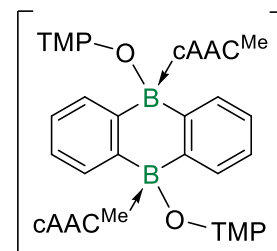
136



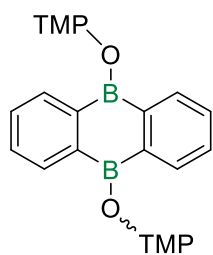
137



138



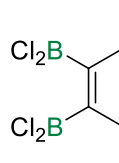
139



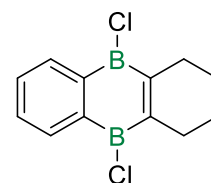
140



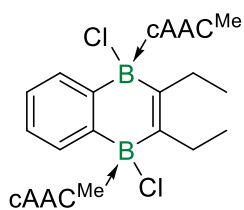
141



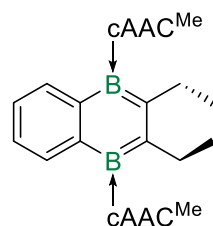
142



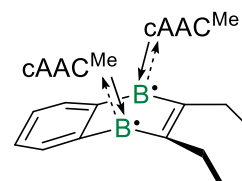
143



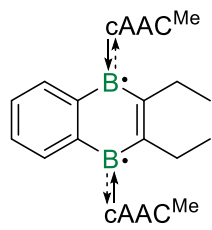
144



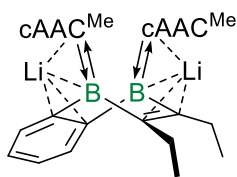
III-A



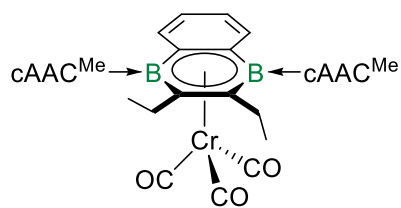
III-B



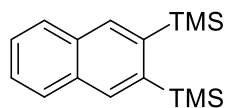
III (A + B)



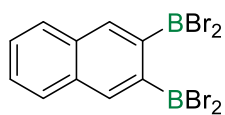
145



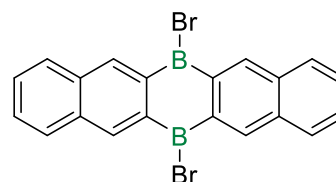
146



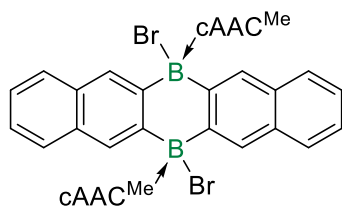
147



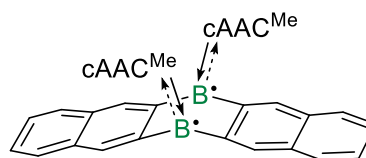
148



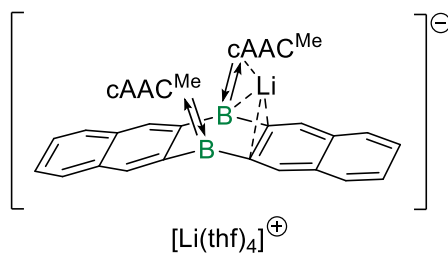
149



150



IV

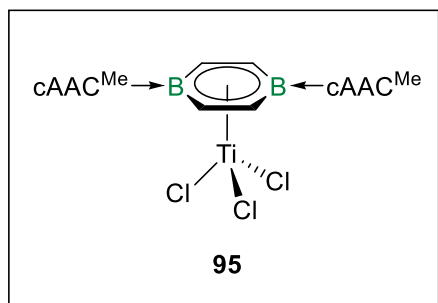


151

## 5.2 Synthesen und Charakterisierungen

### 5.2.1 Synthese und Reaktivität der Komplexe der frühen Übergangsmetalle

#### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{TiCl}_3]$ (**95**)



**Route A:** Zu einer Mischung aus **I** (200 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$  (115 mg, 512  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (15 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 5 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkelbraune Suspension bildete. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan ( $2 \times 4$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet,

wobei **95** als grünbrauner Feststoff isoliert wurde (162 mg, 203  $\mu\text{mol}$ , 49%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **95** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

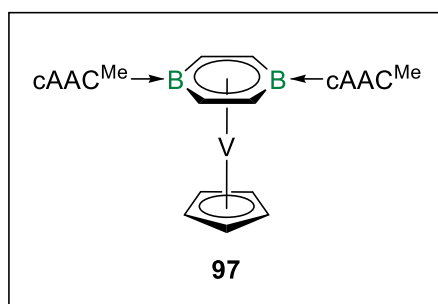
**Route B:** Zu einer Mischung aus **I** (150 mg, 233  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$  (51.8 mg, 155  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (5 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine braune Suspension bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Benzol ( $3 \times 2$  mL) und Hexan ( $2 \times 2$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **95** als grünbrauner Feststoff erhalten (53.3 mg, 66.7  $\mu\text{mol}$ , 43%).

**ESR** (CW, X-Band, THF, 70 K):  $g_1 = 1.97$ ,  $g_2 = 1.90$ ,  $g_3 = 1.81$ .

**UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 478$  nm,  $\lambda_2 = 390$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 624$  nm.

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 797.3952; gefunden 797.3929.

#### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}]$ (**97**)



**Route A:** Zu einer Mischung aus **I** (300 mg, 465  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$  (99.4 mg, 512  $\mu\text{mol}$ ) wurde Toluol (8 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 14 d bei 110 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und

der zurückbleibende Feststoff mit Hexan ( $3 \times 5$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **97** als schwarzer Feststoff erhalten (342 mg, 450  $\mu\text{mol}$ , 97%).

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten Benzollösung von **97** mit Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden.

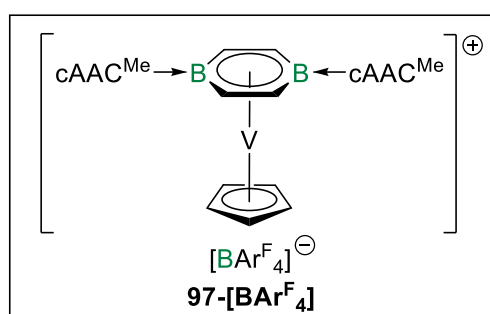
**Route B:** Zu einer Mischung aus **I** (102 mg, 158  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$  (**98**) (25.0 mg, 79.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde Hexan (3 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Hexan ( $3 \times 5$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **97** als schwarzer Feststoff erhalten wurde (77 mg, 101  $\mu\text{mol}$ , 64%).

**Evans-NMR** (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu\text{B}$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 449$  nm,  $\lambda_2 = 633$  nm,  $\lambda_3 = 837$  nm,  $\lambda_4 = 375$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 556$  nm.

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{N}_2\text{V}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 760.5238; gefunden 760.5220.

#### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{VCp}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ )



Zu einer Lösung aus **97** (50.0 mg, 65.7  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (2 mL) wurde unter Rühren eine Lösung aus  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (68.5 mg, 65.7  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (2 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach violett beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der ölige

Rückstand mit Pentan ( $3 \times 0.5$  mL) gewaschen und aus DCM durch Überschichten mit Pentan bei  $-30$  °C kristallisiert. Das Produkt wurde mit Pentan ( $3 \times 0.5$  mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **97**- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  als schwarze Kristalle erhalten wurde (146 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 91%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus DCM durch Überschichten mit Pentan bei  $-30$  °C erhalten werden.

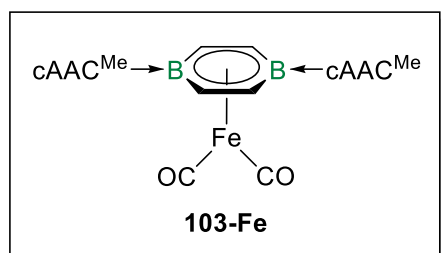
**ESR** (CW, X-Band, THF, 70 K):  $g_1 = 4.045$ ,  $g_2 = 3.905$ ,  $g_3 = 2.003$ ;  $A_1(^{51}\text{V}) = 220$  MHz,  $A_2(^{51}\text{V}) = 199$  MHz,  $A_3(^{51}\text{V}) = 137$  MHz.

**UV/Vis** (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 396$  nm,  $\lambda_2 = 324$  nm,  $\lambda_3 = 570$  nm,  $\lambda_4 = 702$  nm (Schulter).

**HRMS ESI<sub>pos</sub>** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{N}_2\text{V}]^+ = [\text{K}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 760.5238; gefunden 760.5241.

**HRMS ESI<sub>neg</sub>** für  $[\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}]^- = [\text{A}]^-$ ;  $m/z$ : berechnet 863.0654; gefunden 863.0662.

## 5.2.2 Synthese und Reaktivität der Gruppe-8-Komplexe

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\text{CO})_2]$  (**103-Fe**)

**Route A:** Zu einer Mischung aus **I** (322 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  (200 mg, 540  $\mu\text{mol}$ ) wurde Toluol (15 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei 110 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde

filtriert, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan ( $4 \times 5$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **103-Fe** als dunkelgrüner Feststoff erhalten (268 mg, 354  $\mu\text{mol}$ , 71%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **103-Fe** erhalten werden.

**Route B:** Zu einer Lösung aus **I** (200 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) wurde eine Maßlösung aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in Toluol (500  $\mu\text{L}$ , 372  $\mu\text{mol}$ ,  $c = 744 \mu\text{mol mL}^{-1}$ ) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei 110 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan ( $4 \times 4$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **103-Fe** als dunkelgrüner Feststoff erhalten (148 mg, 195  $\mu\text{mol}$ , 63%).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.14$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.85 (br s, 4H, DBB-H), 2.89 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 4H, *iPr-CH*), 1.72 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 12H, *iPr-CH}\_3), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 12H, *iPr-CH}\_3), 0.94 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.**

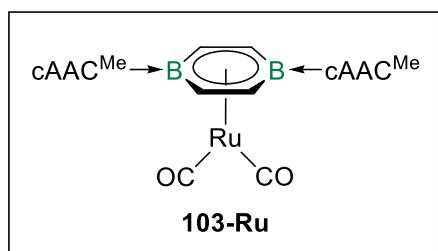
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 223.8$  ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.3 (*o*-ArC), 136.0 (*i*-ArC), 129.5 (*p*-ArC), 125.8 (*m*-ArC), 108.0 (DBB-C), 75.4 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 (*iPr-CH*), 28.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 (*iPr-CH}\_3), 24.7 (*iPr-CH}\_3*) ppm. Anmerkung: Die Resonanzen der Carbonylliganden können nicht beobachtet werden.*

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.7$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1980, 1878, 1822 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 348 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 629 \text{ nm}$ .

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{O}_2]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 756.4654; gefunden 756.4643.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}(\text{CO})_2]$  (**103-Ru**)

Zu einer Mischung aus **I** (300 mg, 465  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (99.1 mg, 155  $\mu\text{mol}$ ) wurde Toluol (15 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei 110  $^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei ein Farbumschlag nach blaugrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert,

alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan ( $4 \times 5$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **103-Ru** als petrolblauer Feststoff erhalten (210 mg, 262  $\mu\text{mol}$ , 56%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **103-Ru** erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.13$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.05 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.63 (s, 4H, DBB-H), 2.88 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 1.69 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.60 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.93 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

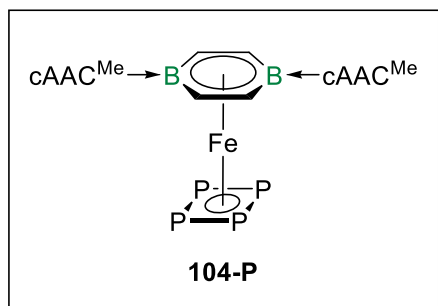
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 223.4$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 210.5 (CO), 146.6 (*o*-ArC), 135.9 (*i*-ArC), 129.5 (*p*-ArC), 125.9 (*m*-ArC), 107.9 (DBB-C), 75.0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.9 ( $\text{CH}_2$ ), 51.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 (*i*Pr-CH), 28.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.1 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.4$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1978, 1910, 1843$   $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 358$  nm,  $\lambda_2 = 664$  nm,  $\lambda_3 = 453$  und 494 nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{RuN}_2\text{O}_2]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 802.4348; gefunden 802.4344.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\eta^4\text{-P}_4)]$  (**104-P**)

**103-Fe** (40.0 mg, 52.9  $\mu\text{mol}$ ) und weißer Phosphor (39.3 mg, 317  $\mu\text{mol}$ ) wurden in einem Quartz-Schlenkrohr in Benzol (3 mL) vereinigt und für 4 d mit UV-Licht (Hg/Xe) bestrahlt, wobei ein Farbumschlag nach rotbraun beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit

Benzol ( $1 \times 4$  mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Der zurückbleibende

Feststoff wurde mit Hexan (4 × 5 mL) gewaschen und in *in vacuo* getrocknet, wobei **104-P** als dunkelbrauner Feststoff isoliert wurde (39.0 mg, 0.047 μmol, 89%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **104-P** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 2H, *p*-ArH), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4H, *m*-ArH), 4.68 (br s, 4H, DBB-H), 2.83 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 228.0 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 146.1 (*o*-ArC), 135.3 (*i*-ArC), 129.8 (*p*-ArC), 125.9 (*m*-ArC), 99.0 (DBB-C), 78.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.6 (C(CH<sub>3</sub>), überlappend mit CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, identifiziert durch HMBC), 53.5 (CH<sub>2</sub>, überlappend mit CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (*i*Pr-CH), 29.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

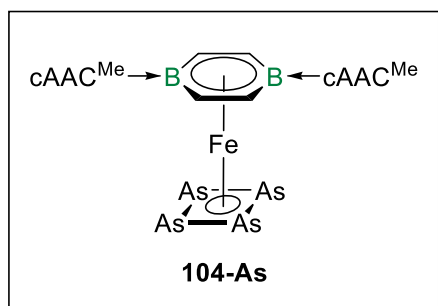
**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.3 (br s) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 61.4 (br s) ppm.

**UV/Vis** (Benzol): λ<sub>max</sub> = 387 nm, λ<sub>2</sub> = 299 nm (Schulter), λ<sub>3</sub> = 347 nm (Schulter), λ<sub>4</sub> = 435 nm (Schulter), λ<sub>5</sub> = 552 nm (Schulter).

**HRMS LIFDI** für [C<sub>44</sub>H<sub>66</sub>P<sub>4</sub>B<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 824.3712; gefunden 824.3692.

### Darstellung von [(η<sup>6</sup>-DBB)Fe(η<sup>4</sup>-As<sub>4</sub>)] (**104-As**)



**103-Fe** (500 mg, 661 μmol) wurde in Decalin (50 mL) suspendiert und eine frisch hergestellte, gesättigte Lösung von gelbem Arsen in Decalin (300 mL) unter Lichtausschluss dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h unter Lichtausschluss refluxiert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, wobei sich das überschüssige gelbe Arsen zu grauem Arsen umwandelte. Der Rückstand wurde in Toluol (50 mL) suspendiert, über Celite filtriert und weiter mit Toluol (2 × 50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (4 × 5 mL) und erneut getrocknet, wobei **104-As** als dunkelbrauner Feststoff isoliert wurde (202 mg, 202 μmol, 31%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **104-As** in DCM bei –30°C konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.26 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.61 (br s, 4H, DBB-H), 2.85 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.17 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.80 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 228.9$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.2 (*o*-ArC), 135.6 (*i*-ArC), 129.8 (*p*-ArC), 126.0 (*m*-ArC), 97.3 (DBB-C), 78.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)$ , überlappend mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , identifiziert durch HMBC), 53.6 ( $\text{CH}_2$ , überlappend mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), 31.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.2 (*i*Pr-CH), 29.4 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.1 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.0 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

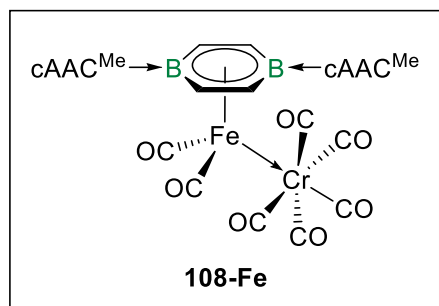
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.4$  (br s) ppm.

$^{75}\text{As}$ -NMR (102.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = \text{n.d.}$

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm,  $\lambda_2 = 382$  nm,  $\lambda_3 = 322$  nm,  $\lambda_4 = 470$  nm,  $\lambda_5 = 570$  nm (Schulter).

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{As}_4\text{B}_2\text{FeN}_2]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 1000.1626; gefunden 1000.1596.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**108-Fe**)



Zu einer Mischung aus **103-Fe** (50.0 mg, 66.1  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  (26.4 mg, 72.7  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h mit UV-Licht (Hg/Xe) bestrahlt, was zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun und der Bildung schwarzer Kristalle führte. Die Kristalle wurden

abfiltriert, mit Benzol ( $2 \times 1$  mL) und Hexan ( $2 \times 1$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **108-Fe** als schwarze Kristalle erhalten wurde (40.1 mg, 42.3  $\mu\text{mol}$ , 64%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren wurden bei 228 K aufgenommen, da das Produkt in üblichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur Zersetzung zeigt.*

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (600.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = 7.33$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.32 (s, 4H, DBB-H), 2.63 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.20 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.86 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.34 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.76 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = 227.9$  (CO), 222.1 ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 144.6 (*o*-ArC), 133.3 (*i*-ArC), 129.7 (*p*-ArC), 125.5 (*m*-ArC), 102.8 (DBB-C), 79.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.7 (*iPr*-CH), 26.1 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden kann nur eine einzige Resonanz für diese beobachtet werden.

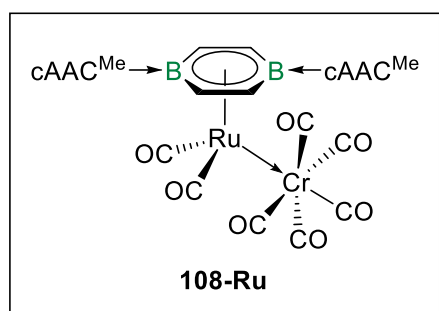
$^{11}\text{B}$ -NMR (192.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = \text{n.d.}$

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2008, 1928, 1890, 1878, 1842 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (DFB):  $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 519 \text{ nm}$  (Schulter).

Elementaranalyse für  $[\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{CrFeN}_2\text{O}_7 + 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6]$ : berechnet C 65.67, H 7.04, N 2.84%; gefunden C 65.56, H 7.37, N 2.80%.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**108-Ru**)



Zu einer Mischung aus **103-Ru** (50.0 mg, 62.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  (24.9 mg, 68.6  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h mit UV-Licht (Hg/Xe) bestrahlt, was zu einem Farbumschlag nach dunkelbraun und der Bildung schwarzer Kristalle führte. Die Kristalle wurden

abfiltriert, mit Benzol ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) und Hexan ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **108-Ru** als schwarze Kristalle erhalten wurde (36.6 mg, 36.8  $\mu\text{mol}$ , 59%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden. Anmerkung: Die NMR-Spektren wurden bei 228 K aufgenommen, da das Produkt in üblichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur Zersetzung zeigt.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (600.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = 7.34$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H, *p*-ArH), 7.15 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 4H, *m*-ArH), 4.55 (s, 4H, DBB-H), 2.57 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 4H, *iPr*-CH), 2.15 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.31 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 12H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 0.77 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 12H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = 224.1$  (CO), 220.1 ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 144.5 (*o*-ArC), 132.8 (*i*-ArC), 129.7 (*p*-ArC), 125.5 (*m*-ArC), 104.1 (DBB-C), 79.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.7 (*iPr*-CH), 26.2 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 24.5 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden kann nur eine einzige Resonanz für diese beobachtet werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (192.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 228 K):  $\delta = \text{n.d.}$

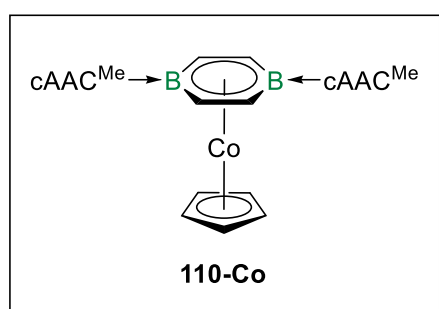
FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2012, 1927, 1884, 1861, 1833 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (DFB):  $\lambda_{\text{max}} = 367 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 588 \text{ nm}$  (Schulter).

Elementaranalyse für  $[\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_7\text{Ru}]$ : berechnet C 61.64, H 6.69, N 2.82%; gefunden C 61.27, H 6.94, N 2.80%.

### 5.2.3 Synthese und Reaktivität der Gruppe-9-Komplexe

#### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}]$ (**110-Co**)



Zu einer Mischung aus **I** (400 mg, 620  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{CpCo}(\eta^2\text{-H}_2\text{CCH}_2)_2]$  (123 mg, 682  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (8 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 15 min bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelbraun zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit

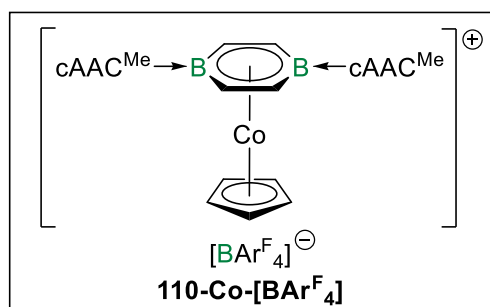
Hexan ( $5 \times 4 \text{ mL}$ ) gewaschen und erneut getrocknet, wobei **110-Co** als dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde (338 mg, 440  $\mu\text{mol}$ , 71%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung in Toluol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Evans-NMR (400.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 2.53 \mu_{\text{B}}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 447 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_3 = 505 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_4 = 835 \text{ nm}$ ,  $\lambda_5 = 749 \text{ nm}$ ,  $\lambda_6 = 583 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_7 = 978 \text{ nm}$  (Schulter).

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{N}_2\text{Co}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 768.5130; gefunden 768.5112.

#### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**110-Co- $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$** )



**Route A:** Zu einer Lösung aus **110-Co** (50 mg, 65.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (4 mL) wurde unter Rühren eine Lösung aus  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (68.2 mg, 65.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (2 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach gelbgrün beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo*

## EXPERIMENTELLER TEIL

entfernt, der ölige Rückstand mit Pentan ( $3 \times 2$  mL) gewaschen und aus DCM durch Überschichten mit Pentan kristallisiert. Das Produkt wurde mit Hexan ( $2 \times 2$  mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** als grünelber kristalliner Feststoff erhalten wurde (71.2 mg, 43.6  $\mu\text{mol}$ , 67%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus DCM durch Überschichten mit Pentan erhalten werden.

**Route B:** Zu einer Lösung aus **110-Co** (15.4 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (2 mL) wurde unter Rühren eine Lösung aus **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** (50.0 mg, 20.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (3 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach gelbgrün beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der ölige Rückstand mit Pentan ( $3 \times 4$  mL) gewaschen und aus DCM durch Überschichten mit Pentan kristallisiert. Das Produkt wurde mit Hexan ( $2 \times 2$  mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]** als grünelber kristalliner Feststoff erhalten wurde (25.1 mg, 15.4  $\mu\text{mol}$ , 77%).

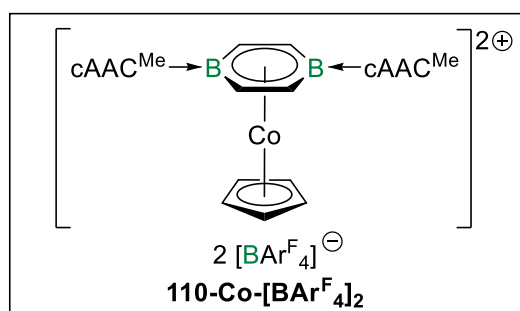
**ESR** (CW, X-Band, Toluol, 40 K):  $g_1 = 2.114$ ,  $g_2 = 2.0164$ ,  $g_3 = 1.857$ ;  $A_1(^{59}\text{Co}) = 513$  MHz,  $A_2(^{59}\text{Co}) = 86$  MHz,  $A_3(^{59}\text{Co}) = 170$  MHz.

**UV/Vis** (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 399$  nm.

**HRMS ESI<sub>pos</sub>** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{CoN}_2]^+ = [\text{K}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 768.5130; gefunden 768.5116.

**HRMS ESI<sub>neg</sub>** für  $[\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}]^- = [\text{A}]^-$ ;  $m/z$ : berechnet 863.0654; gefunden 863.0662.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{CoCp}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ (**110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**)



**Route A:** Zu einer Lösung aus **110-Co** (50.0 mg, 65.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (4 mL) wurde unter Rühren eine Lösung aus  $[\text{Fc}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (136 mg, 130  $\mu\text{mol}$ ) in DCM (4 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach grünelb beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in*

*vacuo* entfernt, der ölige Rückstand mit Pentan ( $3 \times 4$  mL) gewaschen und aus DCM durch Überschichten mit Pentan kristallisiert. Das Produkt wurde mit Benzol ( $2 \times 2$  mL) und Et<sub>2</sub>O ( $2 \times 2$  mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten wurde (146 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 91%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus DCM durch Überschichten mit Pentan erhalten werden.

**Route B:** Zu einer Lösung aus **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]** (50 mg, 30.6  $\mu$ mol) in DCM (2 mL) wurde unter Rühren eine Lösung aus [Fc][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>] (32.1 mg, 30.6  $\mu$ mol) in DCM (2 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach grüngelb beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der ölige Rückstand mit Pentan (3  $\times$  2 mL) gewaschen und aus DCM durch Übersichten mit Pentan kristallisiert. Das Produkt wurde mit Benzol (2  $\times$  2 mL) und Et<sub>2</sub>O (2  $\times$  2 mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>** als hellgelber kristalliner Feststoff erhalten wurde (54.9 mg, 22.0  $\mu$ mol, 72%).

**<sup>1</sup>H{<sup>1</sup>B}-NMR** (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.72 (s, 16H, *o*-Ar<sup>F</sup>H), 7.57 (s, 8H, *p*-Ar<sup>F</sup>H), 7.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2H, *p*-ArH), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, *m*-ArH), 5.14 (s, 5H, CpH), 5.00 (s, 4H, DBB-H), 2.47 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.41 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.49 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 214.4 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 162.2 (1:1:1:1 q + 1:1:1:1:1:1:1 sept, <sup>1</sup>J<sub>C-11B</sub> = 49.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-10B</sub> = 16.7 Hz, *i*-Ar<sup>F</sup>C), 144.4 (*o*-ArC), 135.2 (*o*-Ar<sup>F</sup>C), 132.4 (*p*-ArC), 131.2 (*i*-ArC), 129.3 (qq, <sup>2</sup>J<sub>F-C</sub> = 31.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F-C</sub> = 2.9 Hz, *m*-Ar<sup>F</sup>C), 127.0 (*m*-ArC), 125.0 (q, <sup>2</sup>J<sub>F-C</sub> = 272.6 Hz, CF<sub>3</sub>), 117.9 (sept, <sup>3</sup>J<sub>F-C</sub> = 3.9 Hz, *p*-Ar<sup>F</sup>C), 95.1 (DBB-C), 84.9 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 84.5 (CpC), 54.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.2 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.8 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

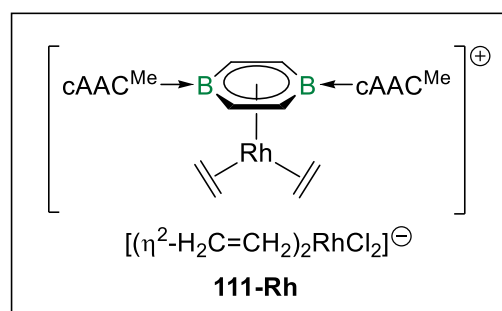
**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 17.7 (br s, DBB-B), -6.6 (s, BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) ppm.

**UV/Vis** (DCM):  $\lambda_{\max}$  = 389 nm,  $\lambda_2$  = 624 nm.

**HRMS ESI<sub>pos</sub>** für [C<sub>49</sub>H<sub>71</sub>B<sub>2</sub>CoN<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> = [M]<sup>2+</sup>; *m/z*: berechnet 384.2562; gefunden 384.2548.

**HRMS ESI<sub>neg</sub>** für [C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>24</sub>]<sup>-</sup> = [A]<sup>-</sup>; *m/z*: berechnet 863.0654; gefunden 863.0662.

### Darstellung von [( $\eta^6$ -DBB)Rh(H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>RhCl<sub>2</sub>] (**111-Rh**)



Zu einer Mischung aus **I** (100 mg, 155  $\mu$ mol) und [RhCl( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (60.3 mg, 155  $\mu$ mol) wurde THF (5 mL) gegeben und die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag der Suspension zu rotorange zu beobachten war. Der ausgefallene Feststoff wurde

abfiltriert, mit Benzol (2  $\times$  2 mL) und Hexan (3  $\times$  2 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo*

getrocknet, wobei **111-Rh** als rotorangener Feststoff erhalten wurde (115 mg, 111  $\mu\text{mol}$ , 72%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung von **111-Rh** mit Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (600.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.53 (s, 4H, DBB-H), 3.62 (v br s, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 2.64 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.55–2.45 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 2.30 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (v br s, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 1.89 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.46 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.13–1.04 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 0.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 221.0$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 145.2 (*o*-ArC), 133.8 (*i*-ArC), 130.8 (*p*-ArC), 126.3 (*m*-ArC), 107.7 (DBB-C), 80.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 59.4 (d,  $^1J_{\text{Rh-C}} = 12.8$  Hz,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 53.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ), 41.9 (d,  $^1J_{\text{Rh-C}} = 11.5$  Hz,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.2 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (192.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11.4$  (br s) ppm.

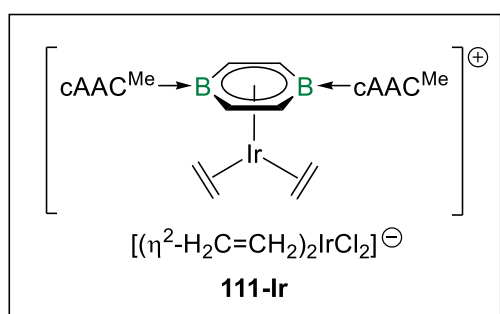
Raman (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1496, 1410\text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 484\text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 346\text{ nm}$  (Schulter).

HRMS ESI<sub>pos</sub> für  $[\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_2\text{Rh}]^+ = [\text{K}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 803.5088; gefunden 803.5115.

HRMS ESI<sub>neg</sub> für  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Rh}]^- = [\text{A}]^-$ ;  $m/z$ : berechnet 230.9064; gefunden 230.8668.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ir}(\text{H}_2\text{CCH}_2)_2][(\eta^2\text{-H}_2\text{CCH}_2)_2\text{IrCl}_2]$ (**111-Ir**)



Durch eine Lösung aus  $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$  (139 mmol, 155  $\mu\text{mol}$ ) in THF (6 mL) wurde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min Ethen geleitet, bis ein Farbumschlag nach hellgelb zu beobachten war. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer Lösung von **I** (100 mg, 155  $\mu\text{mol}$ ) in THF (4 mL) versetzt, auf

Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Die grünlich-gelbe Suspension wurde anschließend mit Hexan (4 mL) versetzt, das Produkt abfiltriert, mit Hexan ( $5 \times 3\text{ mL}$ ) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **111-Ir** als gelber Feststoff isoliert wurde (126 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 67%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung von **111-Ir** mit Pentan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (600.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.42$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.19 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 4.30 (s, 4H, DBB-H), 3.22 (br s, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 2.59 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.29 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23–2.18 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 1.86 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.62 (br s, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 1.45 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.78 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.69–0.64 (m, 4H,  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 221.4$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 145.1 (*o*-ArC), 133.4 (*i*-ArC), 130.8 (*p*-ArC), 126.2 (*m*-ArC), 98.7 (DBB-C), 80.7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.6 ( $\text{CH}_2$ ), 40.2 ( $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ), 31.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.4 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.2 ( $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (192.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.9$  (br s) ppm.

**Raman** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1513, 1410 \text{ cm}^{-1}$ .

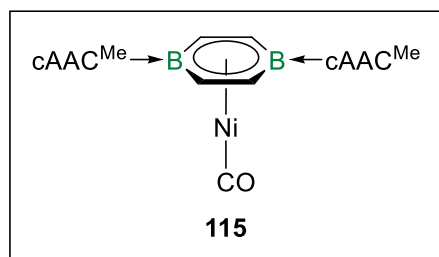
**UV/Vis** (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ .

**HRMS ESI<sub>pos</sub>** für  $[\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_2\text{Ir}]^+ = [\text{K}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 892.5662; gefunden 892.5668.

**HRMS ESI<sub>neg</sub>** für  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Ir}]^- = [\text{A}]^-$ ;  $m/z$ : berechnet 318.9638; gefunden 318.9631.

## 5.2.4 Synthese und Reaktivität der Gruppe-10-Komplexe

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})]$ (**115**)



Zu einer Lösung aus **I** (300 mg, 465  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (10 mL) wurde eine Maßlösung aus  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  in Benzol (11.6 mL, 4.65 mmol,  $c = 400 \mu\text{mol mL}^{-1}$ ) gegeben, wobei sich ein sofortiger Farbumschlag nach blaugrün zeigte. Nach Rühren für 30 min bei Raumtemperatur

wurde der Kolben unter verminderten Druck gesetzt, um freigesetztes Kohlenstoffmonoxid zu entfernen und eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Nach Rühren für weitere 10 min zeigte sich eine dunkelgrüne Färbung der Reaktionsmischung und alle flüchtigen Bestandteile wurden langsam *in vacuo* entfernt. Das Produkt wurde mit Benzol ( $4 \times 4 \text{ mL}$ ) extrahiert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 2 \text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknung *in vacuo* wurde **115** als dunkelgrüner Feststoff erhalten (268 mg, 367  $\mu\text{mol}$ , 79%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten Benzollösung von **115** mit Hexan erhalten werden.

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (600.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.16$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 2H, *p*-ArH, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 4H, *m*-ArH), 5.68 (s, 4H, DBB-H), 2.86 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,

4H, *iPr-CH*), 1.79 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.96 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 220.7 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 194.9 (CO), 146.6 (*o*-ArC), 135.8 (*i*-ArC), 129.6 (*p*-ArC), 125.8 (*m*-ArC), 118.2 (DBB-C), 74.9 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.3 (CH<sub>2</sub>), 51.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (*iPr-CH*), 28.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.3 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

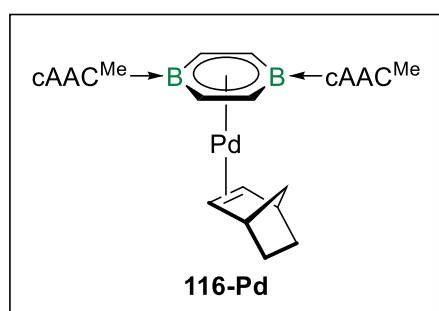
<sup>11</sup>B-NMR (192.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.6 (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1857 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 615 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 327 \text{ nm}$  (Schulter).

HRMS LIFDI für [C<sub>45</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 730.4709; gefunden 730.4696.

### Darstellung von [(η<sup>6</sup>-DBB)Pd(η<sup>2</sup>-nbe)] (**116-Pd**)



Zu einer Mischung aus **I** (120 mg, 186 μmol) und [Pd(η<sup>2</sup>-nbe)<sub>3</sub>] (79.7 mg, 205 μmol) wurde Hexan (5 mL) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelviolett zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde 1 min gerührt und danach für 10 min stehen gelassen, wobei das Produkt als dunkelviolette Nadeln

kristallisierte. Das Produkt wurde abfiltriert, aus Hexan umkristallisiert (4 mL) und *in vacuo* getrocknet, wonach **116-Pd** als dunkelvioletter Feststoff isoliert wurde (110 mg, 130 μmol, 70%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **116-Pd** in Hexan bei -30°C konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren wurden bei 267 K aufgenommen, da das Produkt in üblichen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur Zersetzung zeigt.*

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (600.2 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 267 K): δ = 7.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, *p*-ArH), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, *m*-ArH, überlappend mit Toluol-*d*<sub>8</sub>), 6.03 (s, 4H, DBB-H), 3.46 (s, 2H, nbe-HC=CH), 2.86 (br sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, 4H, *iPr-CH*), 2.76 (s, 2H, nbe-CH), 1.83-1.79 (m, 2H, nbe-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.7 Hz, nbe-CH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.42-1.37 (m, 2H, nbe-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (br d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, 12H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.17 (br d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, 12H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.92 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.58 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.7 Hz, nbe-CH<sub>2</sub>) ppm.



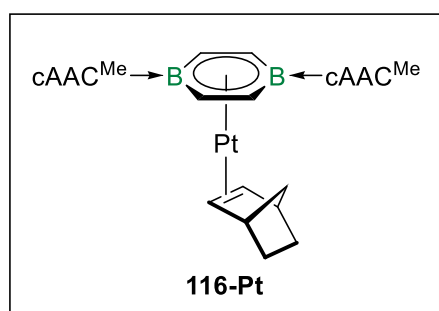
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz, Toluol- $d_8$ , 267 K):  $\delta = 209.6$  ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.6 ( $o\text{-ArC}$ ), 136.1 ( $i\text{-ArC}$ ), 129.1 ( $p\text{-ArC}$ ), 125.6 ( $m\text{-ArC}$ ), 125.2 (DBB-C, überlappend mit Toluol- $d_8$ , identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 73.0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 65.4 (nbe-HC=CH), 54.4 ( $\text{CH}_2$ ), 50.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.3 (nbe-CH), 41.3 (nbe- $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 ( $i\text{Pr-CH}$ ), 28.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.2 (nbe- $(\text{CH}_2)_2$ ), 27.5 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ), 24.5 ( $i\text{Pr-CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 267 K):  $\delta = 13.0$  (br s) ppm.

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 835$  nm,  $\lambda_2 = 374$  nm,  $\lambda_3 = 560$  nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{51}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{N}_2\text{Pd}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 844.5224; gefunden 843.5228.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})]$ (**116-Pt**)



Zu einer Mischung aus **I** (300 mg, 465  $\mu\text{mol}$ ) und  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-nbe})_3]$  (245 mg, 512  $\mu\text{mol}$ ) wurde Hexan (10 mL) gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der Rückstand erneut in Hexan (10 mL) gelöst und für weitere 4 h bei

Raumtemperatur gerührt. Die Prozedur wurde zwei weitere Male wiederholt, um einen vollständigen Umsatz durch Entfernen des freigesetzten Norbornens zu gewährleisten. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile der nun schwarzen Reaktionsmischung *in vacuo*, wurde der Rückstand mit Hexan gewaschen ( $3 \times 1$  mL) und erneut getrocknet, wobei **116-Pt** als schwarzer Feststoff erhalten wurde (365 mg, 391  $\mu\text{mol}$ , 84%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **116-Pt** in Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.15$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H,  $p\text{-ArH}$ , überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 4H,  $m\text{-ArH}$ ), 5.59 (s, 4H, DBB-H), 3.19 (s + Satelliten, 2H,  $^2J_{\text{Pt-H}} = 95.5$  Hz, nbe-HC=CH), 2.92 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H,  $i\text{Pr-CH}$ ), 2.76 (s, 2H, nbe-CH), 1.98 (d, 1H,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, nbe- $\text{CH}_2$ ), 1.95-1.87 (m, 2H, nbe- $(\text{CH}_2)_2$ ), 1.78 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.65 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55-1.48 (m, 2H, nbe- $(\text{CH}_2)_2$ ), 1.38 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 1.16 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H,  $i\text{Pr-CH}_3$ ), 0.98 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.46 (d, 1H,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, nbe- $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 211.1$  ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.9 (*o*-ArC), 136.5 (*i*-ArC), 129.2 (*p*-ArC), 125.7 (*m*-ArC), 119.6 (DBB-C), 73.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_2$ ), 51.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.6 (nbe-CH), 44.1 (nbe-HC=CH), 41.6 (nbe- $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.7 (nbe- $(\text{CH}_2)_2$ ), 29.4 (*i*Pr-CH), 28.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

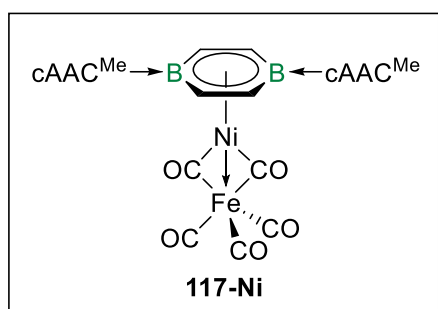
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.6$  (br s) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4952$  (s) ppm.

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 904$  nm,  $\lambda_2 = 340$  nm,  $\lambda_3 = 482$  nm,  $\lambda_4 = 379$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 630$  nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{51}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{N}_2\text{Pt}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 933.5837; gefunden 933.5846.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**117-Ni**)



Zu einer Lösung aus **115** (40.0 mg, 54.7  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (1 mL) wurde  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (12.9 mg, 65.6  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und die Reaktionsmischung 10 min bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit Hexan (2 mL) überschichtet, was zur Kristallisation des

Produktes als schwarze Kristalle führte. Diese wurden abfiltriert, mit Hexan ( $3 \times 2$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wodurch **117-Ni** als schwarze Kristalle erhalten wurde (38.4 mg, 42.7  $\mu\text{mol}$ , 78%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol durch Überschichten mit Hexan erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.10$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 6.98 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, *m*-ArH), 5.62 (s, 4H, DBB-H), 2.69 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 1.75 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.52 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 230.9$  (CO), 219.4 ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.0 (*o*-ArC), 134.8 (*i*-ArC), 129.8 (*p*-ArC), 125.7 (*m*-ArC), 120.6 (DBB-C), 76.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (*i*Pr-CH), 28.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.9 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden kann nur eine einzige Resonanz für diese beobachtet werden.

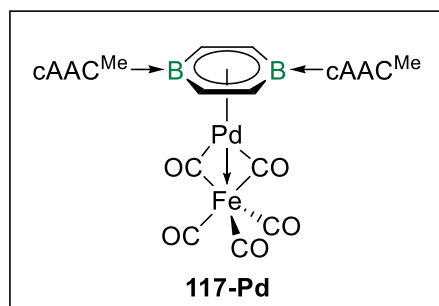
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.8$  (br s) ppm.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1996, 1904, 1761 \text{ cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 668 \text{ nm}$ .

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{NiO}_5]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 898.3861; gefunden 898.3847.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pd}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**117-Pd**)



Zu einer Lösung aus **116-Pd** (50.0 mg, 59.2  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (1 mL) wurde  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (13.9 mg, 71.0  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach petrolblau zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit Hexan (2 mL) überschichtet, was zur Kristallisation des Produktes als schwarze Kristalle

führte. Diese wurden abfiltriert, mit Hexan ( $3 \times 2 \text{ mL}$ ) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wodurch **117-Pd** als schwarze Kristalle erhalten wurde (48.8 mg, 51.5  $\mu\text{mol}$ , 87%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol durch Überschichten mit Hexan erhalten werden.

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.13$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H, *p*-ArH), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 4H, *m*-ArH), 6.31 (s, 4H, DBB-H), 2.77 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 4H, *iPr-CH*), 1.72 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.54 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 12H, *iPr-CH}\_3*), 1.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 12H, *iPr-CH}\_3*), 0.89 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

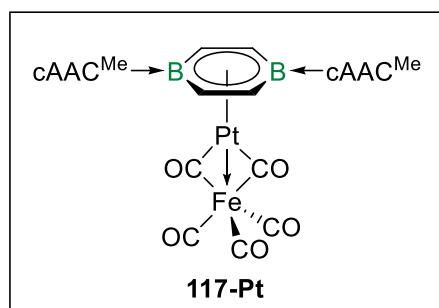
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 224.1$  (CO), 215.2 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.2 (*o*-ArC), 135.4 (*i*-ArC), 130.4 (DBB-C), 130.0 (*p*-ArC), 125.9 (*m*-ArC), 75.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.8 ( $\text{CH}_2$ ), 52.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (*iPr-CH*), 28.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.2 (*iPr-CH}\_3*), 24.6 (*iPr-CH}\_3*) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden kann nur eine einzige Resonanz für diese beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.5$  (br s) ppm.

**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2016, 1921, 1796 \text{ cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 644 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 492 \text{ nm}$ .

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{O}_5\text{Pd}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 946.3537; gefunden 946.3551.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]$  (**117-Pt**)

Zu einer Lösung aus **116-Pt** (50.0 mg, 53.5  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (1 mL) wurde  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (12.6 mg, 62.4  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach petrolblau zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit Hexan (2 mL) überschichtet, was zur Kristallisation des Produktes als schwarze Kristalle

führte. Diese wurden abfiltriert, mit Hexan ( $3 \times 2$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wodurch **117-Pt** als schwarze Kristalle erhalten wurde (44.8 mg, 43.3  $\mu\text{mol}$ , 81%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol durch Überschichten mit Hexan erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.08$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 6.98 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 5.91 (s, 4H, DBB-H), 2.74 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 1.74 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.51 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.17 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 220.1$  (CO), 217.5 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 145.9 (*o*-ArC), 135.0 (*i*-ArC), 130.0 (*p*-ArC), 125.9 (*m*-ArC), 121.8 (DBB-C), 77.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.1 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.2 (*i*Pr-CH), 28.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.2 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden kann nur eine einzige Resonanz für diese beobachtet werden.

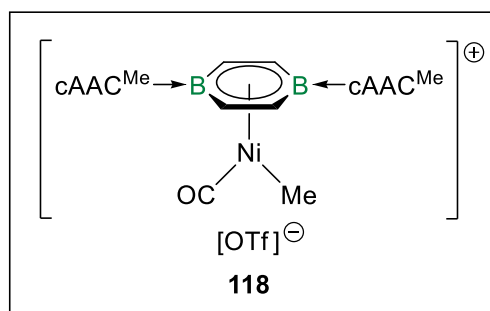
$^{11}\text{B}$ -NMR (128.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12.1$  (br s) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (107.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4609$  (s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1995, 1903, 1742$   $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 627$  nm,  $\lambda_2 = 480$  nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{49}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{O}_5\text{Pt}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 1035.4150; gefunden 1035.4156.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\text{CO})(\text{Me})][\text{OTf}]$  (**118**)

Zu einer Lösung aus **115** (50.0 mg, 68.4  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (2 mL) wurde MeOTf (12.3 mg, 8.51  $\mu\text{L}$ , 75.2  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelrot zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde sofort filtriert und bei Raumtemperatur stehen gelassen, was zur

Kristallisation des Produktes als rote Kristalle führte. Diese wurden abfiltriert, mit Benzol (1  $\times$  1 mL) und Hexan (3  $\times$  2 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wodurch **118** als rote Kristalle erhalten wurde (44.8 mg, 43.3  $\mu\text{mol}$ , 81%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (600.2 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.47$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 5.46 (s, 4H, DBB-H), 2.59 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.27 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ),  $-0.04$  (Ni- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 218.6$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 192.8 (CO), 145.0 (*o*-ArC), 133.2 (*i*-ArC), 131.0 (*p*-ArC), 126.4 (*m*-ArC), 117.6 (DBB-C), 81.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , überlappend mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , identifiziert durch HMBC), 52.5 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.3 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.9 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ),  $-24.6$  (Ni- $\text{CH}_3$ ) ppm.

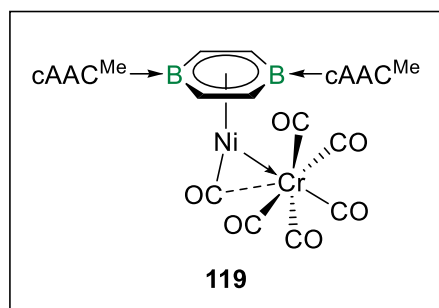
$^{11}\text{B}$ -NMR (192.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.3$  (br s) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (564.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78.9$  (s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2030$   $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 377$  nm,  $\lambda_2 = 312$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 478$  nm (Schulter).

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{B}_2\text{N}_2\text{NiO}]^+ = [\text{M} - \text{OTf}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 745.4944; gefunden 745.4932.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (**119**)

Zu einer Mischung aus **115** (40.0 mg, 54.7  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{TMS})_2\}]$  (21.9 mg, 60.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h mit UV-Licht (Hg/Xe) bestrahlt, was zu einem Farbumschlag nach schwarz und der Bildung schwarzer Kristalle führte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit

Benzol gewaschen ( $3 \times 1$  mL) und *in vacuo* getrocknet, wobei **119** als schwarze Kristalle erhalten wurde (27.8 mg, 30.1  $\mu\text{mol}$ , 55%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden.

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.40$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-ArH), 5.13 (s, 4H, DBB-H), 2.70 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.16 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

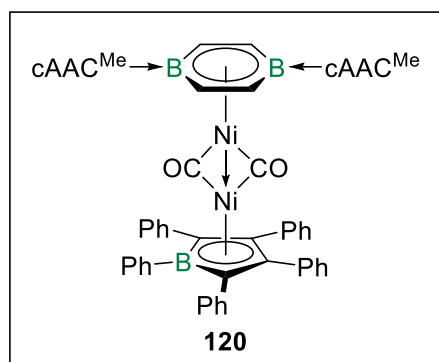
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 228.9$  (CO), 219.2 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 212.1 (CO) 146.0 (*o*-ArC), 134.8 (*i*-ArC), 129.8 (*p*-ArC), 125.9 (*m*-ArC), 118.1 (DBB-C), 77.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.6 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (*i*Pr-CH), 29.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.8 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.8 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Aufgrund der Fluktuation der Carbonylliganden können insgesamt nur zwei Resonanz für diese beobachtet werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 12.8$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2022, 1940, 1896, 1870, 1816$   $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 424$  nm,  $\lambda_2 = 623$  nm.

Elementaranalyse für  $[\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{NiO}_6]$ : berechnet C 65.04, H 7.20, N 3.03%; gefunden C 65.33, H 7.38, N 2.93%.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2\text{Ni}(\eta^5\text{-PPB})]$  (**120**)

Zu einer Mischung aus **115** (30.0 mg, 41.0  $\mu\text{mol}$ ) und Pentaphenylborol (9.1 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelblau beobachtet werden konnte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand so lange mit Hexan (5  $\times$  2 mL) gewaschen, bis die Waschlösung keine

blaue Farbe mehr zeigte, und das Produkt erneut getrocknet, wobei **120** als dunkelroter Feststoff erhalten wurde (18.9 mg, 15.0  $\mu\text{mol}$ , 73%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **120** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.81 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 2H, PPB-*H*), 7.37–7.32 (m, 10H, PPB-*H*), 7.27 (tt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 4H, PPB-*H*), 7.37–7.32 (m, 10H, PPB-*H*) 7.10 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-Ar*H*), 7.06–6.99 (m, 12H, PPB-*H*), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-Ar*H*), 5.36 (s, 4H, DBB-*H*), 2.61 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *i*Pr-*CH*), 1.61 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.56 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.06 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.87 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

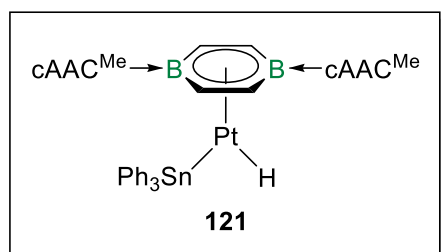
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 243.1 (CO), 220.6 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 145.9 (*o*-ArC), 143.4 (PPB- $\text{C}_q$ ), 142.1 (PPB- $\text{C}_q\text{B}$ ), 138.1 (PPB-C), 137.4 (PPB- $\text{C}_q$ ), 134.2 (*i*-ArC), 133.2 (ArC), 132.2 (PPB-C), 129.7 (*p*-ArC), 126.9 (PPB-C), 126.8 (PPB-C), 126.5 (PPB-C), 125.8 (PPB-C), 125.6 (*m*-ArC), 125.3 (PPB-C), 123.6 (PPB-C), 120.8 (DBB-C), 114.9 (PPB- $\text{C}_q$ ), 112.0 (PPB- $\text{C}_q\text{B}$ ), 77.0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (*i*Pr-*CH*), 28.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.9 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = n.d.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1789 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 327 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_3 = 519 \text{ nm}$ ,  $\lambda_4 = 676 \text{ nm}$ ,  $\lambda_5 = 813 \text{ nm}$  (Schulter).

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{79}\text{H}_{91}\text{B}_3\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}]^+ = [\text{M} - \text{CO}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 1232.6112; gefunden 1232.6128.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBB})\text{Pt}(\text{H})(\text{SnPh}_3)]$  (**121**)

Zu einer Mischung aus **116-Pt** (50.0 mg, 53.5  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  (37.6 mg, 53.5  $\mu\text{mol}$ ) wurde Benzol (1 mL) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach grün zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit

Hexan ( $3 \times 1$  mL) gewaschen und erneut getrocknet, wobei **121** als dunkelgrüner Feststoff erhalten wurde (44.7 mg, 37.5  $\mu\text{mol}$ , 70%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **121** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.07$  (dd + Satelliten,  $^3J_{117/119\text{Sn-H}} = 38.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 6H, *o*- $\text{Ar}_{\text{SnH}}$ ), 7.35 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 6H, *m*- $\text{Ar}_{\text{SnH}}$ ), 7.24 (tt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$  Hz, 3H, *p*- $\text{Ar}_{\text{SnH}}$ ), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 2H, *p*- $\text{ArH}$ ), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 2H, *m*- $\text{ArH}$ ), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 2H, *m*- $\text{ArH}$ ), 5.44 (s, 4H, DBB-H), 2.80 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *iPr-CH*), 1.59 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.52 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr-CH}\_3), 1.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr-CH}\_3), 0.92 (s, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), -16.81 (s + Satelliten,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1390$  Hz,  $^2J_{117/119\text{Sn-H}} = 92.4$  Hz, Pt-H) ppm.**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 214.4$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 153.0 (s + Satelliten,  $^1J_{117/119\text{Sn-C}} = 305$  Hz,  $^1J_{\text{C-Pt}} = 143$  Hz, *i*- $\text{Ar}_{\text{SnC}}$ ), 146.3 (*o*- $\text{ArC}$ ), 138.4 (s + Satelliten,  $^2J_{117/119\text{Sn-C}} = 39$  Hz, *o*- $\text{Ar}_{\text{SnC}}$ ), 135.8 (*i*- $\text{ArC}$ ), 129.7 (*p*- $\text{ArC}$ ), 127.3 (s + Satelliten,  $^3J_{117/119\text{Sn-C}} = 37$  Hz, *m*- $\text{Ar}_{\text{SnC}}$ ), 126.6 (*p*- $\text{Ar}_{\text{SnC}}$ ), 125.9 (*m*- $\text{ArC}$ ), 115.2 (DBB-C), 75.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 (*iPr-CH*), 28.7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 (*iPr-CH}\_3), 24.7 (*iPr-CH}\_3) ppm.**

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.0$  (br s) ppm.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -159.8$  (s + Satelliten,  $^1J_{\text{Pt-119Sn}} = 20182$  Hz) ppm.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (129.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5813$  (d + Satelliten,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1390$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-119Sn}} = 20182$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-117Sn}} = 19262$  Hz) ppm.

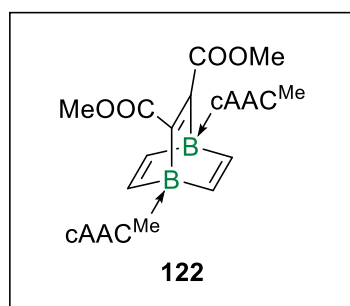
**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{Pt-H}) = 2152$   $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 719$  nm,  $\lambda_2 = 660$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 312$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 364$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 507$  nm.

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_2\text{PtSn}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 1191.5328; gefunden 1191.5320.



## 5.2.5 Cycloadditionsreaktionen des Diborabenzols I

Darstellung von  $(B_2C_4H_4(CCOOMe)_2)(cAAC^{Me})_2$  (**122**)

Zu einer Mischung aus **I** (60 mg, 93.1  $\mu$ mol) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (15.9 mg, 112  $\mu$ mol) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach beige zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Hexan (3  $\times$  2 mL)

gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **122** als beiger Feststoff isoliert wurde (40.0 mg, 50.8  $\mu$ mol, 55%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **122** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigen die Bildung eines 87:13 Gemischs aus rac-122 und meso-122. Die NMR-Resonanzen der zwei Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren zugeordnet.*

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ ) für *rac-122* (87%):  $\delta = 7.25$  (d,  $^3J_{H-H} = 7.6$  Hz, 2H, *m-ArH*), 7.14 (t,  $^3J_{H-H} = 7.6$  Hz, 2H, *p-ArH*), 7.04 (d,  $^3J_{H-H} = 7.6$  Hz, 2H, *m-ArH*), 6.89 (d,  $^2J_{H-H} = 11.1$  Hz, 2H, *BCH*), 5.68 (d,  $^2J_{H-H} = 11.1$  Hz, 2H, *BCH*), 4.44 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 2H, *iPr-CH*), 3.51 (s, 6H,  $COOCH_3$ ), 2.99 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 2H, *iPr-CH*), 2.11 (d,  $^2J_{H-H} = 12.2$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.56 (d,  $^2J_{H-H} = 12.2$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.55 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.45 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.43 (d,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 6H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.36 (d,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 6H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.36 (s, 6H,  $NC(CH_3)_2$ ), 1.09 (d,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 12H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 0.99 (s, 6H,  $NC(CH_3)_2$ ) ppm; für *meso-122* (13%):  $\delta = 7.61$  (s, 2H, *BCH*), 7.02 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 2H, *m-ArH*), 6.82 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 2H, *m-ArH*), 6.76 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 2H, *p-ArH*), 5.18 (s, 2H, *BCH*), 3.77 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr-CH*), 3.51 (s, 6H,  $COOCH_3$ ), 3.02 (sept,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr-CH*), 2.36 (d,  $^2J_{H-H} = 12.0$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.83 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.82 (s, 6H,  $C(CH_3)_2$ ), 1.59 (d,  $^2J_{H-H} = 12.0$  Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.31 (d,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.24 (s, 6H,  $NC(CH_3)_2$ ), 1.08 (d,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz, 6H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 1.01 (d,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr-CH<sub>3</sub>*), 0.95 (s, 6H,  $NC(CH_3)_2$ ) ppm.

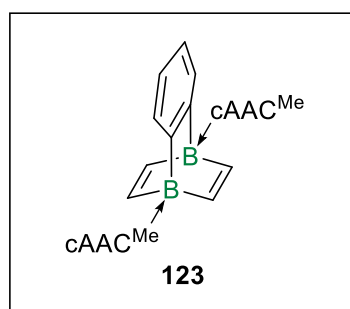
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ ) für *rac-122*:  $\delta = 239.2$  ( $C_{Carben}$ , identifiziert durch HMBC), 176.9 ( $COOCH_3$ ), 164.0 ( $C_B-COOCH_3$ ), 149.9 ( $ArC_BH$ ), 148.9 (*o-ArC*), 146.5 (*o-ArC*), 144.2 ( $ArC_BH$ ), 135.5 (*i-ArC*), 129.6 (*p-ArC*), 126.3 (*m-ArC*), 124.3 (*m-ArC*), 77.4 ( $NC(CH_3)_2$ ), 55.3 ( $C(CH_3)_2$ ), 51.3 ( $CH_2$ ), 50.6 ( $COOCH_3$ ), 31.4 ( $C(CH_3)_2$ ), 30.8 ( $NC(CH_3)_2$ ), 28.8 (*iPr-CH*), 28.5 (*iPr-CH*), 27.1 ( $C(CH_3)_2$ ), 26.9 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 26.4 ( $NC(CH_3)_2$ ), 25.2 (*iPr-CH<sub>3</sub>*), 24.5 (*iPr-CH<sub>3</sub>*),

23.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *meso*-**122**:  $\delta = 240.3$  (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 175.2 (COOCH<sub>3</sub>), 164.0 (C<sub>B</sub>-COOCH<sub>3</sub>), 149.6 (ArC<sub>B</sub>H), 147.5 (*o*-ArC), 146.3 (*o*-ArC), 145.4 (ArC<sub>B</sub>H), 134.6 (*i*-ArC), 129.8 (*p*-ArC), 125.4 (*m*-ArC), 124.3 (*m*-ArC), 77.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.5 (CH<sub>2</sub>), 50.5 (COOCH<sub>3</sub>), 32.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (*i*Pr-CH), 28.5 (*i*Pr-CH), 27.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.5 9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.2 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -10.6$  (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C<sub>50</sub>H<sub>73</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> = [M + H]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 787.5751; gefunden 787.5736.

### Darstellung von (B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**123**)



**I** (80.0 mg, 124  $\mu$ mol) wurde mit 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat (74.0 mg, 248  $\mu$ mol) und CsF (113 mg, 744  $\mu$ mol) in MeCN (4 mL) vorgelegt und die Reaktionsmischung für 10 min bei 80 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach hellgelb zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Benzol

(3  $\times$  2 mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde anschließend mit Hexan (4  $\times$  2 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **123** als beiger Feststoff isoliert wurde (47.4 mg, 65.7  $\mu$ mol, 53%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **123** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigen die Bildung eines 65:35 Gemischs aus rac-123 und meso-123. Die NMR-Resonanzen der zwei Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren zugeordnet.*

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *rac*-**123** (65%):  $\delta = 7.14$  (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, 2H, *p*-ArH, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 7.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.3 Hz, 2H, BCH), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 2H, *m*-ArH), 7.06–7.00 (m, 6H, *m*-ArH + Ar<sub>Ph</sub>H), 5.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.3 Hz, 2H, BCH), 3.34 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 3.04 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-CH), 1.93 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.60 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.97 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *meso*-**123** (35%):  $\delta = 7.78$  (s, 2H, BCH), 7.06–7.00 (m, 4H, Ar<sub>Ph</sub>H), 6.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 2H, *m*-ArH), 6.81

(dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2H, *m*-ArH), 7.14 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 5.18 (s, 2H, BCH), 3.19 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 3.02 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 1.91 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.21 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.94 (s, 6H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.47 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>) ppm.

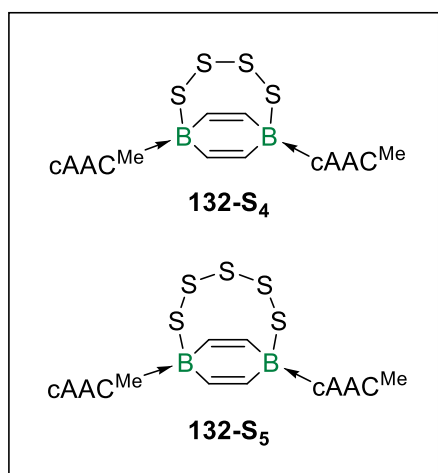
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *rac*-**123**:  $\delta = 243.9$  (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 166.2 (Ar<sub>Ph</sub>C<sub>B</sub>), 149.9 (ArC<sub>BH</sub>), 147.6 (*o*-ArC), 146.7 (ArC<sub>BH</sub>), 146.8 (*o*-ArC), 135.0 (*i*-ArC), 129.5 (*p*-ArC), 128.4 (Ar<sub>Ph</sub>C), 125.9 (*m*-ArC), 124.3 (*m*-ArC), 118.1 (Ar<sub>Ph</sub>C), 76.9 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (*iPr*-CH), 29.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.0 (*iPr*-CH), 26.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.2 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 25.5 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 24.4 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*iPr*-CH<sub>3</sub>) ppm; für *meso*-**123**:  $\delta = 243.9$  (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 166.2 (Ar<sub>Ph</sub>C<sub>B</sub>), 148.9 (ArC<sub>BH</sub>), 147.1 (ArC<sub>BH</sub>), 146.8 (*o*-ArC), 146.3 (*o*-ArC), 134.3 (*i*-ArC), 129.7 (*p*-ArC), 128.3 (Ar<sub>Ph</sub>C, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 125.0 (*m*-ArC), 124.4 (*m*-ArC), 118.4 (Ar<sub>Ph</sub>C), 77.0 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.7 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (*iPr*-CH), 28.7 (*iPr*-CH), 28.4 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 26.0 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*iPr*-CH<sub>3</sub>), 23.8 (*iPr*-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -10.2$  (s) ppm.

HRMS LIFDI für [C<sub>50</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 720.5720; gefunden 720.5709.

## 5.2.6 Reaktivität der Diboraarene **I** und **II**<sup>Me</sup> gegenüber Chalcogenen

Darstellung von (B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**132-S<sub>4</sub>**) und (B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S<sub>5</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**132-S<sub>5</sub>**)



Zu einer Lösung aus **I** (200 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (2 mL) wurde eine Suspension aus elementarem Schwefel (49.7 mg, 1.55 mmol) in Benzol (1 mL) getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach orangebraun zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und bei Raumtemperatur für 4 h stehen gelassen, was zur Kristallisation des Produktes in Form gelber Kristalle führte. Diese wurden abfiltriert, mit Benzol (1  $\times$  5 mL) und Hexan (4  $\times$  5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet,

wodurch **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>** als gelbe Kristalle erhalten wurde (**132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>** = 78:22, 198 mg,

253  $\mu\text{mol}$ , 82% gesamt). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ) für **132-S4**:  $\delta = 7.21$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, *m*-ArH), 6.38 (br s, 4H, BCH), 2.97–2.80 (m, 4H, *i*Pr-CH), 1.67 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm, für **132-S5**:  $\delta = 7.17$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4H, *m*-ArH), 6.03 (br s, 4H, BCH), 2.97–2.80 (m, 4H, *i*Pr-CH), 1.68 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (s, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 12H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.06 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , 297 K) für **132-S4**:  $\delta = 230.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.6 (BCH), 145.3 (*o*-ArC), 135.1 (*i*-ArC), 129.7 (*p*-ArC, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 125.0 (*m*-ArC), 77.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.9 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm; für **132-S5**:  $\delta = 225.0$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 145.2 (*o*-ArC), 135.1 (*i*-ArC), 129.7 (*p*-ArC, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ , identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 125.0 (*m*-ArC), 77.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 54.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.8 (*i*Pr-CH), 28.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.8 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.0 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Die BCH-Resonanzen können aufgrund der quadrupolaren Verbreiterung durch die benachbarten  $^{10/11}\text{B}$ -Kerne nicht beobachtet werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz) für **132-S4/132-S5**:  $\delta_{\text{iso}} = -7.2$  ( $\text{C}_Q = 2.05$  MHz,  $\eta_Q = 0.709$ ) ppm.

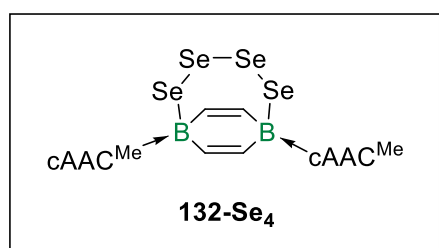
$^{15}\text{N}$ -NMR (CP/MAS, 8.00 kHz) für **132-S4**:  $\delta = -151.2$  ppm; für **132-S5**:  $\delta = -155.6$  ppm.

UV/Vis (DFB):  $\lambda_{\text{max}} = 391$  nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_4]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 772.4289; gefunden 772.4271.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_5]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 804.4010; gefunden 804.3992.

### Darstellung von $(\text{B}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}_4)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$ (**132-Se4**)



Zu einer Mischung aus **I** (200 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ) und grauem Selen (97.9 mg, 1.24 mmol) wurde Benzol (5 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach grün und die Bildung eines orangen Feststoffes zu beobachten war.

Dieser wurden abfiltriert, mit Benzol (1 × 5 mL) und Hexan (4 × 5 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wodurch **132-Se<sub>4</sub>** als dunkelorangener mikrokristalliner Feststoff isoliert wurde (232 mg, 242 μmol, 78%). Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte 1,2-Difluorbenzollösung bei –30°C erhalten werden. *Anmerkung: Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes wurde dieses mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Lösen des Produktes in verschiedenen polaren Lösungsmitteln führt zur Zersetzung unter Bildung von elementarem Selen.*

<sup>13</sup>C-NMR (CP/MAS, 13.0 kHz): δ = 228.7–225.9 (m, C<sub>Carben</sub>), 154.4–151.5 (m, BCH), 146.5 (ArC<sub>q</sub>), 145.3–142.2 (m, BCH), 144.2 (ArC<sub>q</sub>), 137.5 (ArC<sub>q</sub>), 130.4 (ArCH), 129.6 (ArCH), 123.5 (ArCH), 79.8 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.5 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>3</sub>), 30.4 (CH<sub>3</sub>), 28.9 (CH<sub>3</sub>), 28.6 (*i*Pr-CH), 27.5 (CH<sub>3</sub>), 27.0 (CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz): δ<sub>iso</sub> = –5.6 (C<sub>Q</sub> = 2.37 MHz, η<sub>Q</sub> = 0.596) ppm.

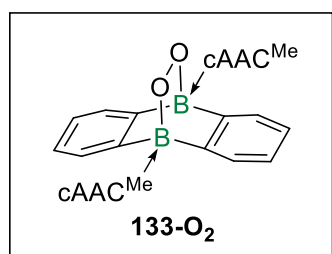
<sup>15</sup>N-NMR (CP/MAS, 8.00 kHz): δ = –157.2 ppm.

<sup>77</sup>Se-NMR (CP/MAS, 11.0 kHz): δ<sub>iso</sub> = 915 (δ<sub>CSA</sub> = 750 ppm, η<sub>CSA</sub> = 0.420, (B–Se–Se)<sub>2</sub>), 671 (δ<sub>CSA</sub> = –523 ppm, η<sub>CSA</sub> = 0.494, (B–Se–Se)<sub>2</sub>) ppm. *Anmerkung: Das CP/MAS <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Muster mit insgesamt 22 Rotationsseitenbanden über einen Bereich von 1700 ppm. Die angegebenen Resonanzen stellen die isotropen Verschiebungen der <sup>77</sup>Se-Kerne dar.*

UV/Vis (DFB): λ<sub>max</sub> = 322 nm (Schulter), λ<sub>2</sub> = 442 nm, λ<sub>3</sub> = 388 nm, λ<sub>4</sub> = 626 nm.

HRMS LIFDI für [C<sub>44</sub>H<sub>67</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [(M – 2 Se) + H]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 805.3804; gefunden 805.3839.

### Darstellung von (B<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**133-O<sub>2</sub>**)



Durch eine Lösung aus **II<sup>Me</sup>** (40.0 mmol, 57.7 μmol) in Benzol (1 mL) wurde für 5 min trockene Luft geleitet, bis ein Farbumschlag nach orange zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan (4 × 1 mL) gewaschen und erneut getrocknet,

wobei als **133-O<sub>2</sub>** als hellorangener Feststoff erhalten wurde (31.0 mg, 39.9 μmol, 74%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer gesättigten Toluollösung von **133-O<sub>2</sub>** mit Pentan bei –30 °C erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigen die Bildung eines 71:21:6:2 Gemischs aus mix-133-O<sub>2</sub> (unsymmetrisches*

*Atropisomer, bei welchem eine Dipp-Gruppe eine edge-to-face CH/π Interaktion mit einer der Diboraanthracen-Arylgruppen aufweist, während die andere zur O<sub>2</sub>-Brücke zeigt), syn-133-O<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>-symmetrisches Atropisomer, bei welchem beide Dipp-Gruppen zur O<sub>2</sub>-Brücke zeigen), rac-133-O<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>-symmetrisches Atropisomer, bei welchem beide Dipp-Gruppen eine edge-to-face CH/π Interaktion mit jeweils einer der Diboraanthracen-Arylgruppen aufweisen), meso-133-O<sub>2</sub> (C<sub>s</sub>-symmetrisches Atropisomer, bei welchem beide Dipp-Gruppen eine edge-to-face CH/π Interaktion mit derselben Diboraanthracen-Arylgruppe aufweisen). Die NMR-Resonanzen der vier Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren zugeordnet. Aufgrund der geringen Konzentration von rac-133-O<sub>2</sub> und meso-133-O<sub>2</sub> konnten lediglich wenige der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen zugeordnet werden.*

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *mix-133-O<sub>2</sub>* (71%): δ = 8.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 1H, *o*-DBA-*H*), 7.43 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.0 Hz, 1H, *m*-DBA-*H*), 7.29–7.24 (m, 3H, DBA-*H* + *p*-Ar*H*), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 1H, *m*-Ar*H*, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 7.11–6.98 (m, 6H, DBA-*H* + Ar*H*), 6.70 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 1H, *m*-DBA-*H*), 4.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1H, *o*-DBA-*H*···Dip), 3.57 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 3.05 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 1H, *i*Pr-*CH*), 3.02–2.93 (m, 2H, *i*Pr-*CH*), 1.94 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 12.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.19–1.15 (m, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *syn-133-O<sub>2</sub>* (21%): δ = 7.58 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, 4H, DBA-*H*), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.3 Hz, 4H, DBA-*H*), 6.95 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, *p*-Ar*H*), 6.89–6.86 (m, 4H, *m*-Ar*H*), 2.82 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 4H, *i*Pr-*CH*), 1.82 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.19–1.15 (m, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.95 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *rac-133-O<sub>2</sub>* (6%): δ = 6.65 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, 2H, *m*-DBA-*H*), 4.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2H, *o*-DBA-*H*···Dip), 3.53 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-*CH*), 3.13 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 2H, *i*Pr-*CH*), 1.39, 1.08, 0.70, 0.50 (vier d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, jeweils 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>, identifiziert durch COSY) ppm; für *meso-133-O<sub>2</sub>* (2%): 6.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.4 Hz, 2H, *m*-DBA-*H*), 4.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.4 Hz, 2H, *o*-DBA-*H*) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *mix-133-O<sub>2</sub>* (71%): δ = 238.9 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 238.2 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 161.4 (ArC<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC),

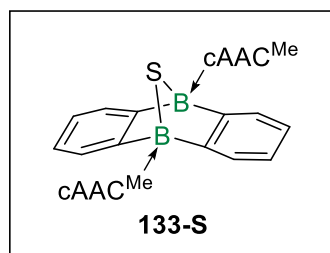
160.7 (ArC<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 147.7 (*o*-ArC), 147.5 (*o*-ArC), 146.5 (*o*-ArC), 145.0 (*o*-ArC), 135.7 (*i*-ArC), 135.5 (*i*-ArC), 130.3 (*p*-ArC), 129.1 (DBA-C), 128.8 (DBA-C), 128.5 (*p*-ArC), 128.2 (DBA-C, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 128.1 (DBA-C, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 126.4 (*m*-ArC), 125.1 (*m*-ArC), 124.1 (*m*-ArC), 123.2 (*m*-ArC), 122.5 (DBA-C), 121.5 (DBA-C), 121.1 (DBA-C), 120.8 (DBA-C), 79.0 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 78.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 57.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.5 (CH<sub>2</sub>), 50.4 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.2 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (*i*Pr-CH), 30.0 (*i*Pr-CH), 29.0 (*i*Pr-CH), 28.9 (*i*Pr-CH), 28.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.3 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.8 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.2 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.0 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *syn*-**133-O**<sub>2</sub> (21%):  $\delta$  = 237.5 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 145.7 (*o*-ArC), 134.7 (*i*-ArC), 129.2 (DBA-C), 128.3 (*p*-ArC), 123.6 (*m*-ArC), 122.4 (DBA-C), 78.4 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.8 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 30.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.2 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm. Anmerkung: Einige der DBA-C-Resonanzen der Atropisomere können aufgrund der quadrupolaren Verbreiterung durch die benachbarten <sup>10/11</sup>B-Kerne nicht beobachtet werden.

<sup>11</sup>B-NMR (129.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.8 (br s), 0.9 (br s) ppm.

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\max}$  = 438 nm.

HRMS LIFDI für [C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 776.5618; gefunden 776.5601.

### Darstellung von (B<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**133-S**)



Zu einer Lösung aus **II**<sup>Me</sup> (50.0 mg, 67.1  $\mu$ mol) in Benzol (1 mL) wurde elementarer Schwefel (2.15 mg, 67.1 mmol) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelgelb zu beobachten war. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Hexan (4  $\times$  1 mL) gewaschen, aus Benzol (1 mL) umkristallisiert und erneut getrocknet, wobei **133-S** als gelber kristalliner Feststoff erhalten wurde (36.0 mg, 46.3  $\mu$ mol, 69%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden. Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigen die Bildung eines 87:13 Gemischs aus *rac*-**133-S** und *meso*-**133-S**. Die NMR-Resonanzen der zwei Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren zugeordnet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für *rac*-**133-S** (87%):  $\delta = 7.28$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 2H, *m*-ArH, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 2H, *m*-ArH), 6.98 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$  Hz, 2H, *o*-DBA-H), 6.82 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$  Hz, 2H, *m*-DBA-H), 6.51 (ddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 2H, *m*-DBA-H), 4.45 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$  Hz, 2H, *o*-DBA-H···Dip), 3.30–3.14 (zwei überlappende sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4H, *iPr*-CH), 2.13 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.80 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.49 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.16 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.11 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 0.96 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.90 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm; für *meso*-**133-S** (13%):  $\delta = 7.31$ – $7.28$  (m, 2H, *o*-DBA-H), 7.22 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH), 7.11–7.08 (m, 2H, *m*-ArH), 7.06–7.03 (m, 4H, *m*-ArH + *m*-DBA-H), 6.11 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 2H, *m*-DBA-H), 4.53 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 2H, *o*-DBA-H···Dip), 3.30–3.14 (m, 4H, *iPr*-CH), 2.11 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.09 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.77 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.30–3.14 (m, 16 H, *iPr*- $\text{CH}_3$  + *iPr*- $\text{CH}_3$  + *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.00 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95–0.93 (m, 12H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$  + *iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm.

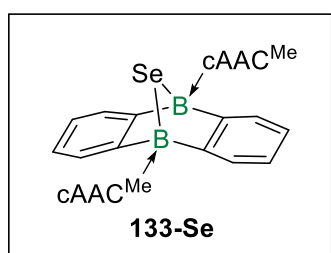
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für *rac*-**133-S**:  $\delta = 237.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch *HMBC*), 169.2 ( $\text{ArC}_{\text{B}}$ , identifiziert durch *HMBC*), 163.5 ( $\text{ArC}_{\text{B}}$ , identifiziert durch *HMBC*), 148.1 (*o*-ArC), 147.0 (*o*-ArC), 135.4 (*i*-ArC), 130.1 (*p*-ArC), 128.4 (DBA-C), 127.5 (DBA-C), 125.9 (*m*-ArC), 125.5 (*m*-ArC), 120.4 (DBA-C), 119.0 (DBA-C), 77.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 56.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.5 (*iPr*-CH), 29.1 (*iPr*-CH), 29.1 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 26.9 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 26.6 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.3 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 23.4 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm; für *meso*-**133-S**:  $\delta = 233.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch *HMBC*), 148.2 (*o*-ArC), 146.6 (*o*-ArC), 135.7 (*i*-ArC), 130.0 (*p*-ArC), 128.2 (DBA-C, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ , identifiziert durch *DEPT135* und *HSQC*), 126.5 (DBA-C), 125.9 (*m*-ArC), 125.3 (*m*-ArC), 120.6 (DBA-C), 119.1 (DBA-C), 77.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 56.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 30.0 (*iPr*-CH), 29.2 (*iPr*-CH), 28.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.8 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 24.6 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ), 23.4 (*iPr*- $\text{CH}_3$ ) ppm. Anmerkung: Die  $\text{ArC}_{\text{B}}$ -Resonanzen des geringeren Atropisomers *meso*-**133-S** konnten aufgrund der quadrupolaren Verbreiterung durch die benachbarten  $^{10/11}\text{B}$ -Kerne nicht beobachtet werden.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (129.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für *meso*-**133-S**:  $\delta = -2.1$  (br s) ppm; für *rac*-**133-S**:  $\delta = -3.1$  (br s) ppm.

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm (Schulter),  $\lambda_2 = 442$  nm.

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 776.5446; gefunden 776.5440.



Darstellung von  $(\text{B}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Se})(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$  (**133-Se**)

Zu einer Lösung aus  $\text{II}^{\text{Me}}$  (30.0 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (1 mL) wurde graues Selen (3.18 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei 80 °C gerührt, was zur Bildung einer dunkelroten Lösung führte. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit

Hexan (4  $\times$  1 mL) gewaschen, aus Benzol umkristallisiert und erneut getrocknet, wobei **133-Se** als roter kristalliner Feststoff erhalten wurde (26.0 mg, 31.6  $\mu\text{mol}$ , 78%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus Benzol erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigten die Bildung eines 58:42 Gemischs aus meso-133-Se und rac-133-Se. Die NMR-Resonanzen der zwei Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren zugeordnet.*

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für *meso-133-Se* (58%):  $\delta$  = 7.37 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 2H, *o*-DBA-*H*), 7.21 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-Ar*H*), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *m*-Ar*H*), 7.04 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$  Hz, 2H, *m*-Ar*H*), 7.02 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.2$  Hz, 2H, *m*-DBA-*H*), 6.04 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz, 2H, *m*-DBA-*H*), 4.70 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 3.3$  Hz, 2H, *o*-DBA-*H*··Dip), 3.36 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 3.29 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 2.15 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.78 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.09–1.06 (überlappend d + s, 12H, *iPr*-CH<sub>3</sub> +  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.97 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 0.93 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm; für *rac-133-Se* (42%):  $\delta$  = 7.21 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-Ar*H*), 7.18–7.15 (m, 2H, *m*-Ar*H*, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *m*-Ar*H*), 6.96 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.1$  Hz, 2H, DBA-*H*), 6.79 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H, DBA-*H*), 6.46 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 2H, DBA-*H*), 4.48 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, *o*-DBA-*H*··Dip), 3.26 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 3.18 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 2H, *iPr*-CH), 2.09 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.97 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.78 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.51 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.84 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 6H, *iPr*-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für *meso-133-Se*:  $\delta$  = 228.8 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 166.2 ( $\text{ArC}_{\text{B}}$ , identifiziert durch HMBC), 163.1 ( $\text{ArC}_{\text{B}}$ , identifiziert durch HMBC), 148.7 (*o*-ArC), 146.8 (*o*-ArC), 136.2 (*i*-ArC), 129.9 (*p*-ArC), 128.7 (DBA-C), 126.3 (DBA-C), 126.0 (*m*-ArC), 125.4 (*m*-ArC), 121.1 (DBA-C), 119.3 (DBA-C), 76.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 56.2

(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.7 (CH<sub>2</sub>), 35.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (*i*Pr-CH), 29.2 (*i*Pr-CH), 29.1 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.6 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 27.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm; für *rac*-**133-Se**:  $\delta$  = 235.3 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 167.1 (ArC<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 163.5 (ArC<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 148.2 (*o*-ArC), 147.1 (*o*-ArC), 135.7 (*i*-ArC), 130.1 (*p*-ArC), 128.5 (DBA-C), 128.3 (DBA-C, überlappend mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, identifiziert durch DEPT135 und HSQC), 126.0 (*m*-ArC), 125.2 (*m*-ArC), 120.4 (DBA-C), 119.1 (DBA-C), 77.1 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.8 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.3 (*i*Pr-CH), 29.4 (*i*Pr-CH), 28.6 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 27.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 23.4 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (129.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *meso*-**133-Se**:  $\delta$  = -0.9 (br s) ppm; für *rac*-**133-Se**:  $\delta$  = -4.1 (br s) ppm.

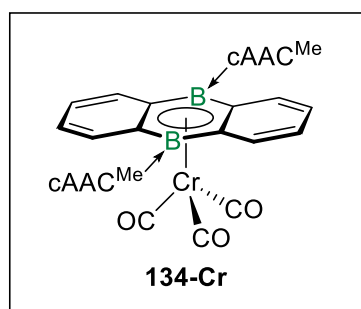
<sup>77</sup>Se-NMR (95.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) für *meso*-**133-Se**:  $\delta$  = 658 (identifiziert durch <sup>1</sup>H<sup>77</sup>Se-HMQC) ppm; für *rac*-**133-Se**:  $\delta$  = 472 (identifiziert durch <sup>1</sup>H<sup>77</sup>Se-HMQC) ppm.

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\max}$  = 312 nm,  $\lambda_2$  = 502 nm.

HRMS LIFDI für [C<sub>52</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 824.4890; gefunden 824.4885.

## 5.2.7 Weitere Reaktivitäten des Diboraanthracens **II**<sup>Me</sup>

### Darstellung von [( $\eta^6$ -DBA)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**134-Cr**)



Zu einer Mischung aus **II**<sup>Me</sup> (30.0 mg, 40.3  $\mu$ mol) und [(MeCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>] (10.4 mg, 40.3  $\mu$ mol) wurde THF (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 5 d bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit Hexan überschichtet, was zur Kristallisation des Produktes führte. Die

Kristalle wurden abfiltriert, mit Benzol (2  $\times$  1 mL) und Hexan (3  $\times$  1 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **134-Cr** als schwarzer kristalliner Feststoff erhalten wurde (24.1 mg, 27.4  $\mu$ mol, 68%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus THF erhalten werden.

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 7.25–7.20 (m, 2H, DBA-*H*), 7.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2H, *p*-Ar*H*), 6.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, *m*-Ar*H*), 6.29–6.24 (m, 4H, DBA-*H*), 2.79 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 4H, *i*Pr-CH), 2.52 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (s, 12H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 64 Hz, 12H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 241.5$  (CO), 235.2 ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 146.8 ( $o$ -ArC), 137.8 (DBA-C), 134.0 ( $i$ -ArC), 129.5 ( $p$ -ArC), 126.3 ( $m$ -ArC), 119.2 (DBA-C), 108.8 (DBA- $C_B$ ), 82.1 (NC(CH $_3$ ) $_2$ ), 58.4 (C(CH $_3$ ) $_2$ ), 52.4 (CH $_2$ ), 31.4 (C(CH $_3$ ) $_2$ ), 30.8 (NC(CH $_3$ ) $_2$ ), 29.3 ( $i$ Pr-CH), 28.0 ( $i$ Pr-CH $_3$ ), 26.1 ( $i$ Pr-CH $_3$ ) ppm.

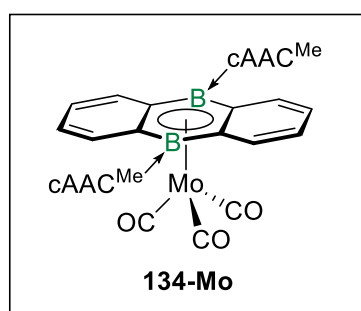
$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 14.6$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1882, 1777 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 392 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_3 = 602 \text{ nm}$ .

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_3]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 880.4972; gefunden 880.4968.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBA})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (**134-Mo**)



Zu einer Mischung aus **II<sup>Me</sup>** (30.0 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{MeCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (12.2 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde THF (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 5 d bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit Hexan überschichtet, was zur Kristallisation des Produktes führte. Die

Kristalle wurden abfiltriert, mit Benzol ( $2 \times 1 \text{ mL}$ ) und Hexan ( $3 \times 1 \text{ mL}$ ) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **134-Mo** als schwarzer kristalliner Feststoff erhalten wurde (21.3 mg, 23.0  $\mu\text{mol}$ , 57%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus THF erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.31\text{--}7.26$  (m, 2H, DBA- $H$ ), 7.15 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $p$ -Ar $H$ ), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 4H,  $m$ -Ar $H$ ), 6.29–6.24 (m, 4H, DBA- $H$ ), 2.80 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H,  $i$ Pr-CH), 2.50 (s, 4H, CH $_2$ ), 2.36 (s, 12H, C(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.52 (s, 12H, NC(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 12H,  $i$ Pr-CH $_3$ ), 0.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 64 \text{ Hz}$ , 12H,  $i$ Pr-CH $_3$ ) ppm.

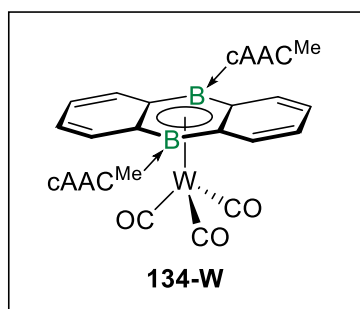
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 234.5$  ( $C_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 232.8 (CO), 146.8 ( $o$ -ArC), 137.1 (DBA-C), 134.1 ( $i$ -ArC), 129.5 ( $p$ -ArC), 126.3 ( $m$ -ArC), 118.9 (DBA-C), 112.6 (DBA- $C_B$ ), 82.2 (NC(CH $_3$ ) $_2$ ), 58.2 (C(CH $_3$ ) $_2$ ), 51.8 (CH $_2$ ), 31.9 (C(CH $_3$ ) $_2$ ), 30.7 (NC(CH $_3$ ) $_2$ ), 29.3 ( $i$ Pr-CH), 27.8 ( $i$ Pr-CH $_3$ ), 26.1 ( $i$ Pr-CH $_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 14.8$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1892, 1784 \text{ cm}^{-1}$ .

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 347 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 393 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_3 = 490 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_4 = 593 \text{ nm}$ .

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{MoN}_2\text{O}_3]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 924.4651; gefunden 924.4639.

Darstellung von  $[(\eta^6\text{-DBA})\text{W}(\text{CO})_3]$  (**134-W**)

Zu einer Mischung aus  $\text{II}^{\text{Me}}$  (30.0 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{MeCN})_3\text{W}(\text{CO})_3]$  (15.8 mg, 40.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde THF (1 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 5 d bei 60 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelgrün zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat mit Hexan überschichtet, was zur Kristallisation des Produktes führte. Die

Kristalle wurden abfiltriert, mit Benzol ( $2 \times 1$  mL) und Hexan ( $3 \times 1$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **134-W** als schwarzer kristalliner Feststoff erhalten wurde (28.6 mg, 28.2  $\mu\text{mol}$ , 70%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten bei der Kristallisation des Produkts aus THF erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 7.20\text{--}7.15$  (m, 6H, DBA-*H* + *p*-Ar*H*), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-Ar*H*), 6.21–6.16 (m, 4H, DBA-*H*), 2.79 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 4H, *i*Pr-*CH*), 2.49 (s, 4H, *CH*<sub>2</sub>), 2.30 (s, 12H, *C*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (s, 12H, *NC*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 12H, *i*Pr-*CH*<sub>3</sub>), 0.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 64$  Hz, 12H, *i*Pr-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

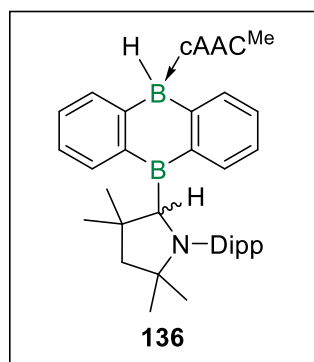
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 233.8$  (*C*<sub>Carben</sub>, identifiziert durch *HMBC*), 222.3 (s + Satelliten,  $^1J_{\text{W-C}} = 191.2$  Hz, *CO*), 146.8 (*o*-Ar*C*), 137.1 (DBA-*C*), 134.1 (*i*-Ar*C*), 129.6 (*p*-Ar*C*), 126.4 (*m*-Ar*C*), 119.2 (DBA-*C*), 108.8 (DBA-*C*<sub>B</sub>), 82.4 (*NC*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 58.4 (*C*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 51.8 (*CH*<sub>2</sub>), 32.0 (*C*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (*NC*(*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.3 (*i*Pr-*CH*), 27.9 (*i*Pr-*CH*<sub>3</sub>), 26.1 (*i*Pr-*CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 13.5$  (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1886, 1771$   $\text{cm}^{-1}$ .

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 342$  nm,  $\lambda_2 = 387$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 595$  nm.

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{W}]^+ = [\text{M}]^+$ ; *m/z*: berechnet 1012.5102; gefunden 1012.5090.

Darstellung von  $(\text{B}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10})(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$  (**136**)

Zu einer Lösung aus  $\text{II}^{\text{Me}}$  (60.0 mg, 80.6  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (4 mL) wurde mittels drei *freeze-pump-thaw*-Cyclen  $\text{H}_2$  (1 atm) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Entfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten war. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 1$  mL) gewaschen und erneut getrocknet, wobei **136** als farbloser Feststoff erhalten wurde (48.0 mg, 64.3  $\mu\text{mol}$ , 80%).

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **136** in Benzol/Pentan (2:1) bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.20\text{--}8.12$  (m, 1H, DBA-*H*), 7.60–7.53 (m, 1H, DBA-*H*), 7.42–7.34 (m, 2H, DBA-*H*), 7.31–7.22 (m, 3H, *m*-Ar*H* + *p*-Ar*H*), 7.18–6.96 (m, 6H, *m*-Ar*H* + *p*-Ar*H* + DBA-*H*), 6.83–6.74 (m, 1H, DBA-*H*), 5.25 (s, 1H, NCH), 4.23 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 4.05 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 3.22 (br s, 1H, BH), 3.18 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 3.05 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 1.84 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.40 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.37 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 1.16 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.95 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$  +  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.89 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.85 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.74 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr- $\text{CH}_3$ ).

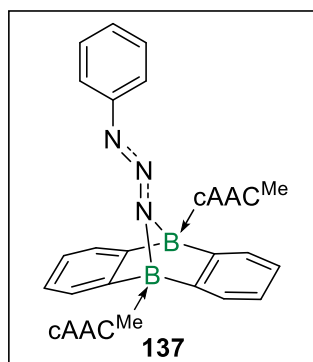
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 243.5$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC), 153.0 (*o*-ArC), 151.0 (DBA- $\text{C}_\text{B}$ ), 150.5 (*o*-ArC), 146.8 (DBA- $\text{C}_\text{B}$ ), 146.5 (*o*-ArC), 145.3 (*o*-ArC), 143.9 (*i*-ArC), 135.1 (DBA-C), 134.3 (DBA-C), 134.1 (DBA-C + *i*-ArC), 133.3 (DBA-C), 129.4 (*p*-ArC), 127.1 (DBA-C), 126.4 (*p*-ArC), 126.1 (DBA-C), 125.3 (*m*-ArC), 125.3 (*m*-ArC), 124.9 (*m*-ArC), 124.9 (*m*-ArC), 123.5 (DBA-C), 123.3 (DBA-C), 77.7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 73.7 (NCH), 63.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 60.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 52.7 ( $\text{CH}_2$ ), 44.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.3 (*i*Pr-CH), 29.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 (*i*Pr-CH), 28.1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 27.4 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 27.0 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 26.2 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 25.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 24.8 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 23.9 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ), 23.7 (*i*Pr- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -14.4$  (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 71.1$  Hz) ppm. Anmerkung: Die zweite  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz konnte nicht beobachtet werden.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2353$   $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS LIFDI für  $[\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_2]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 746.5876; gefunden 746.5845.

### Darstellung von $(\text{B}_2\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_3\text{Ph}))(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$ (**137**)



Zu einer Lösung aus  $\text{II}^{\text{Me}}$  (50.0 mg, 67.1  $\mu\text{mol}$ ) in Benzol (2 mL) wurde Phenylazid (9.58 mg, 80.5  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 5 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung einer grüngelben Lösung zu beobachten war. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 2$  mL) gewaschen und erneut getrocknet, wobei *anti*-**137** als hellgelber Feststoff erhalten wurde (42.3 mg, 49.0  $\mu\text{mol}$ , 73%). Durch

langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von *anti*-**137** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Anmerkung: Beim Erhitzen einer Lösung aus *anti*-**137** in THF bei 60 °C für 4 d konnte eine quantitative Umwandlung zu *syn*-**137** beobachtet werden.

Für *anti*-**137**:

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ):  $\delta = 7.61$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 1H, *p*-ArH), 7.51 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 1H, *p*-ArH), 7.47 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz 1H, *m*-ArH), 7.46 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$  Hz 1H, *m*-ArH), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 1H, *m*-ArH), 7.28 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$  Hz, 1H, *m*-ArH), 7.10–7.02 (m, 4H, *o*-Ar<sub>Ph</sub>H + *m*-Ar<sub>Ph</sub>H), 6.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1H, DBA-H), 6.76 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 1H, DBA-H), 6.67 (tt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 1H, *p*-Ar<sub>Ph</sub>H), 6.19 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$  Hz, 1H, DBA-H), 6.17 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$  Hz, 1H, DBA-H), 5.87 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 2H, DBA-H), 4.69 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 1H, DBA-H), 4.39 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 4.21 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 1H, DBA-H), 3.52 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 3.42 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 3.34 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 1H, *i*Pr-CH), 2.27 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.21 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>, überlappend mit THF-d<sub>8</sub>), 1.57 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.38 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.36 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.31 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,

3H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 3H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 1.07 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.47 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, 3H, *iPr-CH*<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 235.7 (*C*<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 230.5 (*C*<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 168.4 (DBA-*C*<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 164.4 (DBA-*C*<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 161.3 (DBA-*C*<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 158.7 (DBA-*C*<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 156.1 (*i-Ar*<sub>Ph</sub>*C*), 150.5 (*o-ArC*), 148.1 (*o-ArC*), 147.6 (*o-ArC*), 147.4 (*o-ArC*), 136.2 (*i-ArC*), 136.2 (*i-ArC*), 130.8 (*p-ArC*), 130.2 (*p-ArC*), 129.7 (DBA-*C*), 129.2 (DBA-*C*), 128.8 (DBA-*C*), 128.6 (*o-Ar*<sub>Ph</sub>*C*), 127.2 (*m-ArC*), 126.8 (DBA-*C*), 126.5 (*m-ArC*), 126.2 (*m-ArC*), 125.6 (*m-ArC*), 122.0 (DBA-*C*), 120.9 (DBA-*C*), 119.9 (*m-Ar*<sub>Ph</sub>*C*), 119.8 (DBA-*C*), 119.7 (DBA-*C*), 119.6 (*p-Ar*<sub>Ph</sub>*C*), 80.1 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 78.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 52.7 (CH<sub>2</sub>), 36.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (*iPr-CH*), 30.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (*iPr-CH*), 29.5 (*iPr-CH*), 29.2 (*iPr-CH*), 28.8 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 28.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 27.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 27.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 25.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, überlappend mit THF-*d*<sub>8</sub>, identifiziert durch HSQC), 24.7 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 23.9 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 23.9 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 23.8 (*iPr-CH*<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -1.3 (br s), -4.4 (br s) ppm.

FT-IR (Festkörper):  $\tilde{\nu}$ (NNN) = 1423, 1251 cm<sup>-1</sup>.

UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> = 348 nm, λ<sub>2</sub> = 296 nm.

HRMS LIFDI für [C<sub>58</sub>H<sub>75</sub>B<sub>2</sub>N<sub>5</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 863.6203; gefunden 863.6186.

Für *syn-137*:

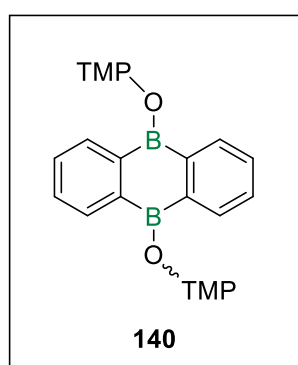
<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 7.50 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 1H, *p-ArH*), 7.43 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1H, *m-ArH*), 7.39 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 1H, *p-ArH*), 7.37 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1H, *m-ArH*), 7.30 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1H, *m-ArH*), 7.27 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.0 Hz, 2H, *o-Ar*<sub>Ph</sub>*H*), 7.15–7.11 (m, 1H, DBA-*H*), 7.08–7.03 (m, 3H, *m-ArH* + *m-Ar*<sub>Ph</sub>*H*), 7.03–7.01 (m, 1H, DBA-*H*), 6.67 (tt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.0 Hz, 1H, *p-Ar*<sub>Ph</sub>*H*), 6.47–6.42 (m, 2H, DBA-*H*), 5.44 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 1H, DBA-*H*), 5.39 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 1H, DBA-*H*), 4.39 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 0.8 Hz, 1H, DBA-*H*), 4.17 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 0.8 Hz, 1H, DBA-*H*), 3.61 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1H, *iPr-CH*, überlappend mit THF-*d*<sub>8</sub>), 3.47 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1H, *iPr-CH*), 3.42 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.72 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 12.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 12.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 12.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.60 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

1.53 (s, 3H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 0.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), -0.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 3H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = 233.8 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 230.6 (C<sub>Carben</sub>, identifiziert durch HMBC), 164.2 (DBA-C<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 163.8 (DBA-C<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 163.6 (DBA-C<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 162.8 (DBA-C<sub>B</sub>, identifiziert durch HMBC), 155.3 (*i*-Ar<sub>Ph</sub>C), 150.7 (*o*-ArC), 147.9 (*o*-ArC), 146.9 (*o*-ArC), 146.8 (*o*-ArC), 136.6 (*i*-ArC), 136.0 (*i*-ArC), 131.3 (DBA-C), 130.7 (*p*-ArC), 130.2 (*p*-ArC), 128.7 (DBA-C), 128.6 (*m*-Ar<sub>Ph</sub>C), 128.4 (DBA-C), 128.3 (DBA-C), 127.3 (*m*-ArC), 126.9 (*m*-ArC), 126.0 (*m*-ArC), 125.6 (*m*-ArC), 121.2 (DBA-C), 121.0 (DBA-C), 120.3 (*p*-Ar<sub>Ph</sub>C), 120.1 (DBA-C), 119.9 (DBA-C), 119.3 (*o*-Ar<sub>Ph</sub>C), 80.3 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 78.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 54.1 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (*i*Pr-CH), 30.8 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.7 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.6 (*i*Pr-CH), 29.5 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 29.4 (*i*Pr-CH + *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 28.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.9 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 26.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.9 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.7 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.2 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (*i*Pr-CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ = -1.2 (br s), -4.1 (br s) ppm.

### Darstellung von (B<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)(OTMP)<sub>2</sub> (**140**)



Zu einer Mischung aus **II**<sup>Me</sup> (30.0 mg, 40.3 μmol) und TEMPO (18.9 mg, 80.6 μmol) wurde Benzol (1 mL) gegeben und die Suspension für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Lösung *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Hexan (2 × 0.5 mL) gewaschen und erneut getrocknet, wobei **140** als farbloser Feststoff erhalten wurde (16.6 mg, 34.1 μmol, 85%). Durch langsames Abdampfen einer

gesättigten Lösung von **140** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. *Anmerkung: Die NMR-Spektren zeigen die Bildung eines 77:23 Gemischs aus anti-140 und syn-140. Die NMR-Resonanzen der zwei Atropisomere wurden auf Grundlage von COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren zugeordnet.*

<sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) für *anti*-**140** (77%): δ = 9.41–9.36 (m, 2H, DBA-H), 8.26–8.22 (m, 2H, DBA-H), 7.51–7.44 (m, 4H, DBA-H), 1.85–1.64 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.34



(s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm; für *syn*-**140** (23%):  $\delta$  = 9.49–9.44 (m, 2H, DBA-*H*), 8.17–8.13 (m, 2H, DBA-*H*), 7.51–7.44 (m, 4H, DBA-*H*), 1.85–1.64 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.55–1.47 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

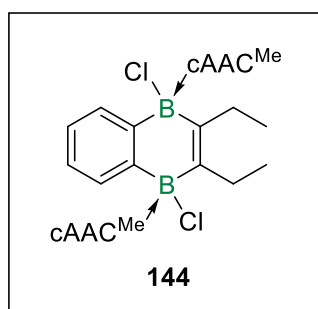
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) für *anti*-**140**:  $\delta$  = 138.2 (ArC), 132.9 (ArC), 130.9 (ArC), 129.9 (ArC), 60.6 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.0 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>2</sub>) ppm; für *syn*-**140**:  $\delta$  = 138.1 (ArC), 132.3 (ArC), 130.6 (ArC), 129.9 (ArC), 60.6 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.0 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 41.1 (br s) ppm.

HRMS LIFDI für [C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 486.3583; gefunden 486.3578.

## 5.2.8 Synthese und Reaktivität des Diboranaphthalins III

### Darstellung von (2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**144**)



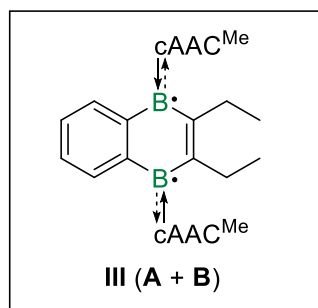
Zu einer Lösung aus 1,4-Dichlor-2,3-diethyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (**143**) (400 mg, 1.60 mmol) in Hexan (10 mL) wurde eine frisch hergestellte Lösung aus cAAC<sup>Me</sup> (959 mg, 3.36 mmol) in Hexan (10 mL) getropft, wobei die sofortige Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur

gerührt, der Feststoff anschließend abfiltriert und mit Benzol (1 × 10 mL) und Hexan (2 × 10 mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen in vacuo wurde **144** als farbloser Feststoff isoliert (1.22 g, 1.48 mmol, 93%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **144** in THF bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. *Anmerkung: Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes wurde dieses mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die meisten Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind durch gehinderte Rotation zusätzlich zu stark verbreitert für eine eindeutige Zuordnung. Lösen des Produktes in verschiedenen polaren Lösungsmitteln führte lediglich zur Zersetzung.*

<sup>11</sup>B-NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz):  $\delta_{\text{iso}}$  = 1.5 ( $C_Q$  = 1.96 MHz,  $\eta_Q$  = 0.776) ppm.

<sup>15</sup>N-NMR (CP/MAS, 9.00 kHz):  $\delta$  = -146.4 ppm.

HRMS LIFDI für [C<sub>52</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>; *m/z*: berechnet 820.5566; gefunden 820.5553.

Darstellung von (2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (**III**)


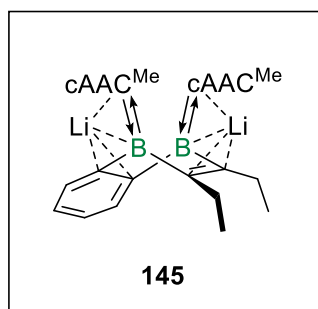
**144** (200 mg, 243  $\mu\text{mol}$ ) und Lithiumsand (3.7 mg, 535  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF (3 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der grün-braune Rückstand mit Benzol ( $3 \times 2$  mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Hexan ( $2 \times 2$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **III** als grünbrauner Feststoff isoliert wurde (123 mg, 164  $\mu\text{mol}$ , 67%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **III** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**ESR** (CW, X-Band, Toluol, 297 K):  $g_{\text{iso}} = 2.004$ .

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 24.8$  (br s) ppm.

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 384$  nm,  $\lambda_2 = 444$  nm,  $\lambda_3 = 934$  nm.

**HRMS LIFDI** für [C<sub>52</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> = [M]<sup>+</sup>;  $m/z$ : berechnet 750.6189; gefunden 750.6176.

 Darstellung von Li<sub>2</sub>[(2,3-Et<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>)(cAAC<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>] (**145**)


**Route A:** **144** (100 mg, 122  $\mu\text{mol}$ ) und Lithiumsand (4.2 mg, 610  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF (4 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 5 h im Ultraschallbad behandelt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der ölige Rückstand mit Pentan ( $3 \times 2$  mL) extrahiert. Langsames Abdampfen der Pentanlösung bei  $-30$  °C führte zur Bildung von orangen Kristallen, welche abfiltriert und *in vacuo* getrocknet wurden, wobei **145** als orangener Feststoff erhalten wurde (68.1 mg, 64.7  $\mu\text{mol}$ , 53%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **145** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**Route B:** **III** (50.0 mg, 66.6  $\mu\text{mol}$ ) und Lithiumsand (1.4 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF (2 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der ölige Rückstand mit Pentan ( $3 \times 2$  mL) extrahiert. Langsames Abdampfen der Lösung bei  $-30$  °C führte zur Bildung von orangen Kristallen, welche abfiltriert und *in vacuo* getrocknet wurden,

wobei **145** als orangener Feststoff erhalten wurde (31.6 mg, 30.0  $\mu\text{mol}$ , 45%). *Anmerkung: Die  $^1\text{H}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR Spektren offenbaren neben der Hauptspezies (94%) das Vorhandensein einer weiteren Spezies der Form  $[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Li}][\text{Li}(\text{thf})_4]$ . Aufgrund des geringen Anteils dieser zweiten Spezies werden im Folgenden außer für das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum lediglich die Resonanzen der Hauptverbindung genannt.*

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.83$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 1H, DBN-*H*), 7.23 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 7.18 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 7.17 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1H, *p*-Ar*H*, überlappend mit  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 7.14 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 1H, *p*-Ar*H*), 6.99 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 6.95 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1H, DBN-*H*), 6.83 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 1H, *m*-Ar*H*), 6.53 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$  Hz, 1H, DBN-*H*), 6.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 1H, DBN-*H*), 4.15 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *iPr-CH*), 3.97 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *iPr-CH*), 3.12 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.70–2.58 (m, 2H, Et- $\text{CH}_2$ ), 2.66 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 1H, *iPr-CH*), 2.28 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.94–1.85 (m, 1H, Et- $\text{CH}_2$ ), 1.84 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.68 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.67 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.55 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.33 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.32 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.30 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ), 0.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 6H, Et- $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.78 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.53 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 6H, Et- $\text{CH}_3$ ), 0.42–0.34 (m, 1H, Et- $\text{CH}_2$ ), 0.26 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 3H, *iPr-CH* $_3$ ) ppm.

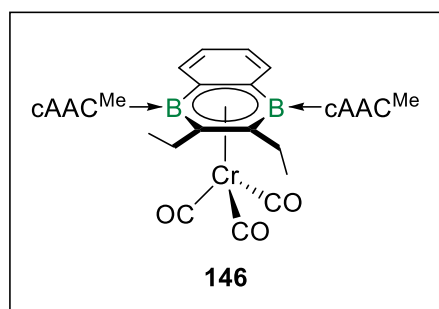
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 159.0$  (DBN- $\text{C}_\text{B}$ ), 158.3 (DBN- $\text{C}_\text{B}$ ), 158.2 (DBN- $\text{C}_\text{B}$ ), 150.2 (DBN- $\text{C}_\text{B}$ ), 149.0 (*i*-ArC), 148.5 (*o*-ArC), 147.0 (*o*-ArC), 146.9 (*i*-ArC), 145.4 (*o*-ArC), 145.2 (*o*-ArC), 136.6 (DBN-C), 131.6 (DBN-C), 127.0 (*m*-ArC), 126.5 (*m*-ArC), 126.3 (*p*-ArC), 126.1 3 (*p*-ArC), 125.1 (DBN-C), 124.6 (*m*-ArC), 124.3 (*m*-ArC), 123.3 (DBN-C), 63.4 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 63.2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 60.4 ( $\text{CH}_2$ ), 59.8 ( $\text{CH}_2$ ), 43.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.8 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.7 (*iPr-CH*), 28.7 (*iPr-CH*), 28.5 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.3 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.4 (*iPr-CH*), 27.0 (*iPr-CH*), 26.9 (Et- $\text{CH}_2$ ), 25.7 (*iPr-CH* $_3$ ), 25.6 (*iPr-CH* $_3$ ), 24.8 (*iPr-CH* $_3$ ), 24.6 (*iPr-CH* $_3$ ), 24.6 ( $2 \times$  *iPr-CH* $_3$ ), 24.5 (*iPr-CH* $_3$ ), 24.0 (*iPr-CH* $_3$ ), 23.6 (Et- $\text{CH}_2$ ), 15.8 (Et- $\text{CH}_3$ ), 15.8 (Et- $\text{CH}_3$ ), 15.0 15.8 (Et- $\text{CH}_3$ ) ppm. *Anmerkung: Die  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Resonanzen konnten nicht beobachtet werden.*

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.0$  (br s) ppm.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) für  $\text{Li}_2[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2]$ :  $\delta = 0.43$  (s),  $0.27$  (s) ppm; für  $[(2,3\text{-Et}_2\text{-C}_8\text{H}_6\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Li}][\text{Li}(\text{thf})_4]$ :  $\delta = 0.18$  (br s),  $-5.85$  (br s) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und schnellen Zersetzung der Verbindung in stark verdünnten Lösungen konnten keine weiterführenden Analysemethoden wie UV/Vis-Spektroskopie oder HRMS durchgeführt werden.

### Darstellung von $[(\eta^6\text{-DBN})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**146**)



Zu einer Mischung aus **III** (50.0 mg,  $66.6 \mu\text{mol}$ ) und  $[(\text{MeCN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (17.3 mg,  $66.6 \mu\text{mol}$ ) wurde THF (2 mL) gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkle braungrüne Lösung bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der zurückbleibende Feststoff

mit Hexan ( $3 \times 2$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **146** als graugrüner Feststoff isoliert wurde ( $40.2$  mg,  $45.3 \mu\text{mol}$ , 68%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **146** in THF bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 7.23$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, *p*-ArH),  $7.09\text{--}7.04$  (m, 2H, DBN-H),  $7.01$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H, *m*-ArH),  $6.95$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 2H, *m*-ArH),  $6.26\text{--}6.21$  (m, 2H, DBN-H),  $2.78$  (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 2H, *iPr-CH*),  $2.78$  (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 2H, *iPr-CH*),  $2.42$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.39\text{--}2.30$  (m, 2H, Et- $\text{CH}_2$ ),  $2.33$  (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.28$  (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.27$  (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.23\text{--}2.14$  (m, 2H, Et- $\text{CH}_2$ ),  $1.49$  (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.36$  (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1.23$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 6H, Et- $\text{CH}_3$ ),  $1.19$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 6H, *iPr-CH* $_3$ ),  $1.13$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 6H, *iPr-CH* $_3$ ),  $0.58$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 6H, *iPr-CH* $_3$ ),  $0.20$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz, 6H, *iPr-CH* $_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 241.8$  (CO),  $237.3$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ , identifiziert durch HMBC),  $147.5$  (*o*-ArC),  $146.9$  (*o*-ArC),  $137.7$  (DBN-C),  $134.7$  (*i*-ArC),  $129.9$  (*p*-ArC),  $126.9$  (*m*-ArC),  $126.7$  (*m*-ArC),  $120.0$  (DBN-C),  $117.8$  (DBN- $\text{C}_B$ , identifiziert durch HMBC),  $110.9$  (DBN- $\text{C}_B$ , identifiziert durch HMBC),  $82.4$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $58.9$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $52.2$  ( $\text{CH}_2$ ),  $32.5$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $31.8$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $31.3$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $31.1$  (Et- $\text{CH}_2$ ),  $30.7$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $29.8$  (*iPr-CH*),  $29.6$  (*iPr-CH*),  $28.2$  (*iPr-CH* $_3$ ),  $27.7$  (*iPr-CH* $_3$ ),  $26.4$  (*iPr-CH* $_3$ ),  $26.2$  (*iPr-CH* $_3$ ),  $20.1$  (Et- $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta = 15.2$  (br s) ppm.

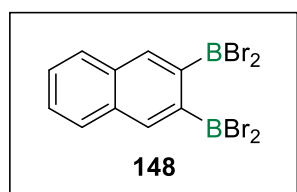
**FT-IR** (Festkörper):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1875, 1772 \text{ cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 364 \text{ nm}$  (Schulter),  $\lambda_3 = 558 \text{ nm}$ .

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{55}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_3]^+ = [\text{M}]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 886.5442; gefunden 886.5428.

## 5.2.9 Synthese und Reaktivität des Diborapentacens IV

### Darstellung von 2,3-Bis(dibromboryl)naphthalin (**148**)



Eine Lösung aus 2,3-Bis(trimethylsilyl)naphthalin (**147**) (3.07 g, 11.3 mmol) in Hexan (25 mL) wurde bei 0 °C in einem Dickwandkolben tropfenweise mit  $\text{BBr}_3$  (4.07 mL, 42.9 mmol, 3.80 Äq.) versetzt und die Reaktionsmischung anschließend auf Raumtemperatur gebracht.

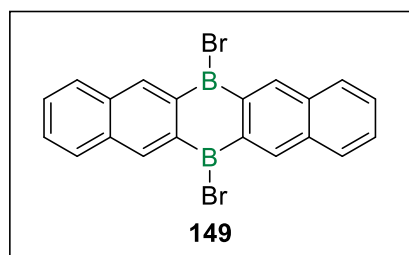
Das Gemisch wurde anschließend in flüssigem Stickstoff (−193 °C) eingefroren, das Reaktionsgefäß evakuiert und daraufhin verschlossen aufgetaut. Danach wurde die Reaktionsmischung für 3 d bei 120 °C gerührt, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Toluol ( $3 \times 15 \text{ mL}$ ) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Zugabe von Hexan (5 mL) führte zum Ausfallen eines hellbraunen Feststoffes. Dieser wurde abfiltriert und *in vacuo* getrocknet, wobei **148** als gelblicher bis bräunlicher Feststoff isoliert wurde (2.70 mg, 874  $\mu\text{mol}$ , 77%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **148** in Hexan bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.05$  (s, 2H, 1,4-NaphH), 7.32–7.28 (m, 2H, 5,8-NaphH), 7.14–7.10 (m, 2H, 6,7-NaphH) ppm.

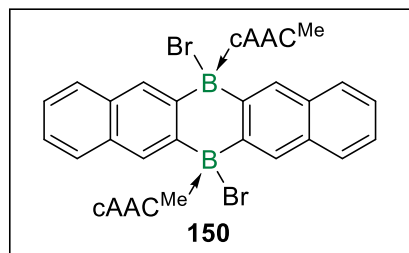
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.1$  (2,3-NaphC<sub>B</sub>), 136.4 (1,4-NaphCH), 133.6 (9,10-NaphC), 129.6 (5,8-NaphCH), 129.4 (6,7-NaphCH) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 57.5$  (s) ppm.

**HRMS LIFDI** für  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{B}_2\text{Br}_3]^+ = [\text{M} - \text{Br}]^+$ ;  $m/z$ : 386.8180; gefunden: 386.8174.

Alternative Darstellung von 6,13-Dibrom-6,13-dihydro-6,13-diborapentacen (**149**)

In einem Dickwandkolben wurden 2,3-Bis(dibromboryl)-naphthalin (200 mg, 395  $\mu\text{mol}$ ) und 2,3-Bis(trimethylsilyl)-naphthalin (147 mg, 395  $\mu\text{mol}$ ) in Hexan (4 mL) gelöst und für 16 h bei 120 °C gerührt, was zum Ausfallen eines gelben Feststoffes führte. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan ( $4 \times 4$  mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet, wobei **149** als hellgelber Feststoff erhalten wurde (82 mg, 189  $\mu\text{mol}$ , 48%). Die analytischen Daten der Verbindung sind in Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[255]</sup>

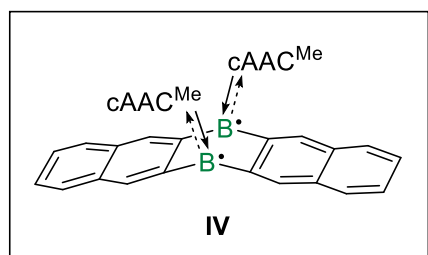
Darstellung von  $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{B}_2)(\text{cAAC}^{\text{Me}})_2\text{Br}_2$  (**150**)

Zu einer Suspension aus **149** (100 mg, 231  $\mu\text{mol}$ ) in einer Hexan/Benzol-Mischung (10 mL/5 mL) wurde eine frisch hergestellte Lösung aus  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$  (139 mg, 485  $\mu\text{mol}$ ) in Hexan (5 mL) getropft, wobei die sofortige Bildung eines beigen Feststoffes beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff anschließend abfiltriert und mit Benzol ( $1 \times 10$  mL) und Hexan ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **150** als farbloser Feststoff isoliert (209 mg, 208  $\mu\text{mol}$ , 90%). *Anmerkung: Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes wurde dieses mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die meisten Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind durch gehinderte Rotation zusätzlich zu stark verbreitert für eine eindeutige Zuordnung. Lösen des Produktes in verschiedenen polaren Lösungsmitteln führte lediglich zur Zersetzung.*

$^{11}\text{B}$ -NMR (RSHE/MAS, 14.8 kHz):  $\delta_{\text{iso}} = 0.3$  ( $C_{\text{Q}} = 2.09$  MHz,  $\eta_{\text{Q}} = 0.598$ ) ppm.

$^{15}\text{N}$ -NMR (CP/MAS, 9.00 kHz):  $\delta = -146.4$  ppm.

**Elementaranalyse** für  $[\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2]$ : berechnet C 71.73, H 7.42, N 2.79%; gefunden C 71.59, H 7.26, N 2.64%.

Darstellung von  $(C_{20}H_{12}B_2)(cAAC^{Me})_2$  (**IV**)

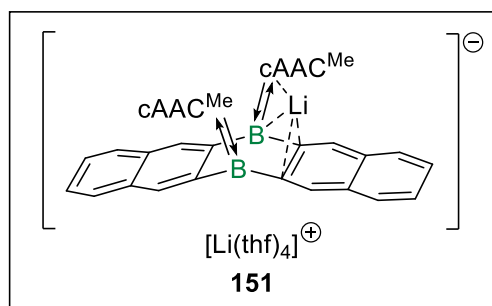
**150** (40.0 mg, 39.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{KC}_8$  (11.8 mg, 87.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF (2 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine dunkle rotbraune Suspension bildete. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der

braune Rückstand mit Benzol ( $3 \times 4$  mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan ( $2 \times 2$  mL) gewaschen und erneut *in vacuo* getrocknet, wobei **IV** als dunkelbrauner Feststoff erhalten wurde (32.0 mg, 37.9  $\mu\text{mol}$ , 95%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **IV** in Benzol bei Raumtemperatur konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**ESR** (CW, X-Band, Toluol, 297 K):  $g_{\text{iso}} = 2.0038$ .

**UV/Vis** (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 338$  nm (Schulter),  $\lambda_2 = 391$  nm,  $\lambda_3 = 416$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 520$  nm (Schulter).

**HRMS LIFDI** für  $[C_{60}H_{74}B_2N_2]^+ = [M]^+$ ;  $m/z$ : berechnet 844.6033; gefunden 844.6024.

Darstellung von  $[(C_{20}H_{12}B_2)(cAAC^{Me})_2Li][Li(thf)_4]$  (**151**)

**IV** (160 mg, 189  $\mu\text{mol}$ ) und Lithiumsand (13.1 mg, 1.89 mmol) wurden in THF (2 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung für 2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung bildete. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der

Rückstand mit Pentan gewaschen ( $3 \times 1$  mL). Nach abschließendem Trocknen *in vacuo* wurde **151** als schwarzer Feststoff isoliert (132 mg, 115  $\mu\text{mol}$ , 61%). Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **151** in THF bei  $-30$  °C konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (400.1 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.67$  (s, 2H, DBP-ArH), 7.17 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz, 2H, DBP-ArH), 7.16 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 2H, *m*-ArH), 7.05 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, *p*-ArH), 6.77–6.70 (m, 6H, DBP-ArH), 6.68 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 2H, *m*-ArH), 5.89 (s, 2H, DBP-ArH), 4.26 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H, *iPr-CH*), 3.21 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 2H,

## EXPERIMENTELLER TEIL

---

*iPr-CH*), 2.13 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.81 (d,  $^2J_{\text{H-H}} = 12.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *iPr-CH*<sub>3</sub>, *überlappend mit THF-d*<sub>8</sub>), 1.47 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.99 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *iPr-CH*<sub>3</sub>), 0.84 (s, 6H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), -0.34 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz, 6H, *iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 158.7$  (DBP-ArC<sub>B</sub>, *identifiziert durch HMBC*), 157.0 (DBP-ArC<sub>B</sub>, *identifiziert durch HMBC*), 152.1 (*i*-ArC), 148.8 (*o*-ArC), 148.7 (*o*-ArC), 132.3 (DBP-ArC<sub>q</sub>), 131.7 (DBP-ArC), 131.6 (DBP-ArC<sub>q</sub>), 128.9 (DBP-ArC), 128.7 (DBP-ArC), 126.3 (DBP-ArC), 124.7 (*m*-ArC), 124.4 (*p*-ArC), 124.2 (*m*-ArC), 121.3 (DBP-ArC), 120.8 (DBP-ArC), 62.2 ( $\text{CH}_2$ ), 61.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 44.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 37.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.1 (*iPr-CH*), 28.1 (*iPr-CH*), 26.3 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 25.6 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 24.5 (*iPr-CH*<sub>3</sub>), 23.4 (*iPr-CH*<sub>3</sub>) ppm. *Anmerkung: Die C<sub>Carben</sub>-Resonanzen konnten nicht beobachtet werden.*

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (155.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 0.85$  (s), -1.14 (s) ppm.

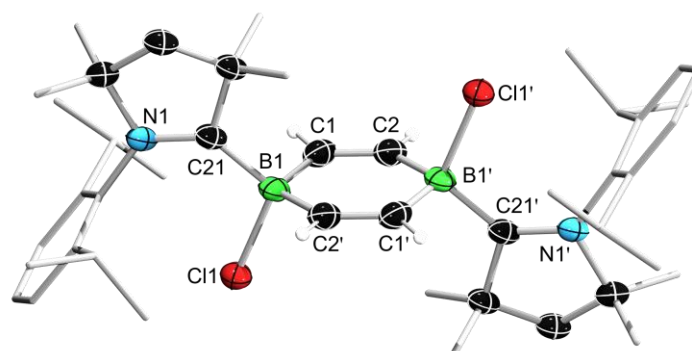
$^{11}\text{B}$ -NMR (128.5 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 25.0$  (br s) ppm.

**HRMS ESI**<sub>neg</sub> für  $[\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{N}_2\text{Li}_2\text{F}]^- = [\text{M}+\text{F}]^-$ ; *m/z*: berechnet 877.6348; gefunden 877.6377. *Anmerkung: Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und schnellen Zersetzung der Verbindung in stark verdünnten Lösungen konnten keine weiterführenden Analysemethoden wie UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt werden.*

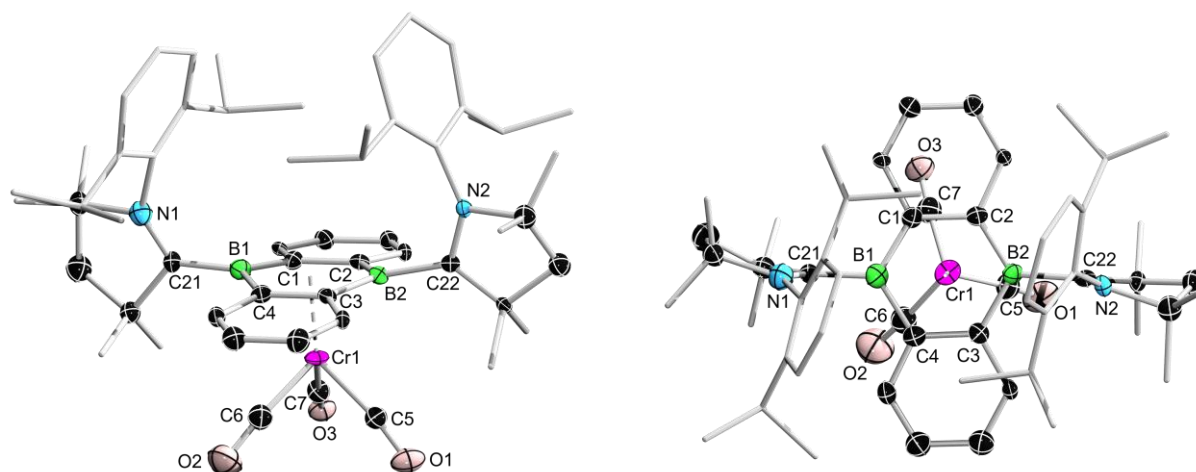


## VI Anhang

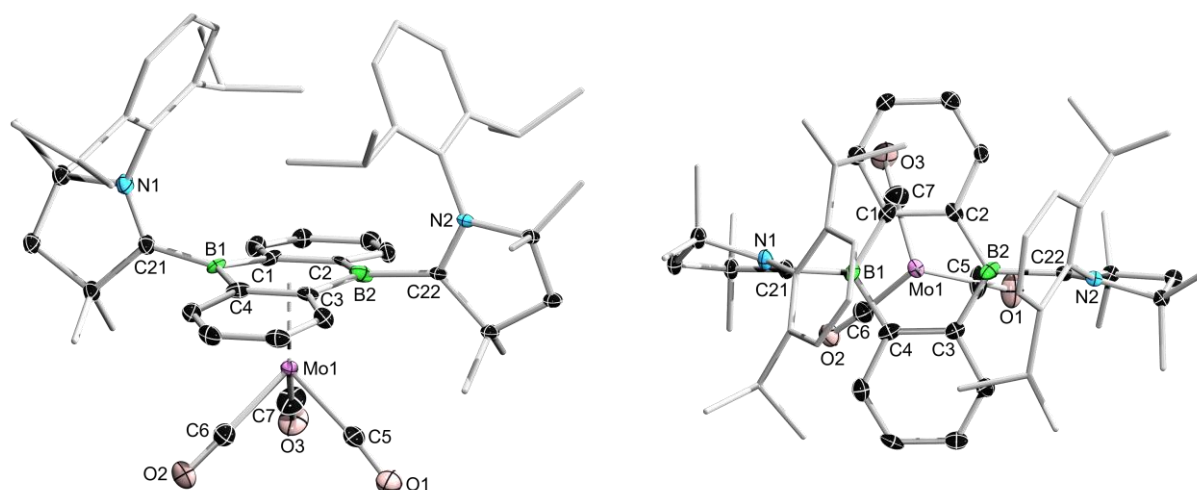
### 6.1 Abbildungen weiterer Kristallstrukturen



**Abbildung 73.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **96**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome bis auf Alken-H nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C21 1.316(4), C21–B1 1.653(4), B1–C1 1.598(4), C1–C2 1.344(4), C2–B1' 1.607(5), B1–C11 1.967(3), B1–C1–C2–B1' 7.0(5).

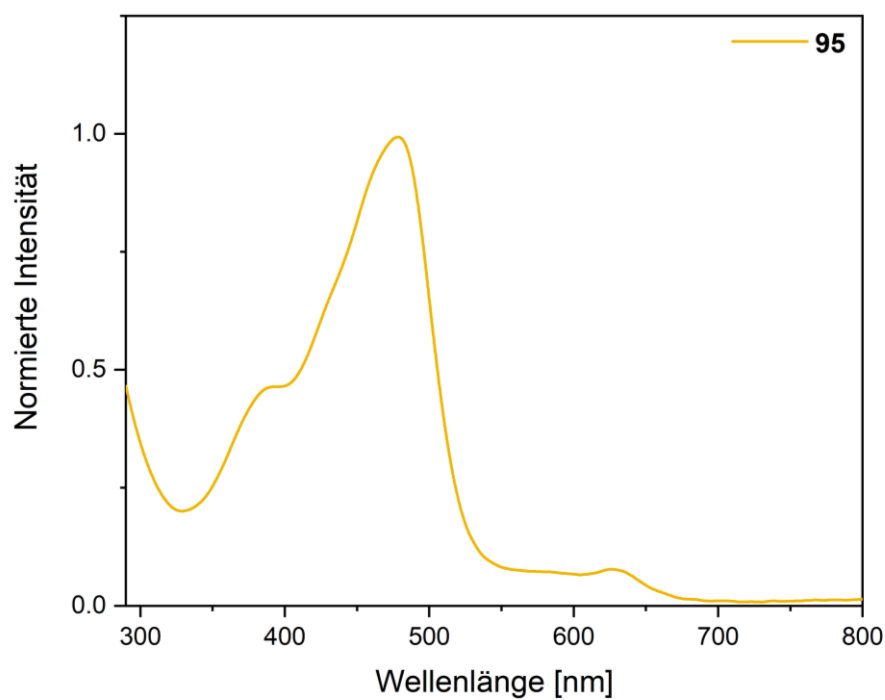


**Abbildung 74.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **134-Cr** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund von Fehlordnungen des gesamten Moleküls und mangelnder Qualität der Daten können keine Bindungsparameter diskutiert werden.

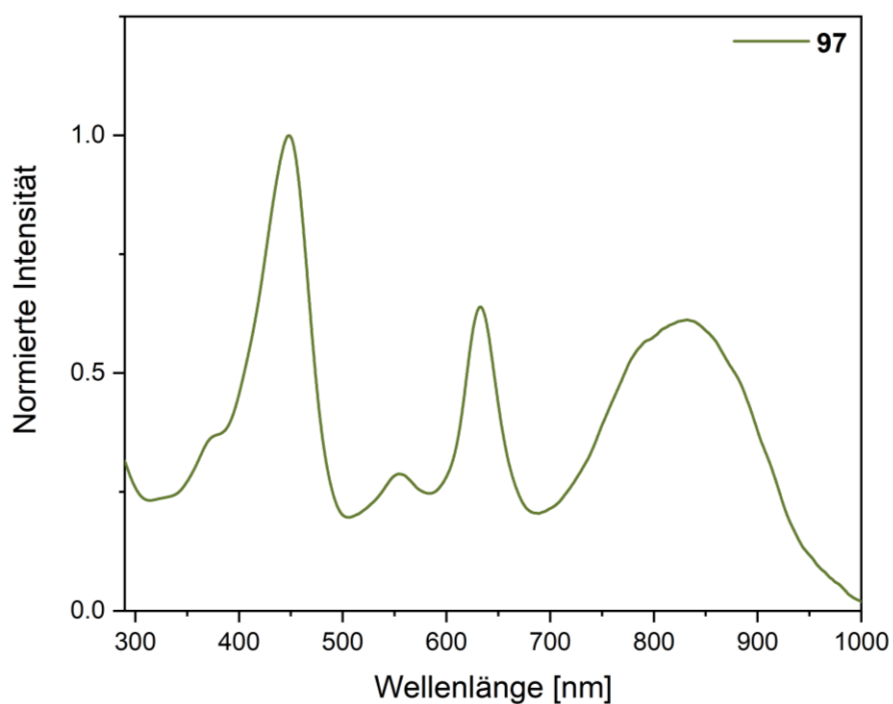


**Abbildung 75.** Kristallographisch ermittelte Festkörperstruktur von **134-Mo** in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandenperipherie und alle Wasserstoffatome nicht dargestellt. Aufgrund von Fehlordnungen des gesamten Moleküls und mangelnder Qualität der Daten können keine Bindungsparameter diskutiert werden.

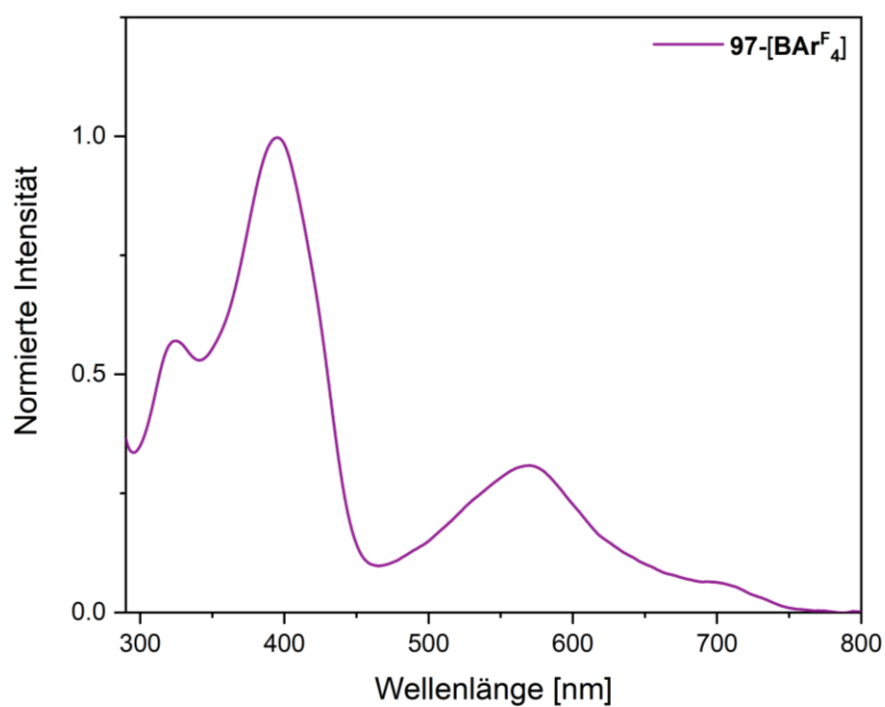
## 6.2 Abbildungen weiterer UV/Vis-Absorptionsspektren



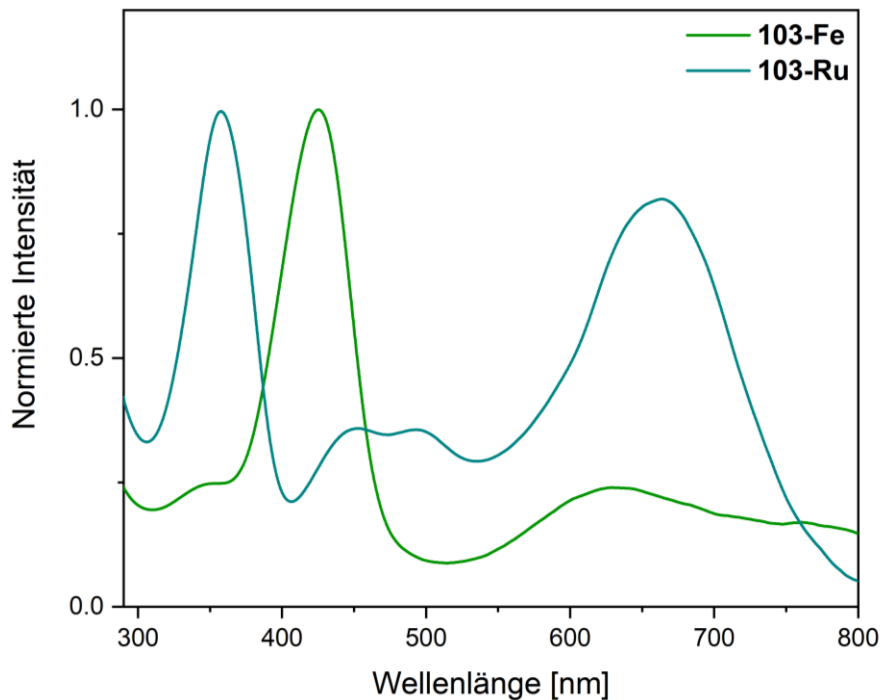
**Abbildung 76.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **95** (braungelb) in THF bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 478$  nm,  $\lambda_2 = 390$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 624$  nm.



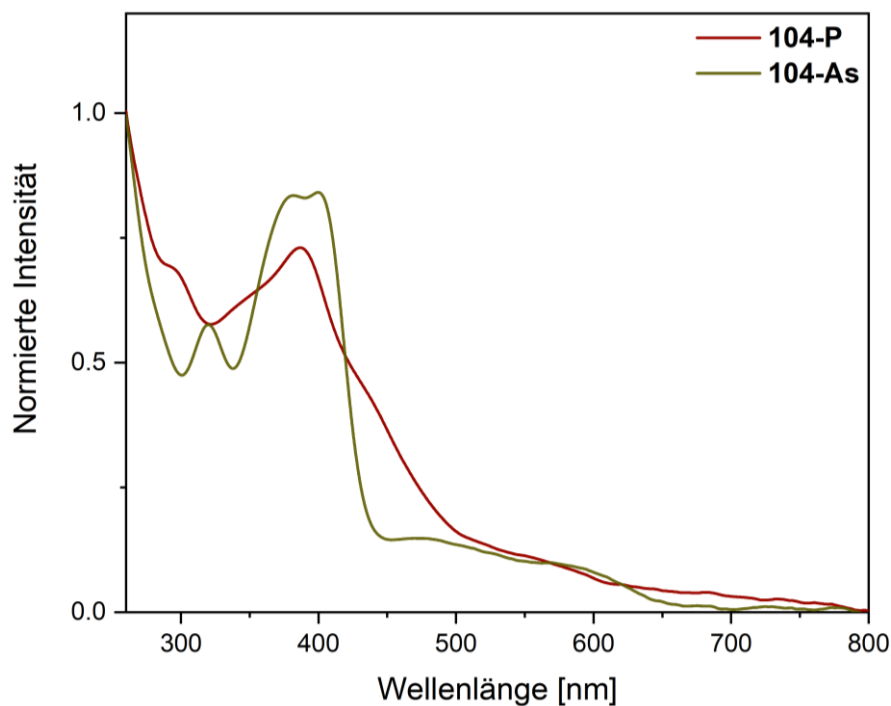
**Abbildung 77.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **97** (dunkelgrün) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 449$  nm,  $\lambda_2 = 633$  nm,  $\lambda_3 = 837$  nm,  $\lambda_4 = 375$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 556$  nm.



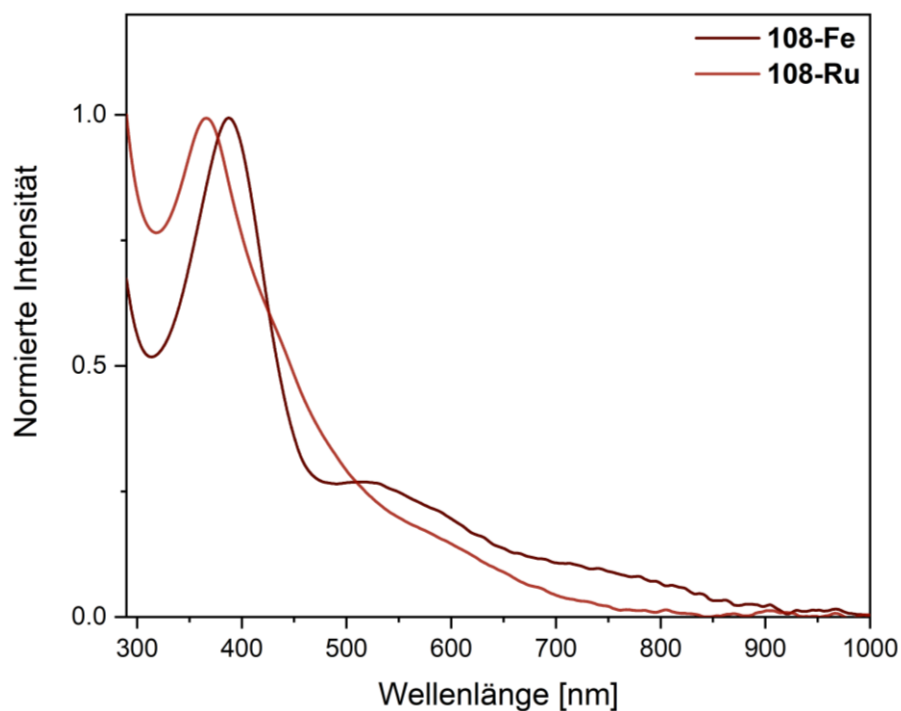
**Abbildung 78.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **97-[BArF<sub>4</sub>]** (violett) in DCM bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 396$  nm,  $\lambda_2 = 324$  nm,  $\lambda_3 = 570$  nm,  $\lambda_4 = 702$  nm (Schulter).



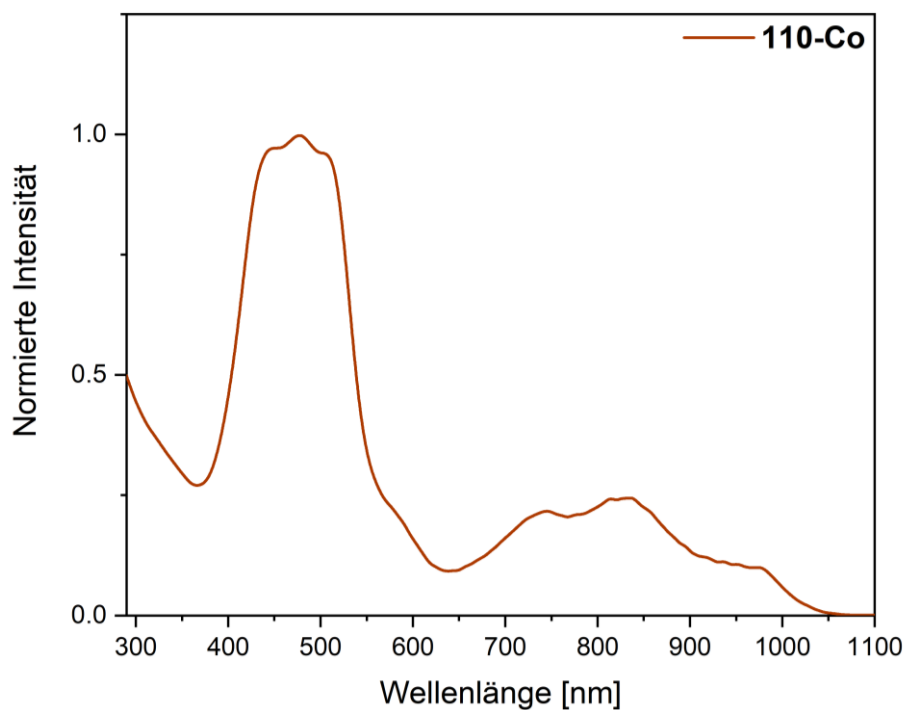
**Abbildung 79.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **103-Fe** (grün) und **103-Ru** (petrolblau) in Benzol bei Raumtemperatur. **103-Fe:**  $\lambda_{\max} = 425$  nm,  $\lambda_2 = 348$  nm,  $\lambda_3 = 629$  nm; **103-Ru:**  $\lambda_{\max} = 358$  nm,  $\lambda_2 = 664$  nm,  $\lambda_3 = 453$  nm,  $\lambda_4 = 494$  nm.



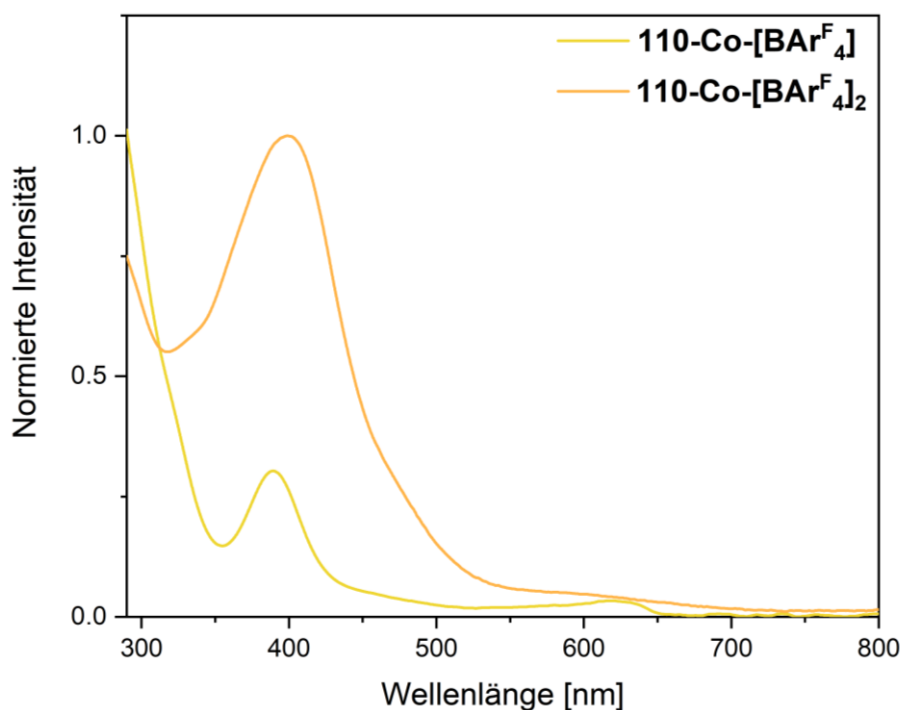
**Abbildung 80.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **104-P** (rotbraun) und **104-As** (grünbraun) in Benzol bei Raumtemperatur. **104-P**:  $\lambda_{\max} = 387$  nm,  $\lambda_2 = 299$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 347$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 435$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 552$  nm (Schulter); **104-As**:  $\lambda_{\max} = 400$  nm,  $\lambda_2 = 382$  nm,  $\lambda_3 = 322$  nm,  $\lambda_4 = 470$  nm,  $\lambda_5 = 570$  nm (Schulter).



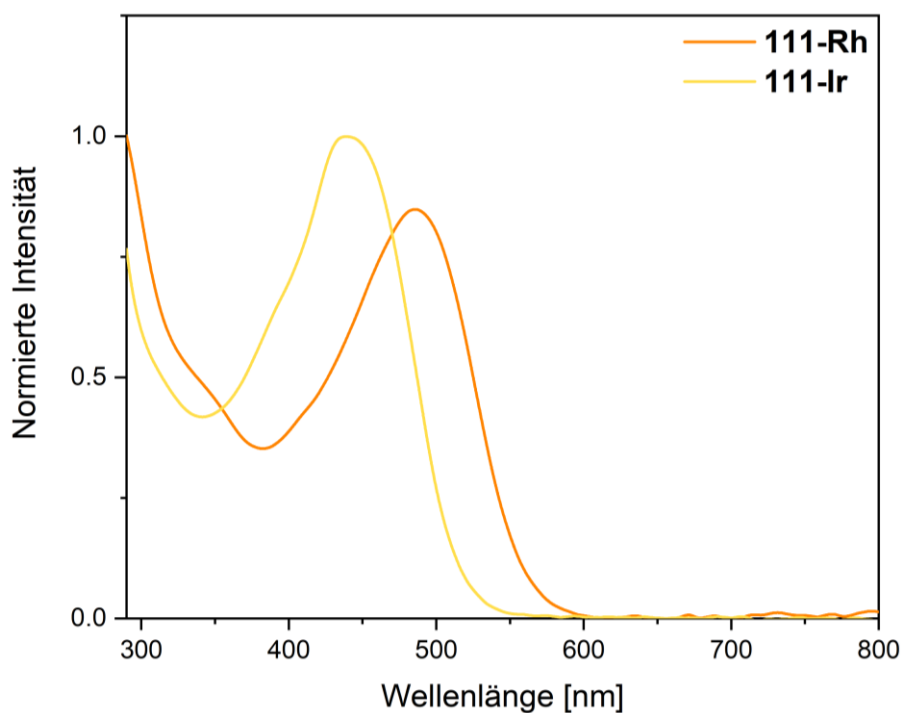
**Abbildung 81.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **108-Fe** (dunkelbraun) und **108-Ru** (hellbraun) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur. **108-Fe**:  $\lambda_{\max} = 388$  nm,  $\lambda_2 = 519$  nm (Schulter); **108-Ru**:  $\lambda_{\max} = 367$  nm,  $\lambda_2 = 588$  nm (Schulter).



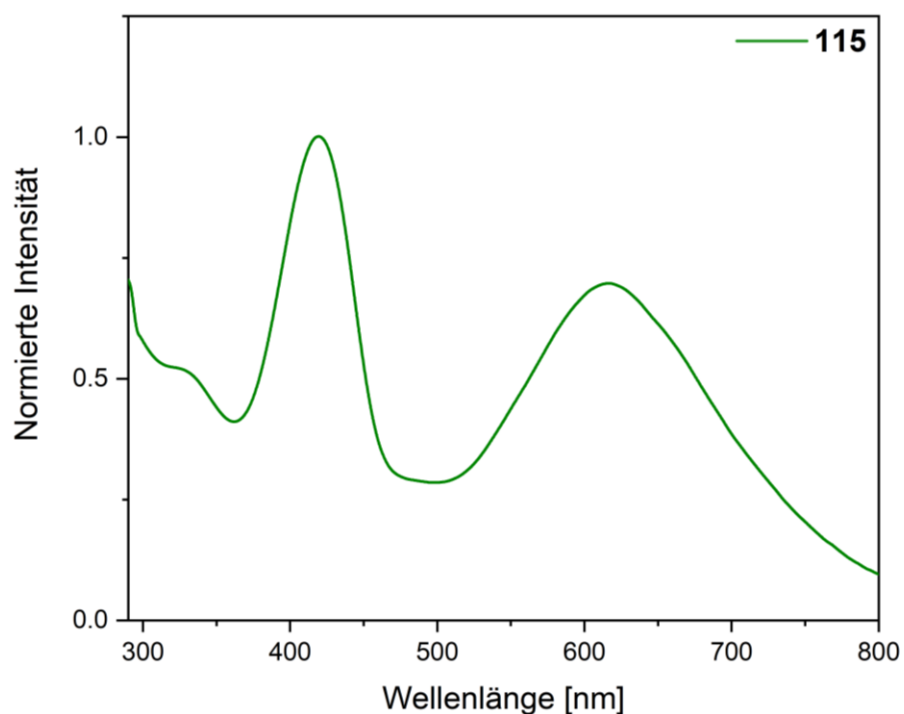
**Abbildung 82.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **110-Co** (dunkelbraun) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 477$  nm,  $\lambda_2 = 447$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 505$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 835$  nm,  $\lambda_5 = 749$  nm,  $\lambda_6 = 583$  nm (Schulter),  $\lambda_7 = 978$  nm (Schulter).



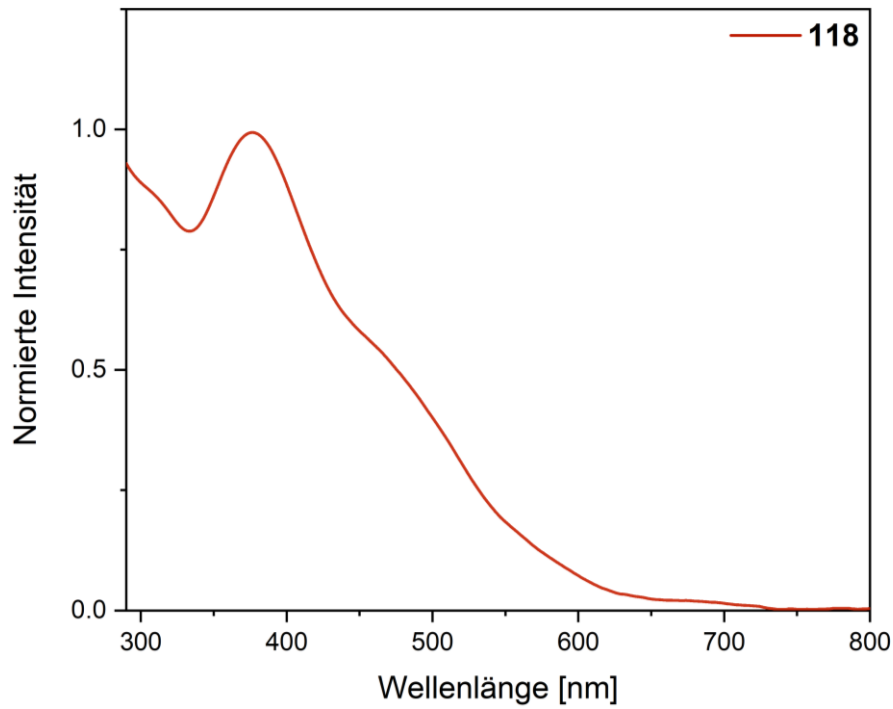
**Abbildung 83.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **110-Co-[BArF<sub>4</sub>]** (grüngelb) und **110-Co-[BArF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>** (gelborange) in DCM bei Raumtemperatur. **110-Co-[BArF<sub>4</sub>]**:  $\lambda_{\max} = 399$  nm; **110-Co-[BArF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>**:  $\lambda_{\max} = 389$  nm,  $\lambda_2 = 624$  nm.



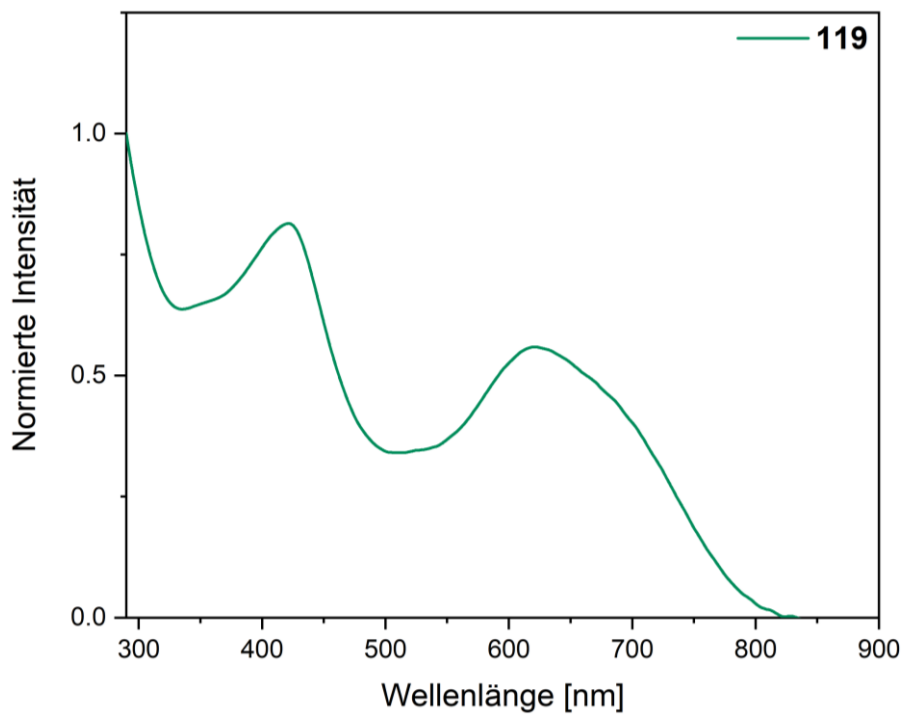
**Abbildung 84.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **111-Rh** (orange) und **111-Ir** (gelb) in DCM bei Raumtemperatur. **111-Rh**:  $\lambda_{\max} = 484$  nm,  $\lambda_2 = 346$  nm (Schulter); **111-Ir**:  $\lambda_{\max} = 441$  nm.



**Abbildung 85.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **115** (dunkelgrün) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 418$  nm,  $\lambda_2 = 615$  nm,  $\lambda_3 = 327$  nm (Schulter).

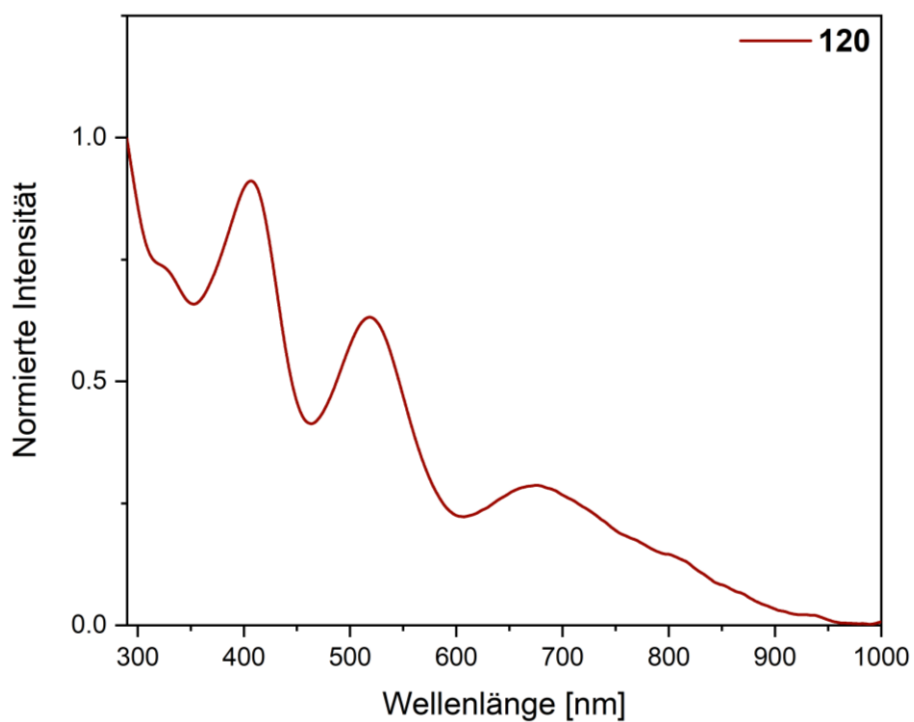


**Abbildung 86.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **118** (dunkelrot) in DCM bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 377$  nm,  $\lambda_2 = 312$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 478$  nm (Schulter).

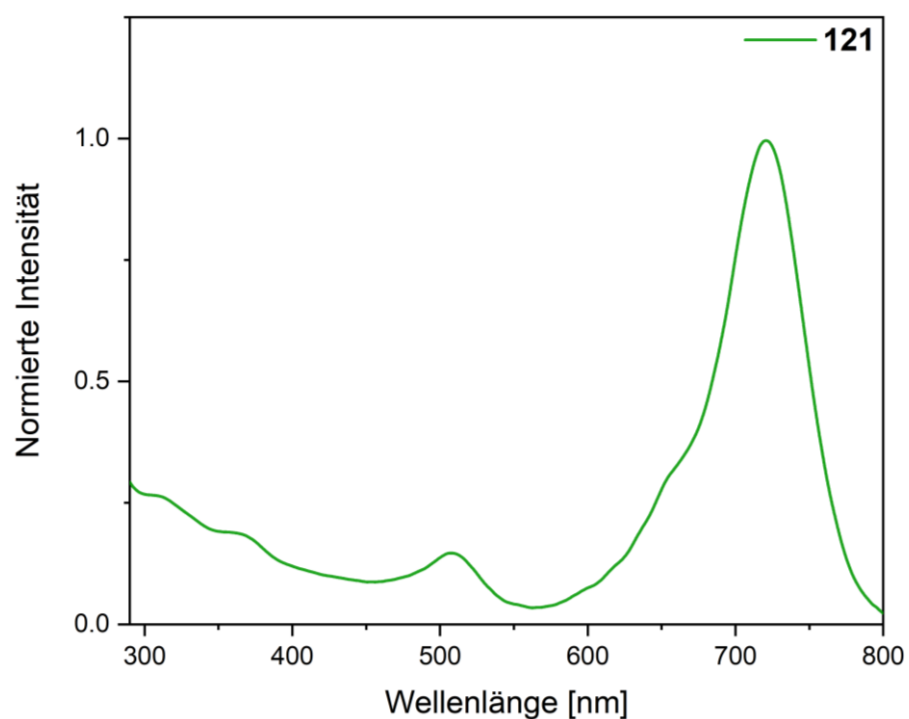


**Abbildung 87.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **119** (türkisgrün) in DCM bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 424$  nm,  $\lambda_2 = 623$  nm.

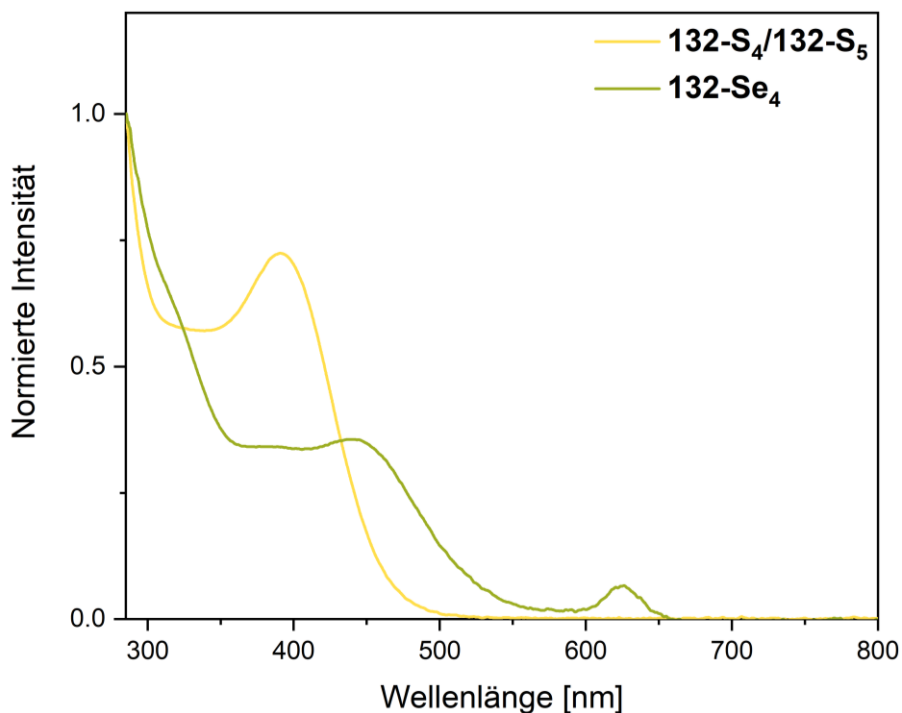




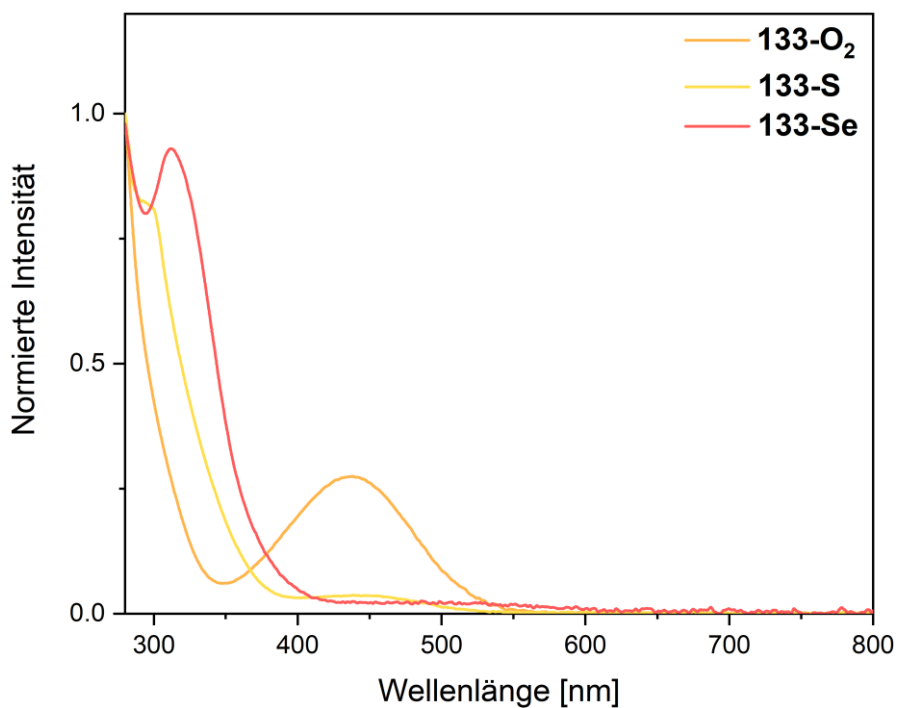
**Abbildung 88.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **120** (braunrot) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 408$  nm,  $\lambda_2 = 327$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 519$  nm,  $\lambda_4 = 676$  nm,  $\lambda_5 = 813$  nm (Schulter).



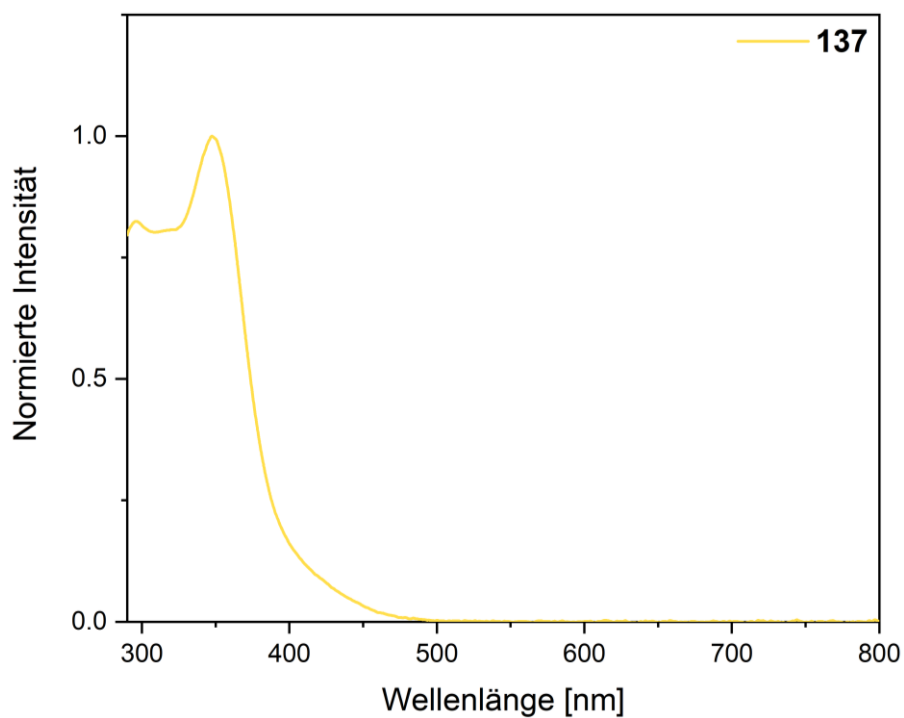
**Abbildung 89.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **121** (dunkelgrün) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 719$  nm,  $\lambda_2 = 660$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 312$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 364$  nm (Schulter),  $\lambda_5 = 507$  nm.



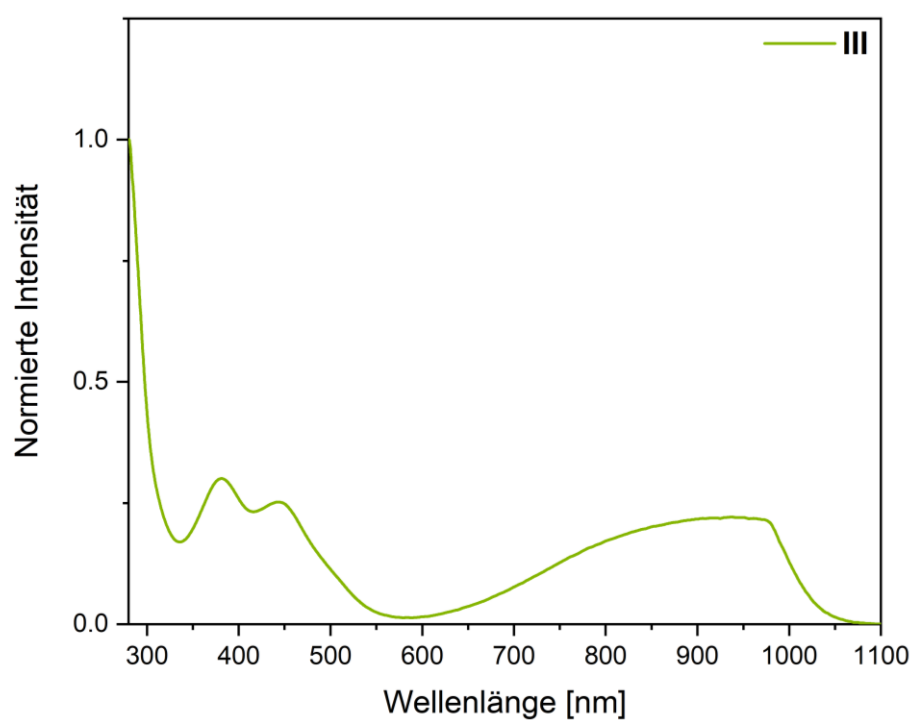
**Abbildung 90.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>** (gelb) und **132-Se<sub>4</sub>** (grün) in 1,2-Difluorbenzol bei Raumtemperatur. **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>**:  $\lambda_{\max} = 391$  nm; **132-Se<sub>4</sub>**:  $\lambda_{\max} = 322$  nm (Schulter),  $\lambda_2 = 442$  nm,  $\lambda_3 = 388$  nm,  $\lambda_4 = 626$  nm.



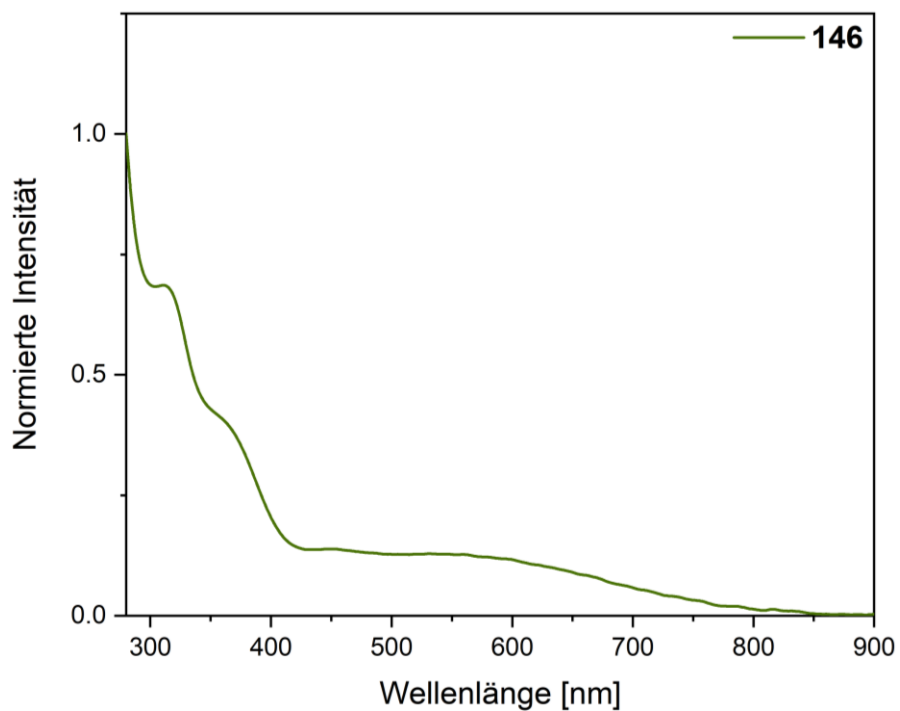
**Abbildung 91.** UV/Vis-Absorptionsspektren von **133-O<sub>2</sub>** (orange), **133-S** (gelb) und **133-Se** (rot) in Benzol bei Raumtemperatur. **133-O<sub>2</sub>**:  $\lambda_{\max} = 428$  nm; **133-S**:  $\lambda_{\max} = 300$  nm (Schulter),  $\lambda_2 = 442$  nm; **133-Se**:  $\lambda_{\max} = 312$  nm,  $\lambda_2 = 502$  nm.



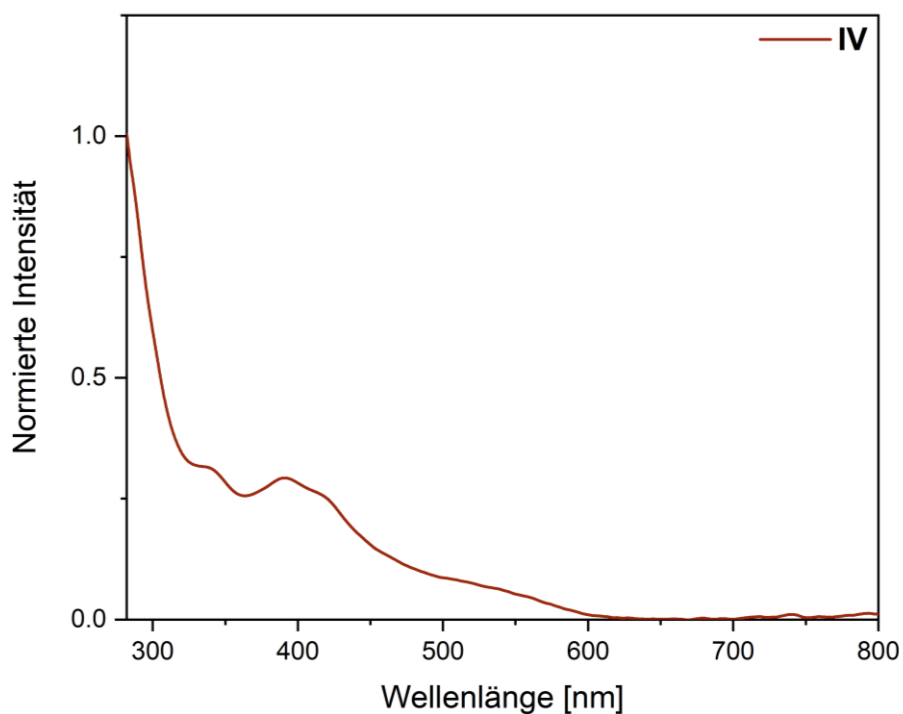
**Abbildung 92.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **137** (hellgelb) in THF bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 348$  nm,  $\lambda_2 = 296$  nm.



**Abbildung 93.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **III** (grün) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 384$  nm,  $\lambda_2 = 444$  nm,  $\lambda_3 = 934$  nm.



**Abbildung 94.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **146** (graugrün) in THF bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 310$  nm,  $\lambda_2 = 364$  nm (Schulter),  $\lambda_3 = 558$  nm.



**Abbildung 95.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **IV** (rotbraun) in Benzol bei Raumtemperatur.  $\lambda_{\max} = 338$  nm (Schulter),  $\lambda_2 = 391$  nm,  $\lambda_3 = 416$  nm (Schulter),  $\lambda_4 = 520$  nm (Schulter).

### 6.3 Abbildungen von FT/IR-Absorptionsspektren

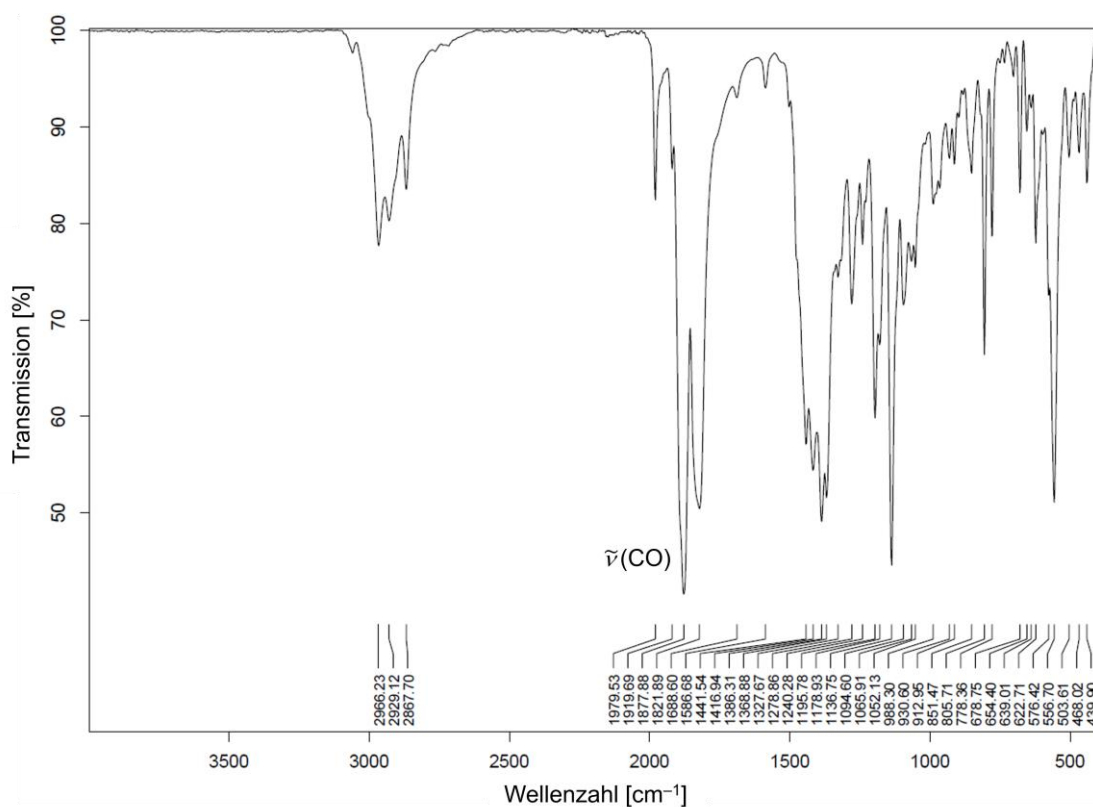


Abbildung 96. FT/IR-Spektrum von **103-Fe** im Festkörper.

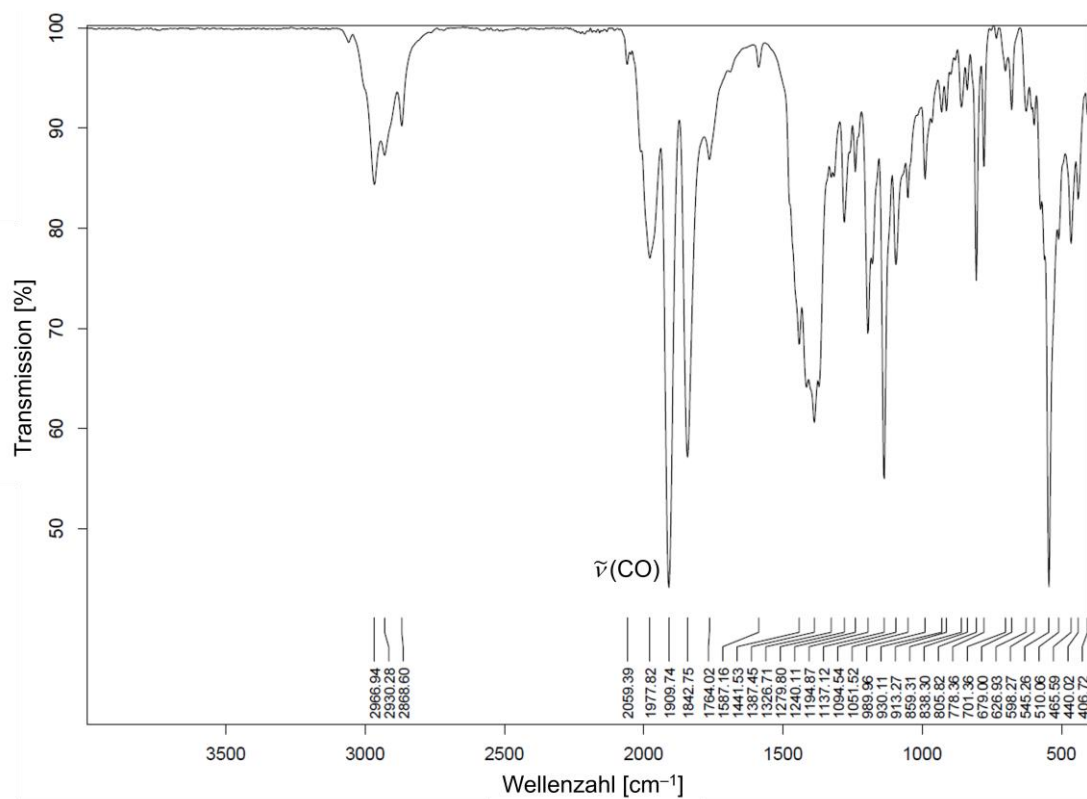


Abbildung 97. FT/IR-Spektrum von **103-Ru** im Festkörper.

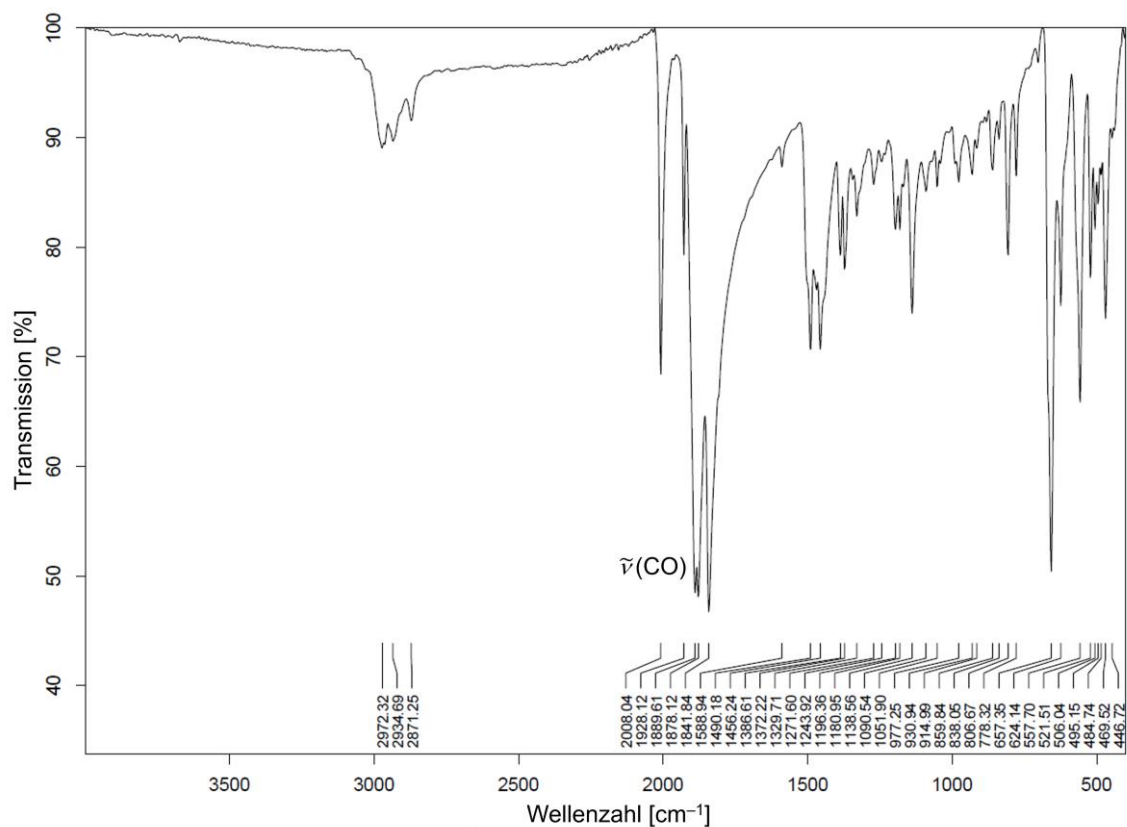


Abbildung 98. FT/IR-Spektrum von **108-Fe** im Festkörper.

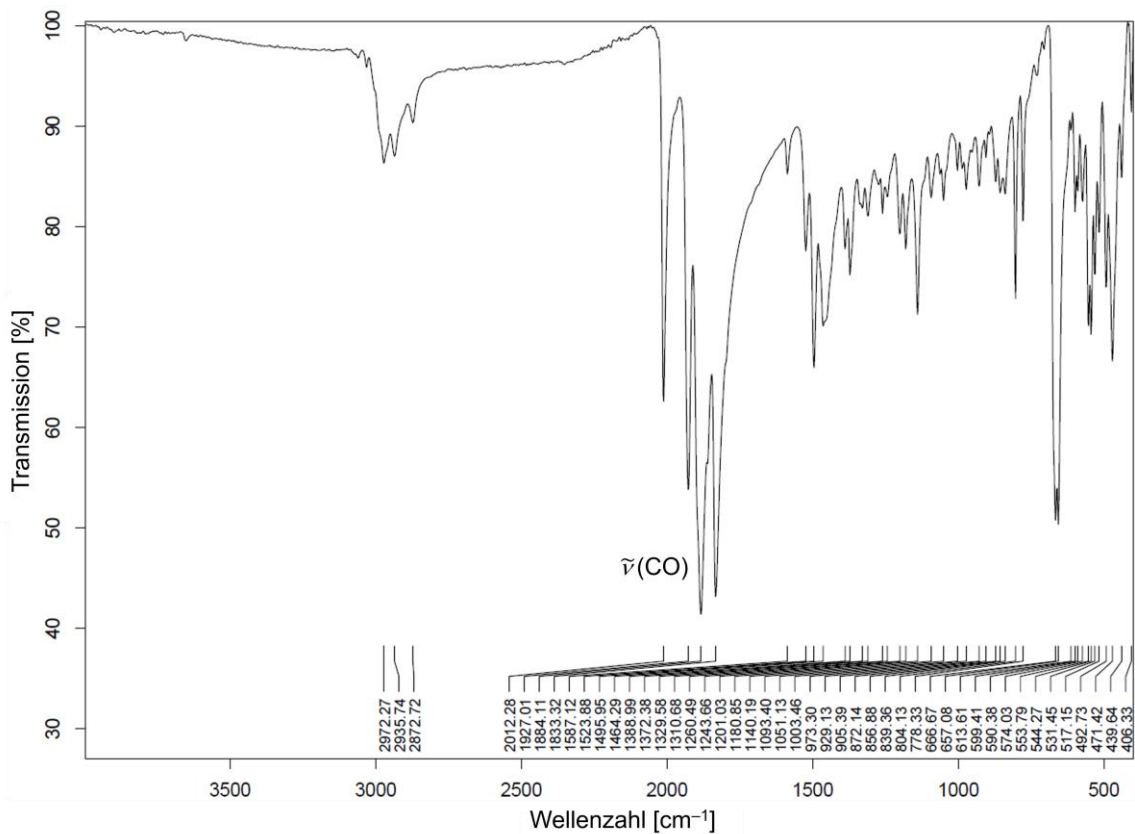


Abbildung 99. FT/IR-Spektrum von **108-Ru** im Festkörper.

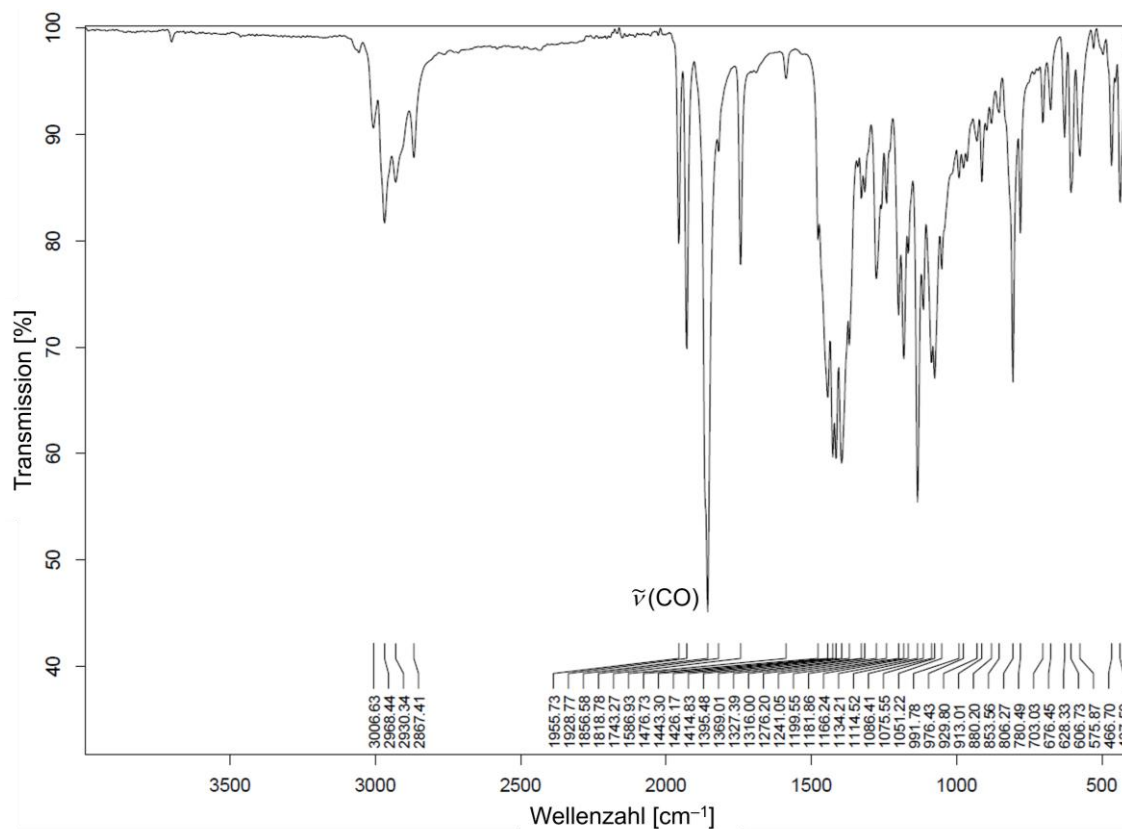


Abbildung 100. FT/IR-Spektrum von 115 im Festkörper.

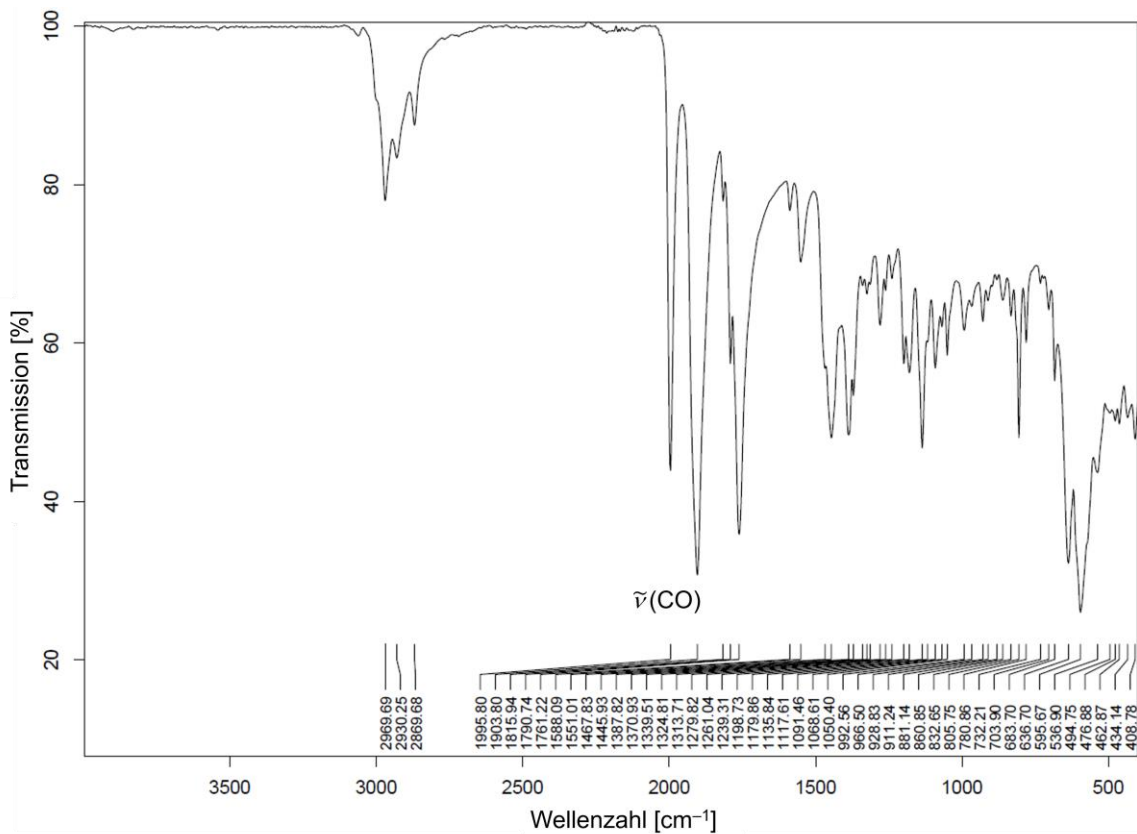


Abbildung 101. FT/IR-Spektrum von 117-Ni im Festkörper.

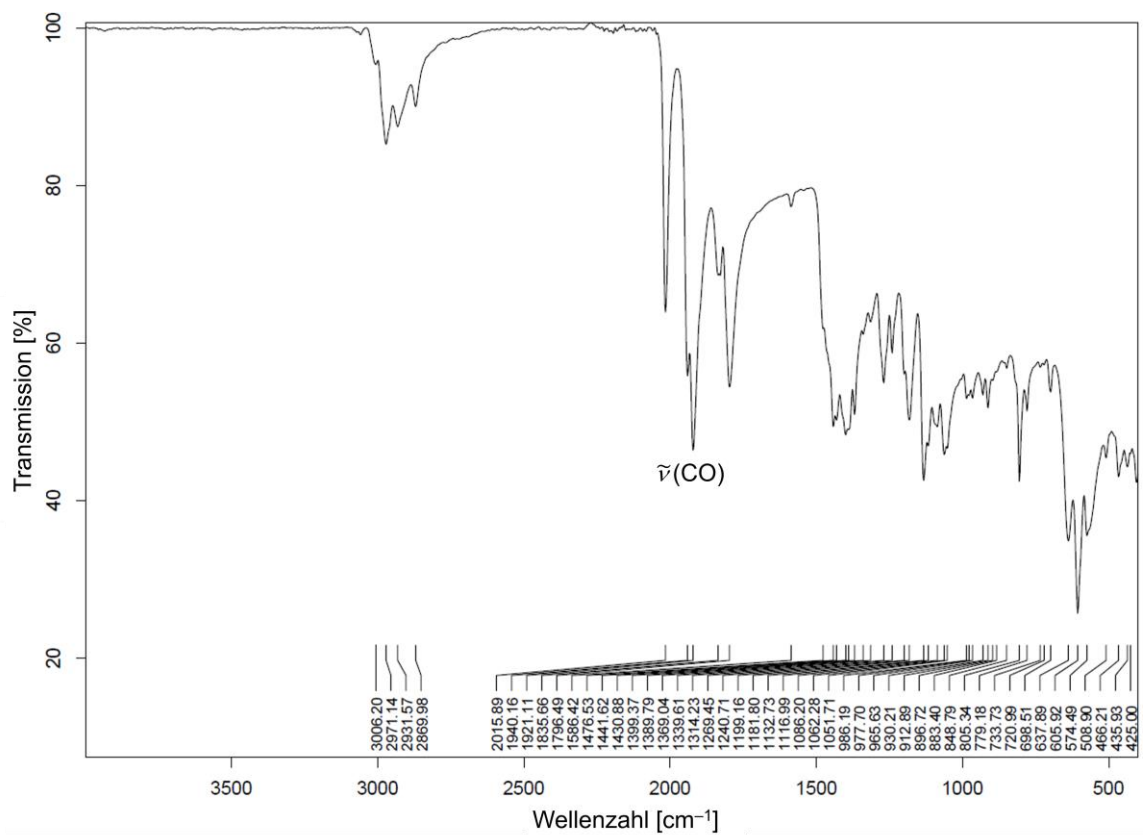


Abbildung 102. FT/IR-Spektrum von **117-Pd** im Festkörper.

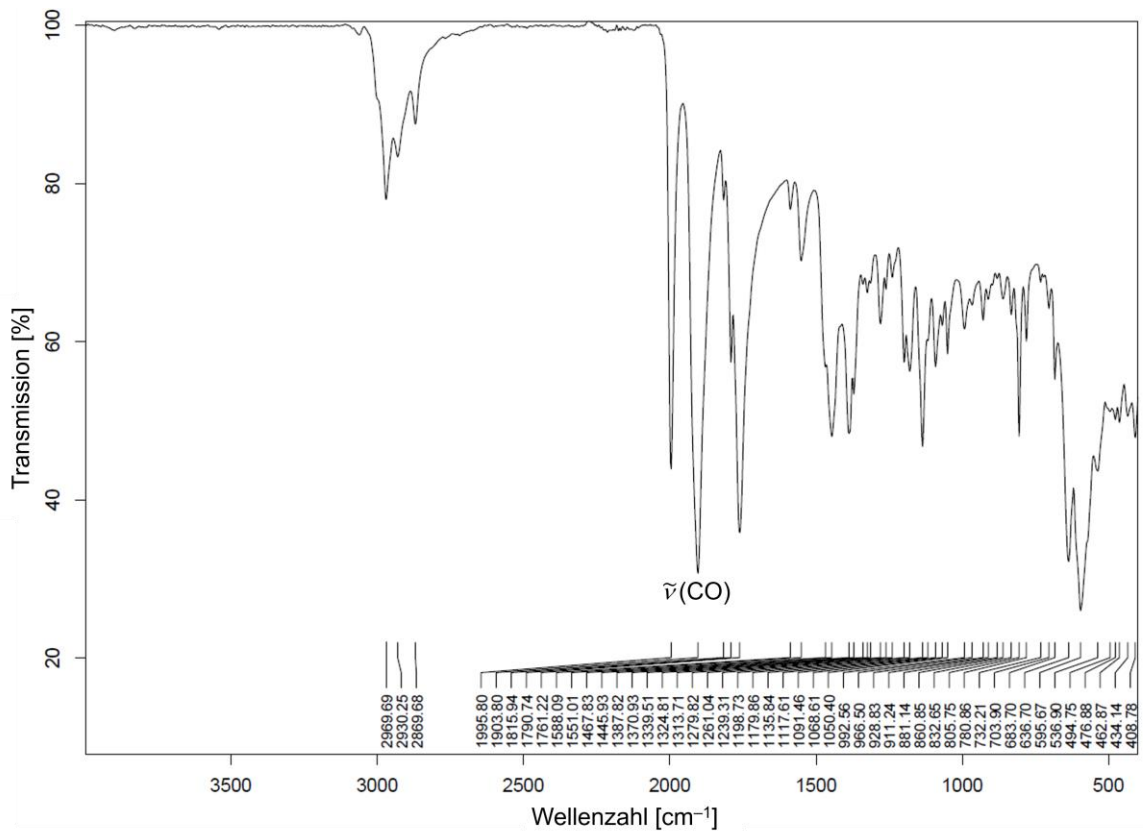


Abbildung 103. FT/IR-Spektrum von **117-Pt** im Festkörper.



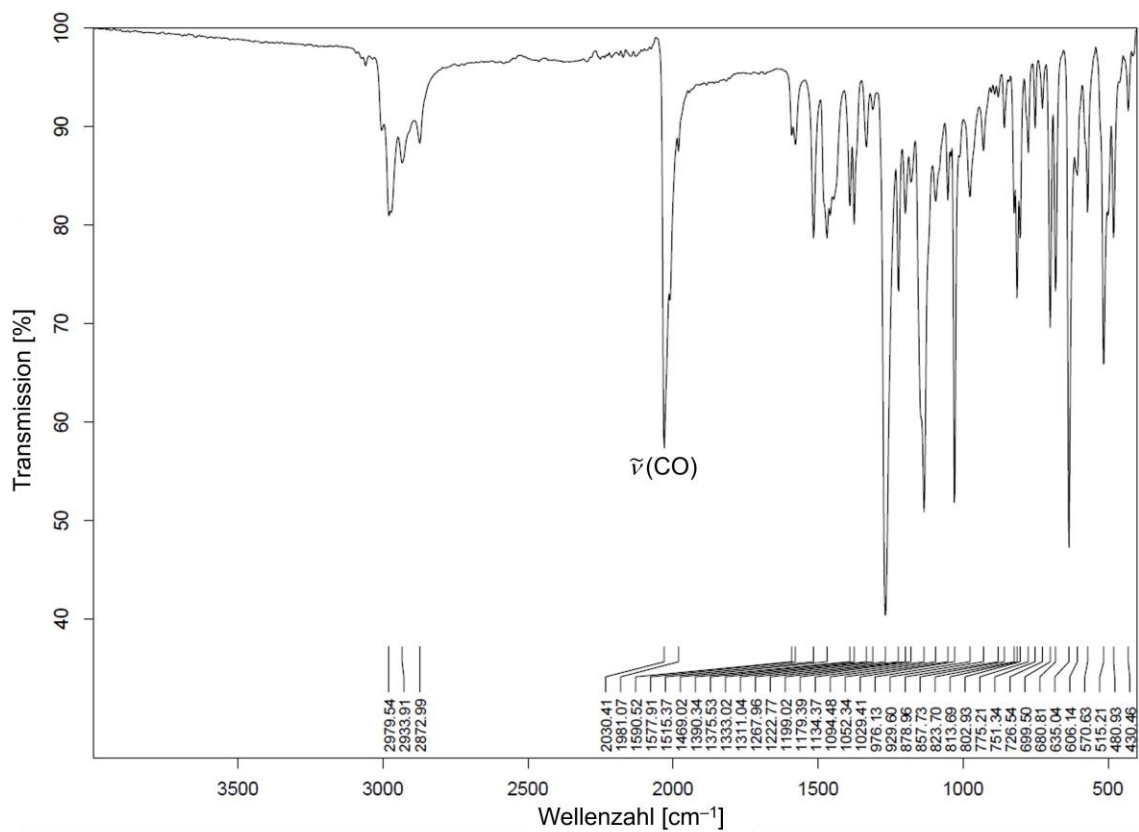


Abbildung 104. FT/IR-Spektrum von **118** im Festkörper.

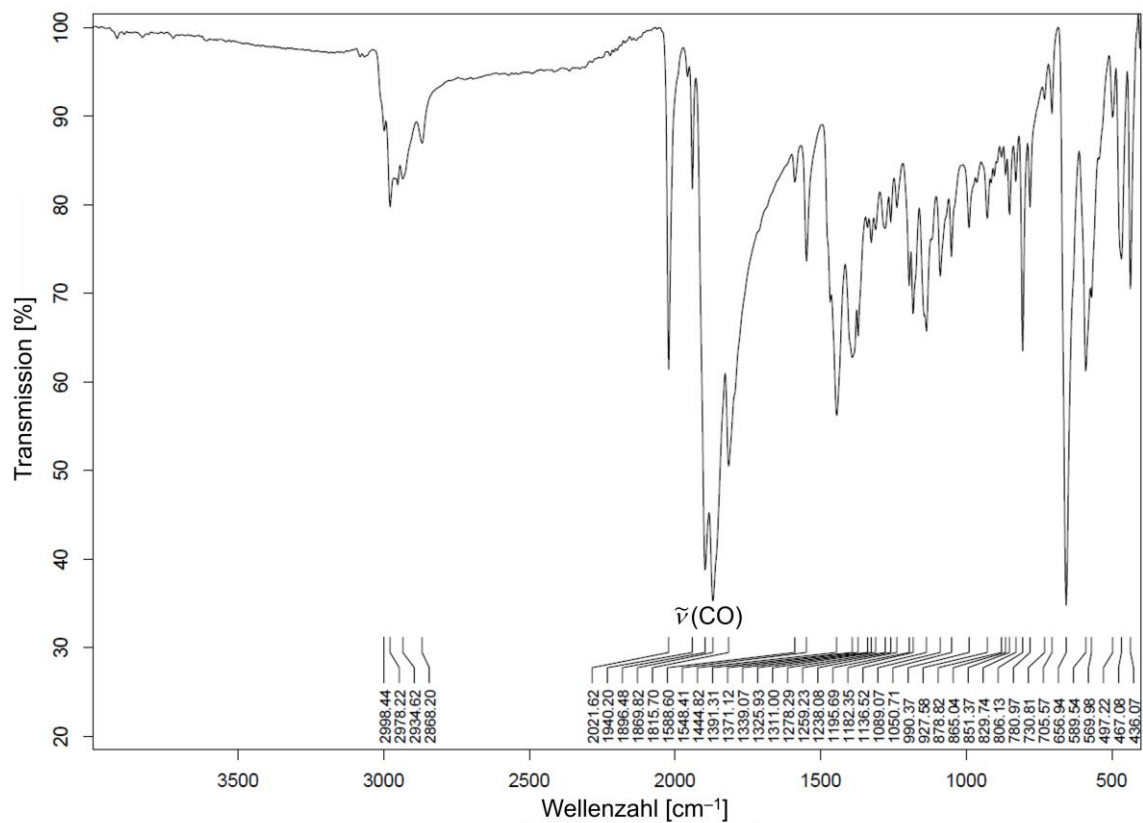


Abbildung 105. FT/IR-Spektrum von **119** im Festkörper.

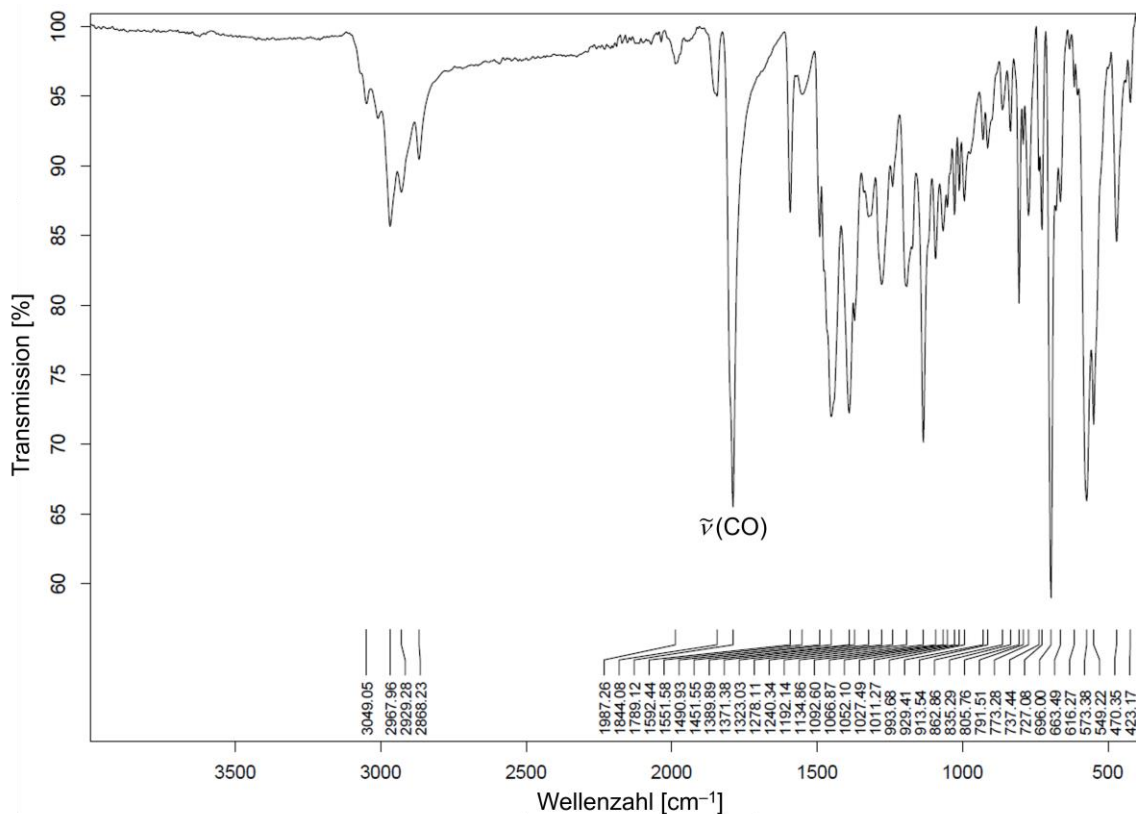


Abbildung 106. FT/IR-Spektrum von 120 im Festkörper.

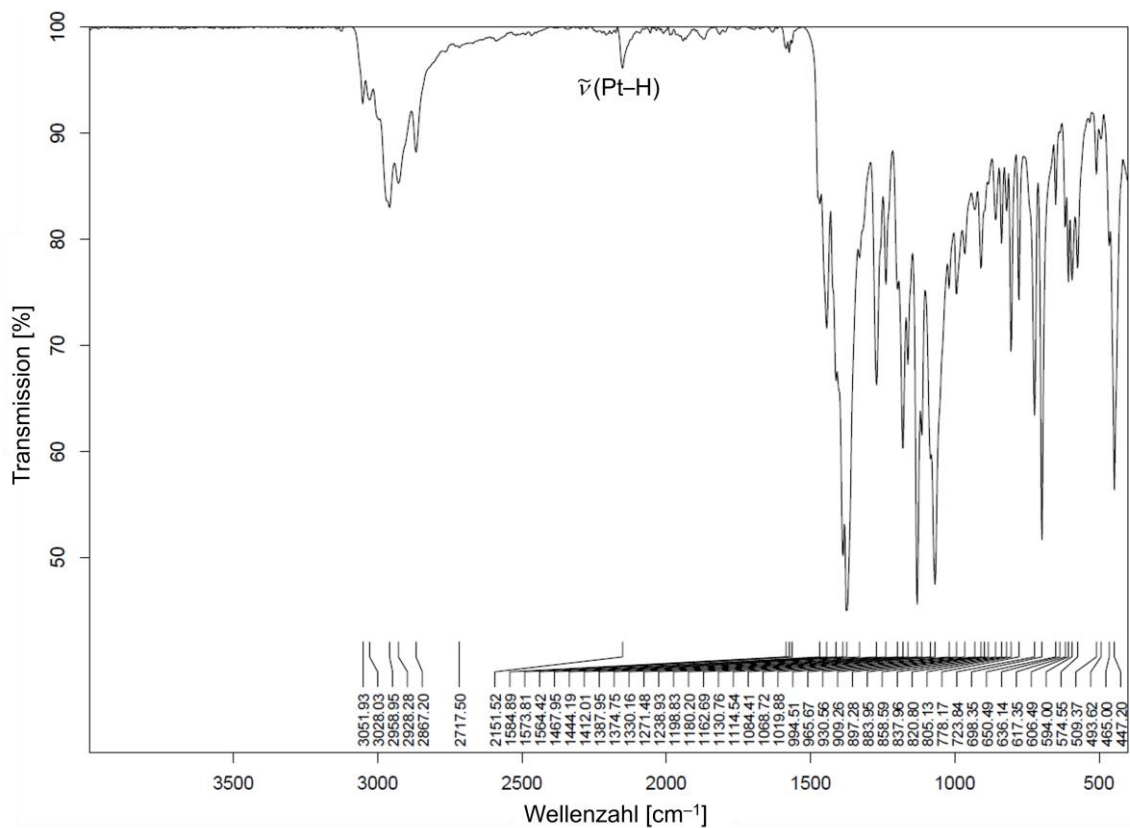


Abbildung 107. FT/IR-Spektrum von 121 im Festkörper.

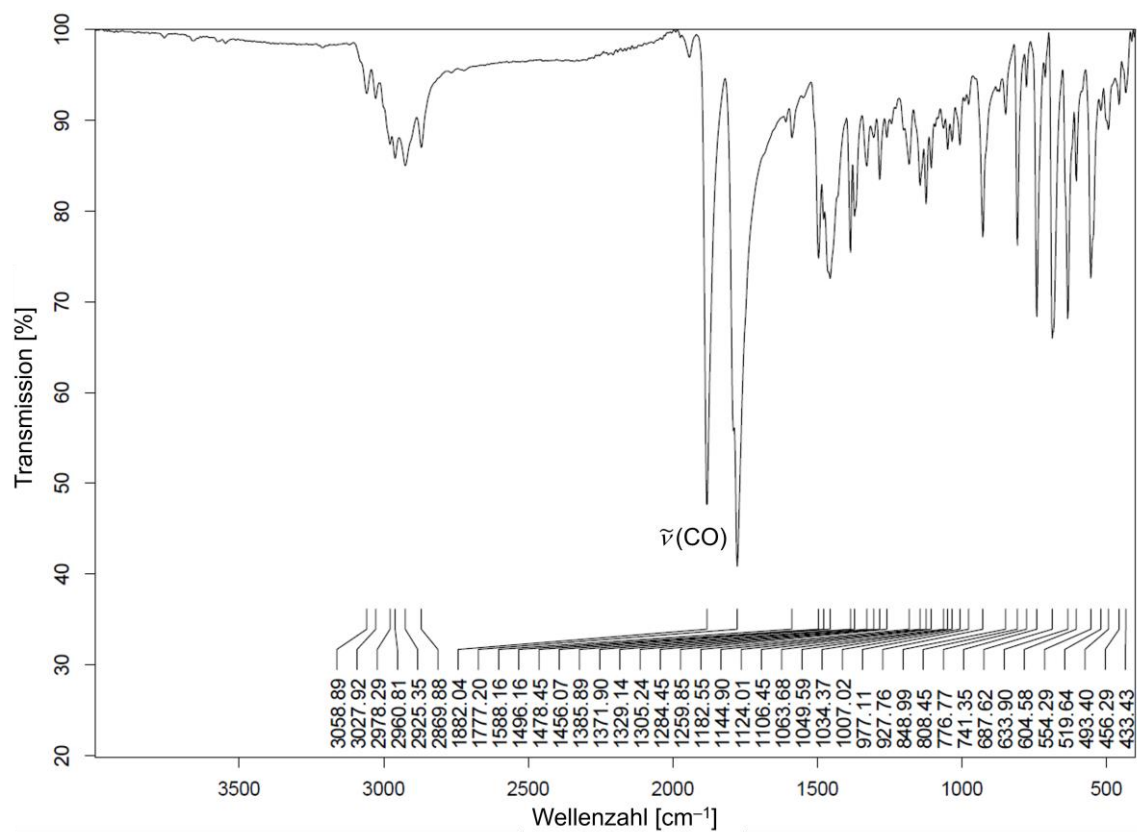


Abbildung 108. FT/IR-Spektrum von **134-Cr** im Festkörper.

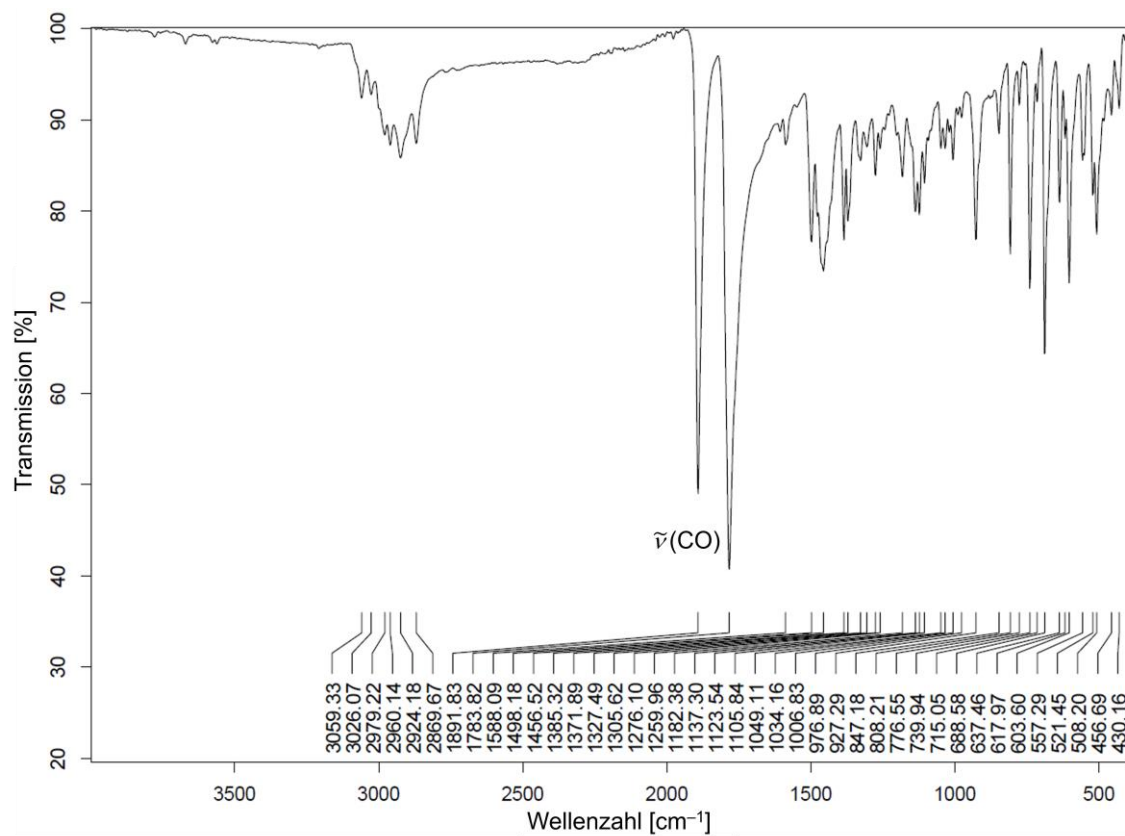


Abbildung 109. FT/IR-Spektrum von **134-Mo** im Festkörper.

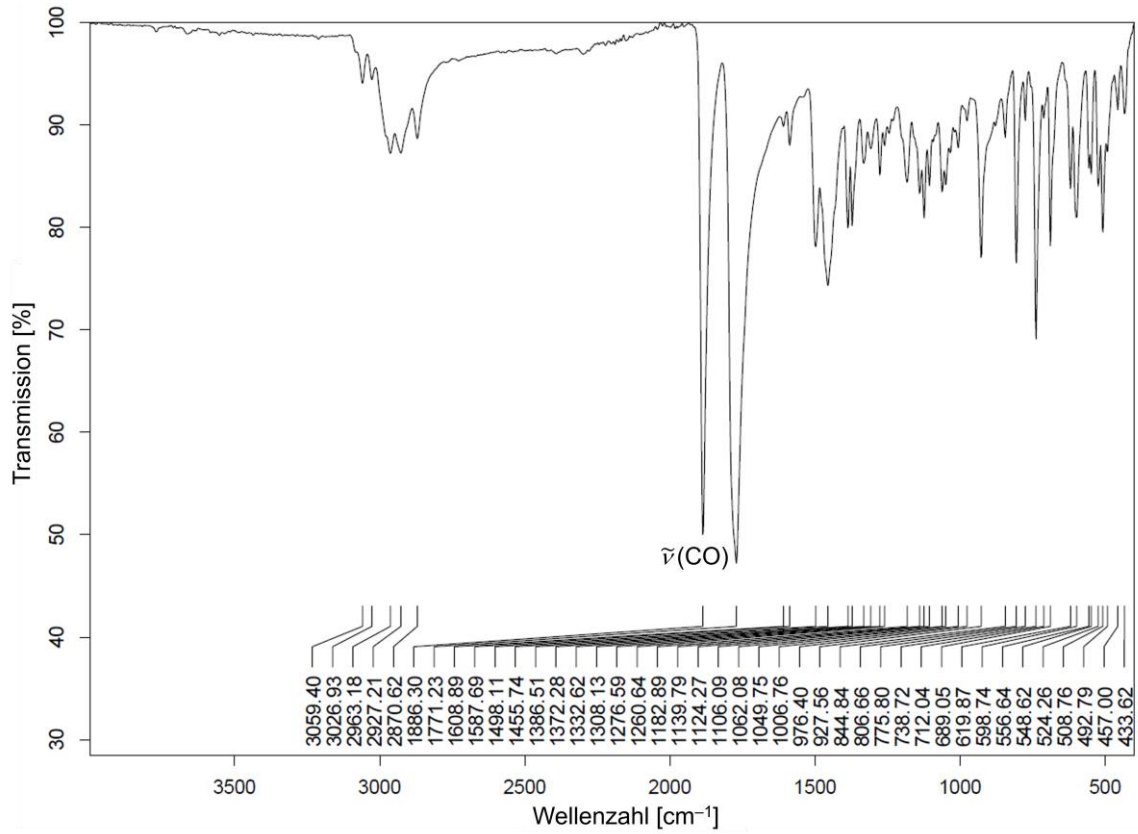


Abbildung 110. FT/IR-Spektrum von **134-W** im Festkörper.

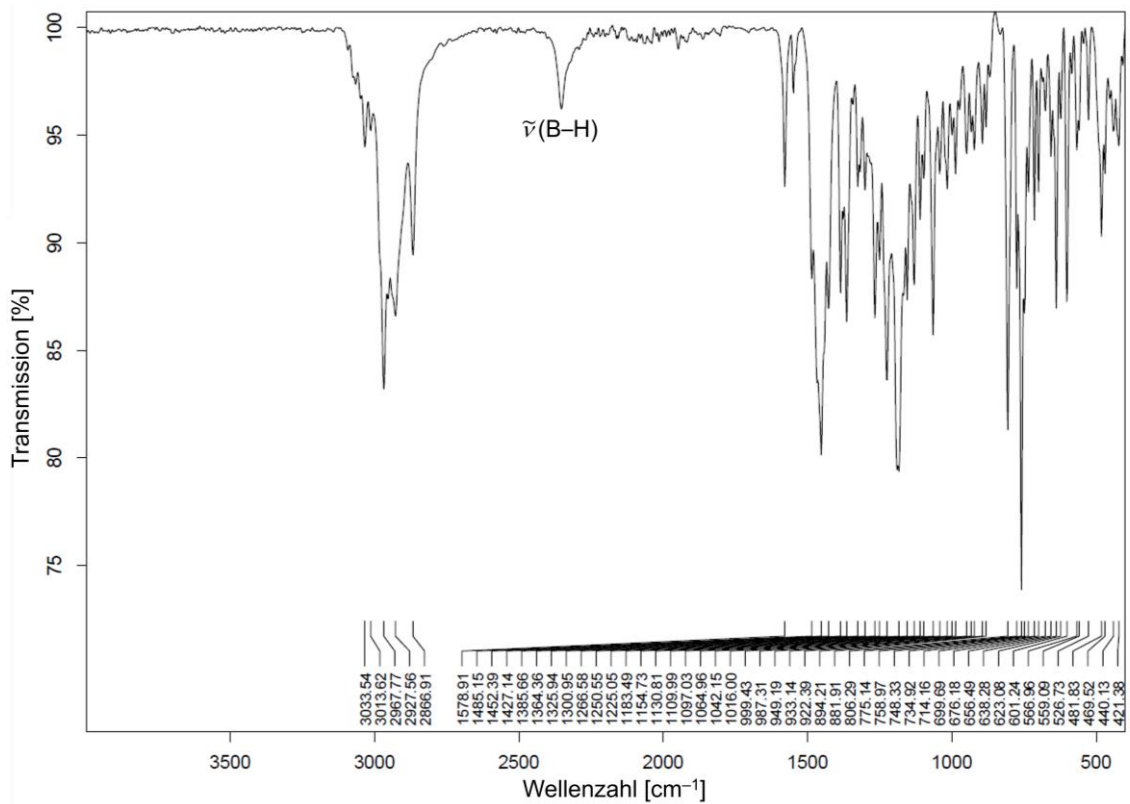


Abbildung 111. FT/IR-Spektrum von **136** im Festkörper.

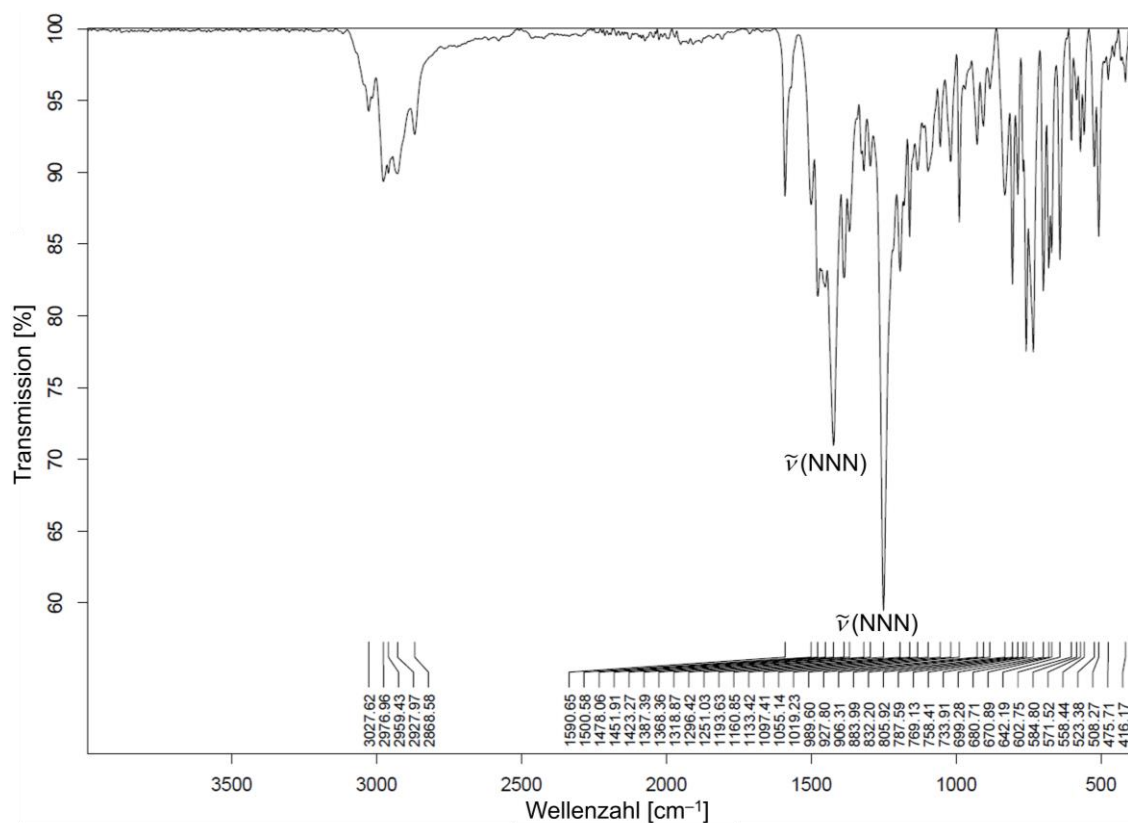


Abbildung 112. FT/IR-Spektrum von **137** im Festkörper.

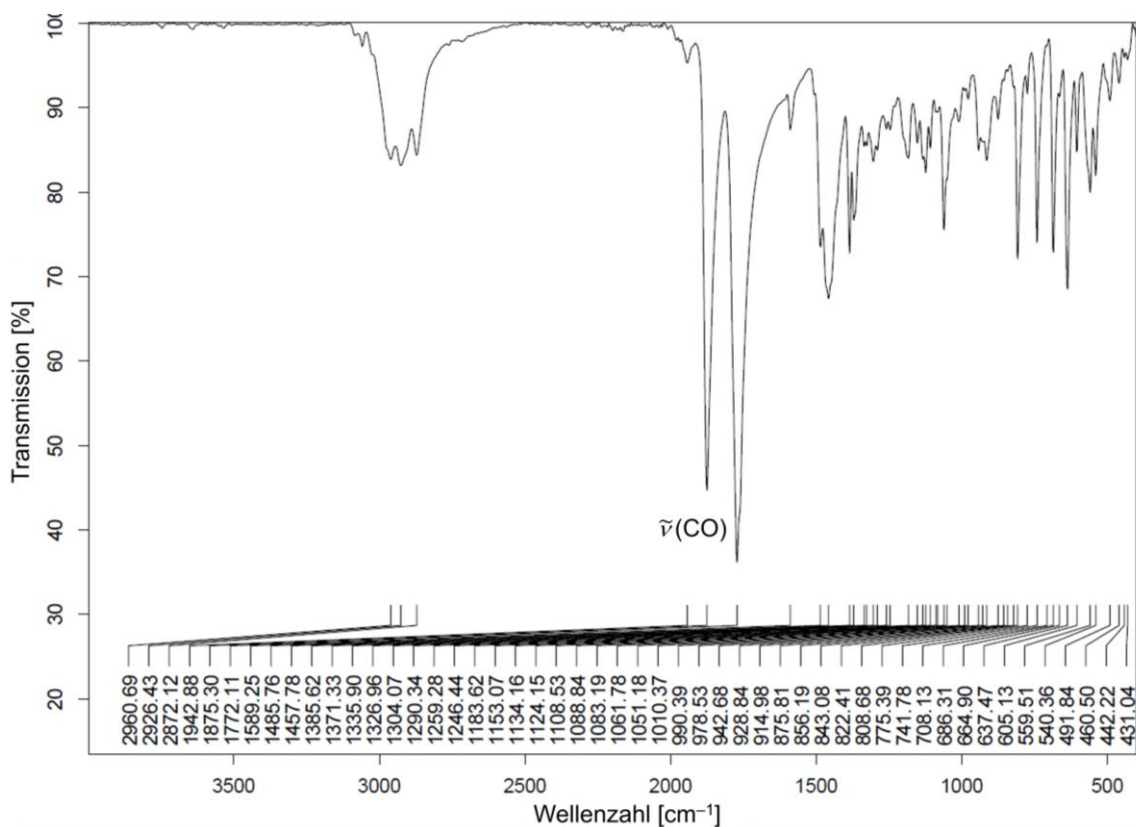


Abbildung 113. FT/IR-Spektrum von **146** im Festkörper.

## 6.4 Abbildungen von Raman-Spektren

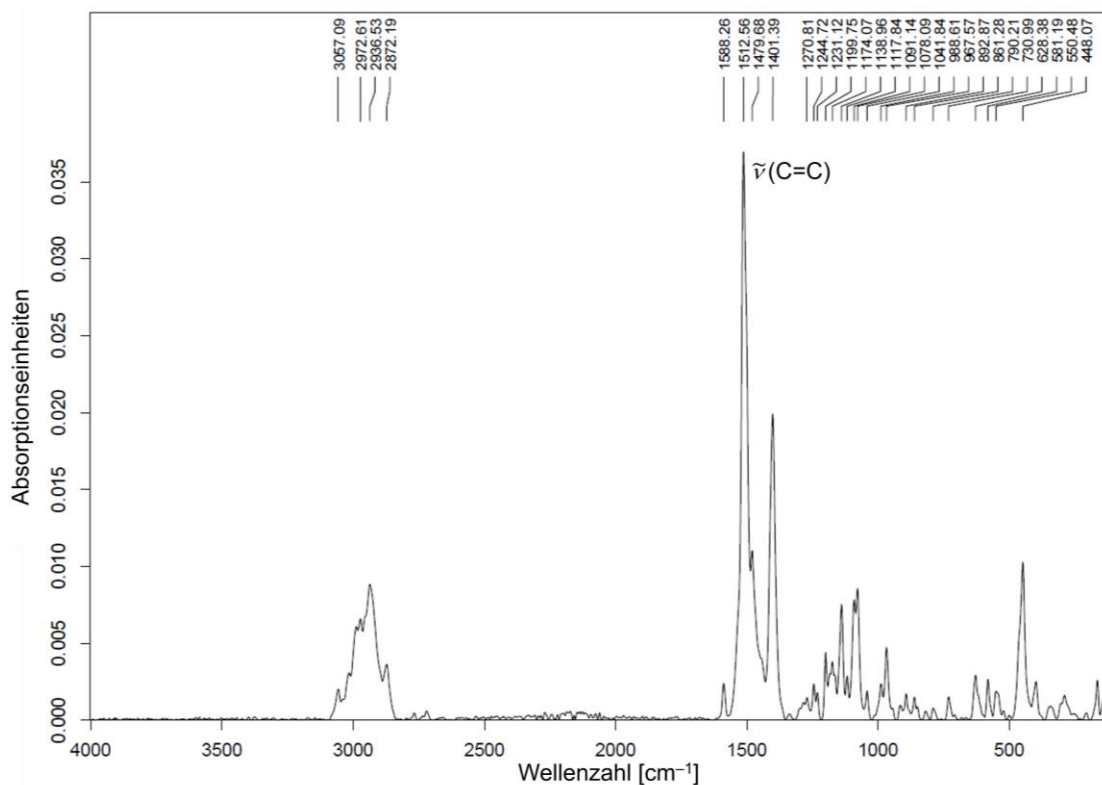


Abbildung 114. Raman-Spektrum von **111-Rh** im Festkörper.

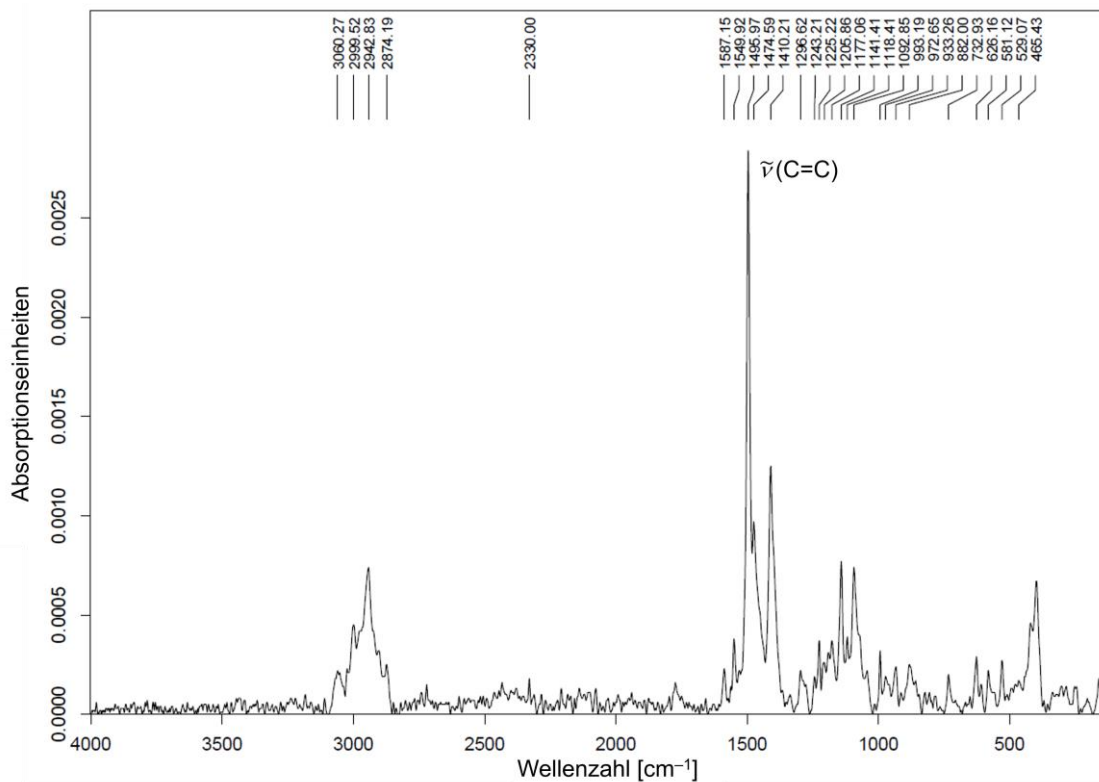
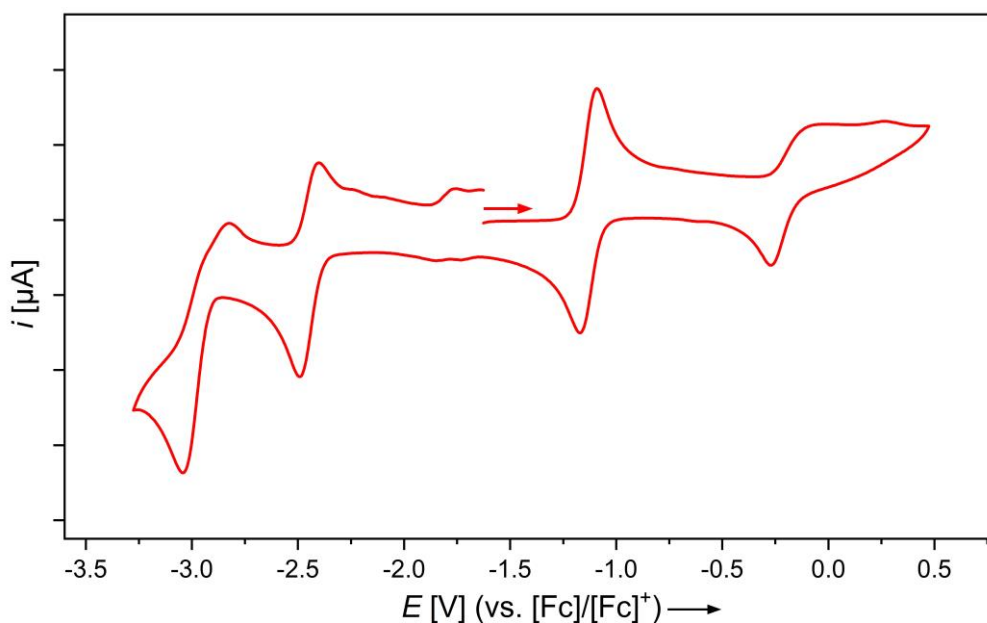
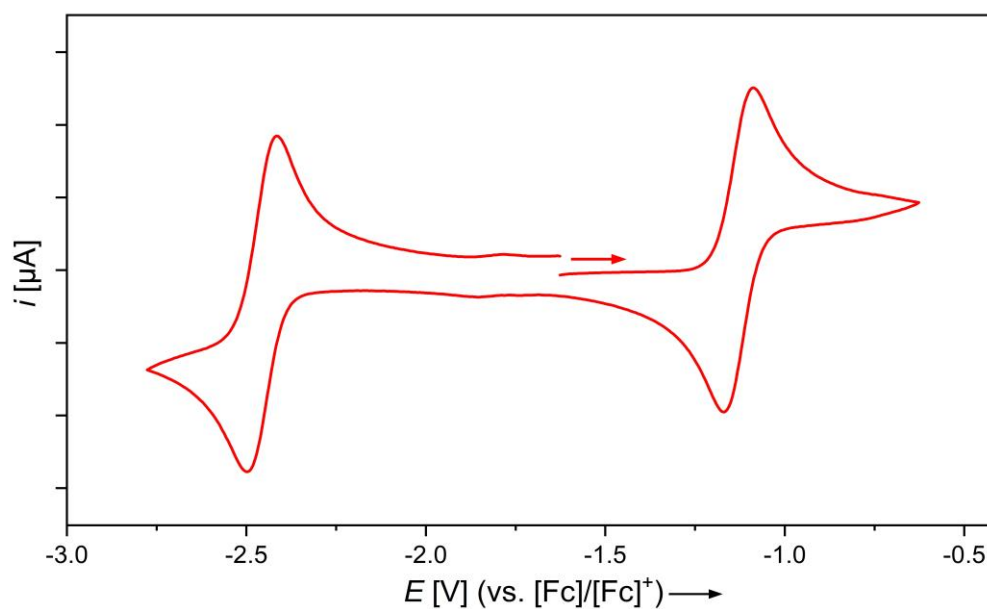


Abbildung 115. Raman-Spektrum von **111-Ir** im Festkörper.

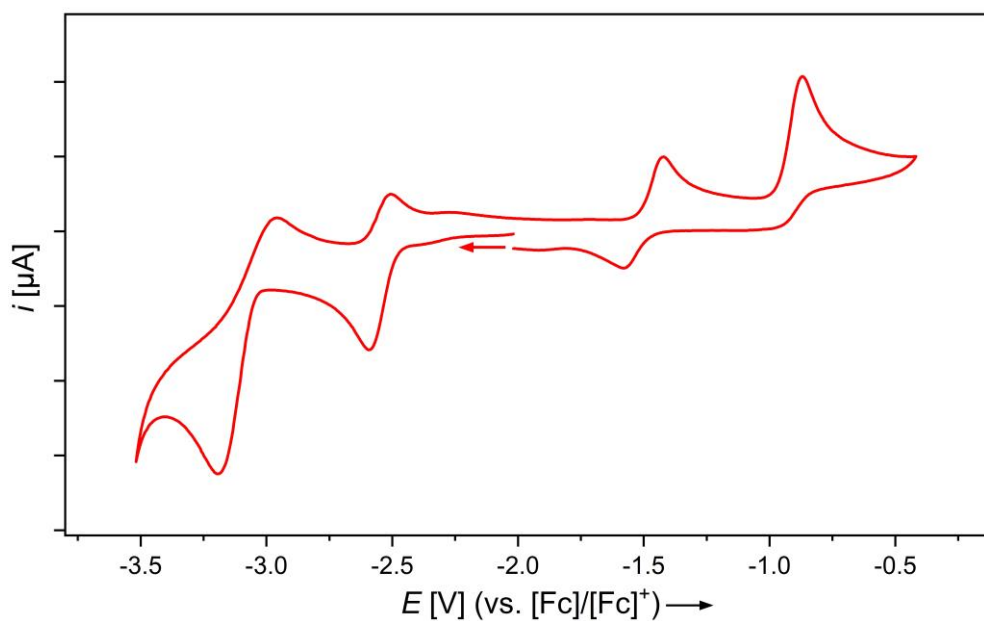
## 6.5 Abbildungen weiterer Cyclovoltammogramme



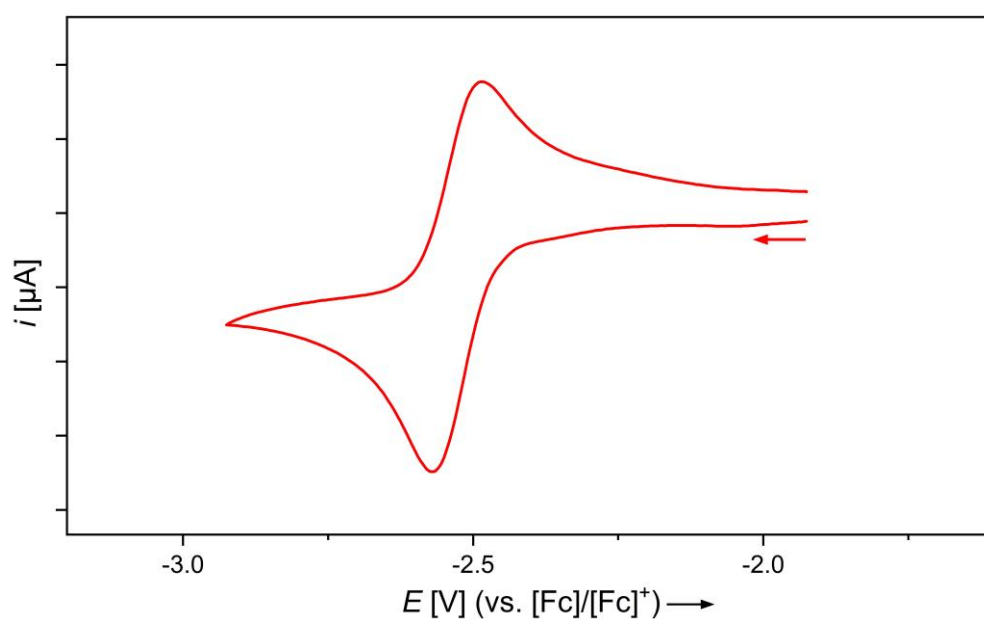
**Abbildung 116.** Cyclovoltammogramm von **103-Fe** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (*c* = 0.1 mol L<sup>-1</sup>) gemessen bei 250 mV s<sup>-1</sup> Scanrate mit voltammetrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{pc} = -3.05$  V,  $E_{1/2_1} = -2.46$  V,  $E_{1/2_2} = -1.13$  V,  $E_{pa} = \text{ca. } -0.02$  V.



**Abbildung 117.** Cyclovoltammogramm von **103-Fe** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] (*c* = 0.1 mol L<sup>-1</sup>) gemessen bei 250 mV s<sup>-1</sup> Scanrate mit voltammetrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{1/2_1} = -2.46$  V,  $E_{1/2_2} = -1.13$  V.



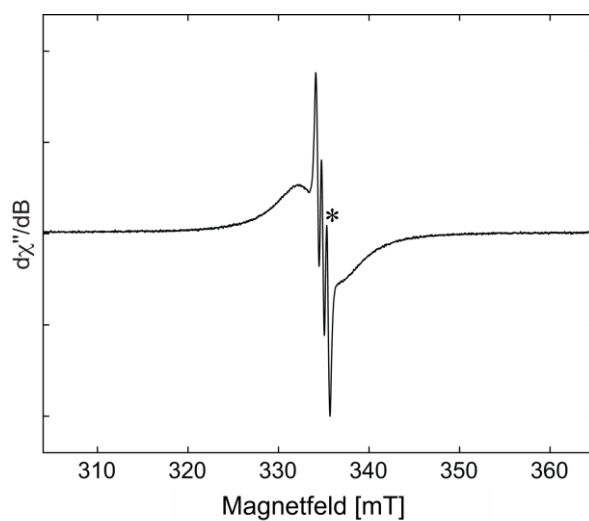
**Abbildung 118.** Cyclovoltammogramm von **103-Ru** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] ( $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gemessen bei  $250 \text{ mV s}^{-1}$  Scanrate mit voltammetrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{\text{pc}} = -3.19 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = -2.53 \text{ V}$ ,  $E_{\text{pa1}} = -1.42 \text{ V}$ ,  $E_{\text{pa2}} = -0.87 \text{ V}$ .



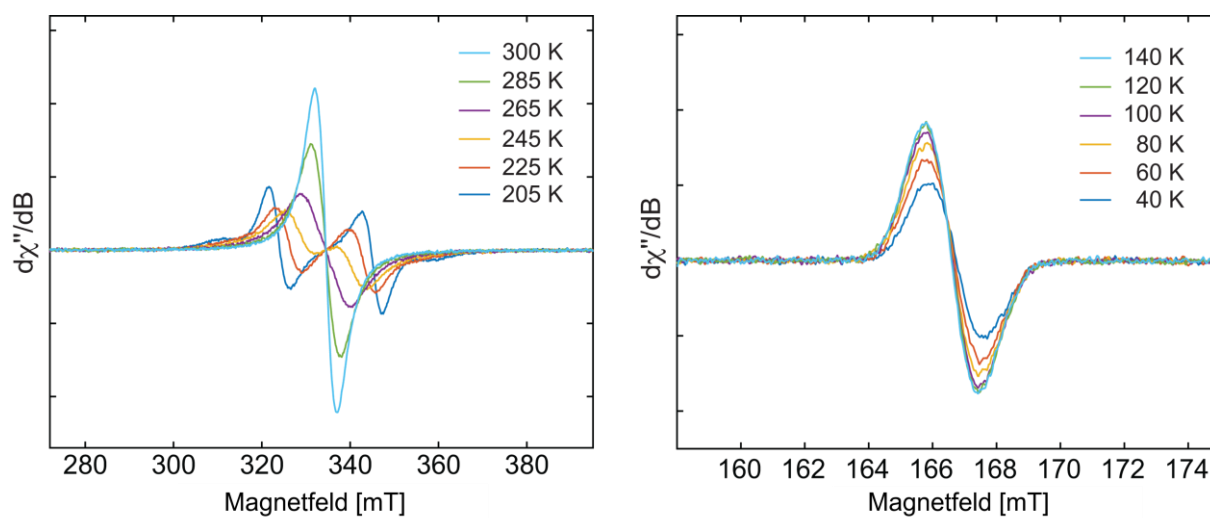
**Abbildung 119.** Cyclovoltammogramm von **103-Ru** in THF/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] ( $c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gemessen bei  $250 \text{ mV s}^{-1}$  Scanrate mit voltammetrischer Antwort. Formale Potentiale:  $E_{1/2} = -2.53 \text{ V}$ .



## 6.6 Abbildungen weiterer ESR-Spektren



**Abbildung 120.** Experimentelles X-Band-ESR-Spektrum von **III** bei Raumtemperatur. Das mit dem Stern markierte Signal (\*) ist auf eine monoradikalische Verunreinigung zurückzuführen, die beim Lösen der Probe entsteht.



**Abbildung 121.** Links: X-Band-ESR-Spektren von **IV** in gefrorener Toluollösung zwischen 205 K und 300 K mit Nahansicht der Region für  $g = 2$ . Rechts: X-Band-ESR-Spektren von **IV** in gefrorener Toluollösung zwischen 40 K und 140 K mit Nahansicht des Halbfeldsignals.

## 6.7 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Tabelle 7. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 95, 96 und 97.

Verbindung	95	96	97
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>230</sub> H <sub>318</sub> B <sub>8</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>8</sub> Ti <sub>4</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>71</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> V
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	3898.39	715.50	760.63
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	CuK $\alpha$ , 1.54184	CuK $\alpha$ , 1.54184	CuK $\alpha$ , 1.54184
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P4/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	32.54230(10)	8.6651(2)	10.18300(10)
<i>b</i> [Å]	32.54230(10)	14.6561(3)	13.9226(2)
<i>c</i> [Å]	10.40880(10)	15.7972(6)	15.8237(2)
$\alpha$ [°]	90	90	87.6700(10)
$\beta$ [°]	90	90.616(3)	78.5820(10)
$\gamma$ [°]	90	90	84.7860(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	11022.93(13)	2006.07(10)	2189.30(5)
<i>Z</i>	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.175	1.185	1.154
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.923	1.686	2.136
<i>F</i> (000)	4172	776	824
Beugungsbereich	2.716 bis 70.076°	4.115 bis 70.042°	2.850 bis 68.240°
Gemessene Reflexe	219609	40003	0.0159
Unabhängige Reflexe	10477	3813	7951
Minimale/maximale Transmission	0.708/0.985	0.923/0.989	0.845/0.989
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10477 / 765 / 909	3813 / 234 / 0	7951 / 615 / 619
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.222	1.068	1.070
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0469, wR <sub>2</sub> = 0.1041	R <sub>1</sub> = 0.0651, wR <sub>2</sub> = 0.1902	R <sub>1</sub> = 0.0329, wR <sub>2</sub> = 0.0852
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0476, wR <sub>2</sub> = 0.1044	R <sub>1</sub> = 0.0798, wR <sub>2</sub> = 0.2012	R <sub>1</sub> = 0.0346, wR <sub>2</sub> = 0.0861
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.509 / -0.377	0.436 / -0.506	0.274 / -0.433

Tabelle 8. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 97-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>], 103-Fe und 103-Ru.

Verbindung	97-[BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ]	103-Fe	103-Ru
CCDC-Nummer	–	2169218	2169217
Empirische Formel	C <sub>82</sub> H <sub>85</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>24</sub> N <sub>2</sub> V	C <sub>46</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ru
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1708.78	756.47	879.80
Temperatur [K]	100(2)	100.00(10)	100.00(11)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	12.79250(10)	16.19730(10)	20.8220(3)
<i>b</i> [Å]	18.82650(10)	21.45830(10)	18.9766(2)
<i>c</i> [Å]	33.65330(10)	24.78820(10)	24.4586(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	97.1220(10)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	8042.46(8)	8615.55(8)	9664.3(2)
<i>Z</i>	4	8	8
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.411	1.166	1.209
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.528	3.084	2.919
<i>F</i> (000)	3516	3264	3744
Beugungsbereich	2.646 bis 70.074°	3.566 bis 72.122°	3.614 bis 70.075°
Gemessene Reflexe	90283	68610	59529
Unabhängige Reflexe	15259	8483	9166
Minimale/maximale Transmission	0.546/1.000	0.518/1.000	0.812/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	15259 / 1043 / 0	8483 / 497 / 0	9166 / 548 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.088	1.058	1.070
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sub>2</sub> = 0.1383	R <sub>1</sub> = 0.0349, wR <sub>2</sub> = 0.0855	R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sub>2</sub> = 0.0729
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0505, wR <sub>2</sub> = 0.1399	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sub>2</sub> = 0.0872	R <sub>1</sub> = 0.0572, wR <sub>2</sub> = 0.0779
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1.169 / -0.703	0.261 / -0.457	0.350 / -0.530

Tabelle 9. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **104-P**, **104-As** und **108-Fe**.

Verbindung	104-P	104-As	108-Fe
CCDC-Nummer	2169219	2169216	–
Empirische Formel	C <sub>53</sub> H <sub>75</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>72</sub> As <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> FeN <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> CrFeN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	941.50	1254.91	987.58
Temperatur [K]	100.00(12)	100.00(10)	100.00(12)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
$a$ [Å]	9.9240(2)	10.0843(3)	11.8340(2)
$b$ [Å]	16.5160(5)	16.3614(4)	12.1125(2)
$c$ [Å]	16.8008(3)	16.9614(5)	20.7244(2)
$\alpha$ [°]	96.857(2)	81.185(2)	105.3270(10)
$\beta$ [°]	106.093(2)	83.687(2)	95.0230(10)
$\gamma$ [°]	96.836(2)	73.224(2)	111.815(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2593.28(11)	2641.37(13)	2601.91(8)
$Z$	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.206	1.578	1.261
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.761	8.125	4.363
$F(000)$	1006	1276	1046
Beugungsbereich	2.730 bis 68.249°	2.643 bis 68.239°	2.260 bis 70.067°
Gemessene Reflexe	15643	9633	49118
Unabhängige Reflexe	15643	9633	9847
Minimale/maximale Transmission	0.68862/1.00000	0.051/1.000	0.731/0.942
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	15643 / 623 / 288	9633 / 598 / 72	9847 / 688 / 285
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	0.962	1.062	1.057
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0935, wR <sub>2</sub> = 0.2323	R <sub>1</sub> = 0.0867, wR <sub>2</sub> = 0.2427	R <sub>1</sub> = 0.0422, wR <sub>2</sub> = 0.1112
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1030, wR <sub>2</sub> = 0.2415	R <sub>1</sub> = 0.0940, wR <sub>2</sub> = 0.2468	R <sub>1</sub> = 0.0481, wR <sub>2</sub> = 0.1141
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	1.425 / -0.866	2.326 / -2.512	0.797 / -0.541

Tabelle 10. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 108-Ru, 110-Co und 110-Co-[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>].

Verbindung	108-Ru	110-Co	110-Co-[BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ]
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>51</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ru	C <sub>49</sub> H <sub>71</sub> B <sub>2</sub> CoN <sub>2</sub>	C <sub>81</sub> H <sub>83</sub> B <sub>3</sub> CoF <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	993.74	768.62	1631.85
Temperatur [K]	100.00(10)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184	Mo <sub>K</sub> $\alpha$ 0.71073	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
$a$ [Å]	13.1398(2)	10.127(4)	12.8788(3)
$b$ [Å]	13.3677(3)	13.867(3)	16.9717(4)
$c$ [Å]	16.6237(3)	15.843(8)	19.7350(5)
$\alpha$ [°]	69.840(2)	87.53(2)	68.097(2)
$\beta$ [°]	86.783(2)	78.51(3)	85.609(2)
$\gamma$ [°]	63.723(2)	85.092(15)	80.306(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2441.60(9)	2171.6(15)	3944.62(17)
$Z$	2	2	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.352	1.175	1.374
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4.750	0.430	2.594
$F(000)$	1040	832	1682
Beugungsbereich	2.850 bis 68.237°	1.474 bis 25.433°	2.839 bis 70.074°
Gemessene Reflexe	48164	7980	62348
Unabhängige Reflexe	8884	7980	14829
Minimale/maximale Transmission	0.437/0.956	0.6430/0.7452	0.692/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	8884 / 593 / 0	7980 / 504 / 0	14829 / 1127 / 927
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.028	1.040	1.078
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0319, wR <sub>2</sub> = 0.0803	R <sub>1</sub> = 0.0845, wR <sub>2</sub> = 0.1979	R <sub>1</sub> = 0.0500, wR <sub>2</sub> = 0.1274
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sub>2</sub> = 0.0819	R <sub>1</sub> = 0.1191, wR <sub>2</sub> = 0.2182	R <sub>1</sub> = 0.0623, wR <sub>2</sub> = 0.1336
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	2.262 / -0.566	0.928 / -0.598	0.553 / -0.452

Tabelle 11. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **110-Co-[BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]<sub>2</sub>**, **111-Rh** und **111-Ir**.

Verbindung	110-Co-[BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	111-Rh	111-Ir
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>113</sub> H <sub>95</sub> B <sub>4</sub> CoF <sub>48</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>86</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>86</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	2495.07	1203.38	1381.96
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
$a$ [Å]	12.7001(2)	10.44010(10)	10.47670(10)
$b$ [Å]	18.1874(3)	29.1081(5)	29.03200(10)
$c$ [Å]	25.1181(2)	19.1810(3)	19.23290(10)
$\alpha$ [°]	105.9140(10)	90	90
$\beta$ [°]	94.7120(10)	97.5440(10)	97.4270(10)
$\gamma$ [°]	97.6560(10)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5486.69(14)	5778.49(15)	5800.79(7)
$Z$	2	4	4
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.510	1.383	1.582
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.407	7.433	11.556
$F(000)$	2532	2504	2760
Beugungsbereich	2.689 bis 70.072°	2.776 bis 70.076°	2.772 bis 70.069°
Gemessene Reflexe	0.0339	84091	83800
Unabhängige Reflexe	20694	10949	11015
Minimale/maximale Transmission	0.708/1.000	0.244/1.000	0.248/0.545
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	20694 / 1714 / 212 3	10949 / 639 / 125	11015 / 639 / 119
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.098	1.078	1.150
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0564, wR <sub>2</sub> = 0.1576	R <sub>1</sub> = 0.0319, wR <sub>2</sub> = 0.0776	R <sub>1</sub> = 0.0246, wR <sub>2</sub> = 0.0558
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0629, wR <sub>2</sub> = 0.1620	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.0794	R <sub>1</sub> = 0.0249, wR <sub>2</sub> = 0.0560
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.695 / -0.568	0.691 / -0.810	1.681 / -1.134

Tabelle 12. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 115, 116-Pd und 116-Pt.

Verbindung	115	116-Pd	116-Pt
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>45</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO	C <sub>57</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd	C <sub>123</sub> H <sub>176</sub> B <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	731.32	931.32	2144.09
Temperatur [K]	100.00(12)	99.99(13)	100.00(10)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184	Mo <sub>K</sub> $\alpha$ , 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	9.65530(10)	9.9477(2)	10.00950(10)
<i>b</i> [Å]	29.4649(3)	16.7608(3)	15.4832(2)
<i>c</i> [Å]	15.1898(2)	16.7871(4)	18.8086(3)
$\alpha$ [°]	90	94.064(2)	107.4120(10)
$\beta$ [°]	106.7180(10)	104.225(2)	91.5210(10)
$\gamma$ [°]	90	102.358(2)	99.2490(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4138.73(8)	2627.63(10)	2736.57(6)
<i>Z</i>	4	2	1
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.174	1.177	1.301
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.926	3.106	2.603
<i>F</i> (000)	1584	1004	1118
Beugungsbereich	3.000 bis 70.055°	2.722 bis 70.073°	2.059 bis 26.732°
Gemessene Reflexe	64894	17162	48689
Unabhängige Reflexe	7860	17162	11642
Minimale/maximale Transmission	0.768/1.000	0.86584/1.00000	0.504/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	7860 / 476 / 0	17162 / 631 / 255	11642 / 666 / 519
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.072	1.069	1.107
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0457, wR <sub>2</sub> = 0.1274	R <sub>1</sub> = 0.0580, wR <sub>2</sub> = 0.1555	R <sub>1</sub> = 0.0290, wR <sub>2</sub> = 0.0759
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0521, wR <sub>2</sub> = 0.1309	R <sub>1</sub> = 0.0596, wR <sub>2</sub> = 0.1568	R <sub>1</sub> = 0.0317, wR <sub>2</sub> = 0.0767
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.393 / -1.190	1.070 / -1.579	0.716 / -0.674

Tabelle 13. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **117-Ni**, **117-Pd** und **117-Pt**.

Verbindung	117-Ni	117-Pd	117-Pt
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>52</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> NiO <sub>5</sub>	C <sub>67</sub> H <sub>84</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Pd	C <sub>49</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Pt
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	938.27	1181.23	1035.59
Temperatur [K]	100.00(10)	100.00(10)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	CuK $\alpha$ , 1.54184	CuK $\alpha$ , 1.54184	MoK $\alpha$ , 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
$a$ [Å]	12.3505(2)	10.08630(10)	12.455(3)
$b$ [Å]	12.3933(2)	32.1889(2)	13.055(3)
$c$ [Å]	18.5863(3)	19.14220(10)	16.407(3)
$\alpha$ [°]	74.7590(10)	90	75.369(13)
$\beta$ [°]	73.6620(10)	101.7840(10)	84.658(13)
$\gamma$ [°]	66.1410(10)	90	63.554(18)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2460.42(7)	6083.86(8)	2310.7(9)
$Z$	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.266	1.290	1.488
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3.205	4.683	3.385
$F(000)$	998	2488	1056
Beugungsbereich	3.958 bis 68.250°	2.729 bis 70.075°	2.256 bis 25.682°
Gemessene Reflexe	47460	74917	102322
Unabhängige Reflexe	8953	11510	8772
Minimale/maximale Transmission	0.440/1.000	0.280/1.000	0.5499/0.7453
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	8953 / 599 / 108	11510 / 750 / 252	8772 / 557 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.110	1.028	1.080
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> = 0.0973	R <sub>1</sub> = 0.0267, wR <sub>2</sub> = 0.0635	R <sub>1</sub> = 0.0204, wR <sub>2</sub> = 0.0480
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0361, wR <sub>2</sub> = 0.0979	R <sub>1</sub> = 0.0305, wR <sub>2</sub> = 0.0648	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sub>2</sub> = 0.0487
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.614 / -0.565	0.364 / -0.786	1.816 / -0.743



Tabelle 14. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 118, 119 und 120.

Verbindung	118	119	120
CCDC-Nummer	–	–	–
Empirische Formel	C <sub>59</sub> H <sub>81</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> S	C <sub>50</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> NiO <sub>6</sub>	C <sub>104</sub> H <sub>115</sub> B <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1051.64	923.37	1574.82
Temperatur [K]	100.00(10)	100.00(10)	100.00(10)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
$a$ [Å]	9.4195(3)	12.4167(2)	14.70060(10)
$b$ [Å]	16.4112(3)	12.8379(2)	17.5245(2)
$c$ [Å]	19.1180(5)	17.1075(2)	33.6109(5)
$\alpha$ [°]	105.323(2)	94.7600(10)	90
$\beta$ [°]	93.825(3)	100.1510(10)	90
$\gamma$ [°]	98.816(2)	117.1970(10)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2798.75(13)	2345.52(6)	8658.86(17)
$Z$	2	2	4
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.248	1.307	1.208
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.302	2.801	0.925
$F(000)$	1124	980	3360
Beugungsbereich	2.837 bis 68.251°	2.671 bis 70.076°	2.844 bis 70.069°
Gemessene Reflexe	54081	73846	85156
Unabhängige Reflexe	10164	8833	16416
Minimale/maximale Transmission	0.79488/1.00000	0.719/1.000	0.753/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	10164 / 697 / 252	8833 / 575 / 0	16416 / 1096 / 648
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.076	1.079	1.076
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0705, wR <sub>2</sub> = 0.1954	R <sub>1</sub> = 0.0315, wR <sub>2</sub> = 0.0860	R <sub>1</sub> = 0.0487, wR <sub>2</sub> = 0.1247
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0951, wR <sub>2</sub> = 0.2102	R <sub>1</sub> = 0.0339, wR <sub>2</sub> = 0.0873	R <sub>1</sub> = 0.0609, wR <sub>2</sub> = 0.1312
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.678 / -0.795	0.512 / -0.504	0.480 / -0.677

Tabelle 15. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **132-S<sub>4</sub>/132-S<sub>5</sub>**, **132-Se<sub>4</sub>** und **133-O<sub>2</sub>**.

Verbindung	132-S <sub>4</sub> /132-S <sub>5</sub>	132-Se <sub>4</sub>	133-O <sub>2</sub>
CCDC-Nummer	2106401	2106403	2106400
Empirische Formel	C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4.08</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	775.25	960.44	776.72
Temperatur [K]	100(2)	100.0(1)	100(2)
Strahlung λ [Å]	MoKα, 0.71073	CuKα, 1.54184	CuKα, 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>c</i> 1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	13.639(5)	23.3247(2)	18.8333(4)
<i>b</i> [Å]	15.761(5)	23.3247(2)	15.3268(3)
<i>c</i> [Å]	20.224(7)	16.22090(10)	19.3381(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.777(10)	90	116.438(2)
γ [°]	90	120	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4325(2)	7642.54(14)	4998.24(19)
<i>Z</i>	4	6	4
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.190	1.252	1.032
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.256	3.645	0.461
<i>F</i> (000)	1677	2940	1688
Beugungsbereich	2.402 bis 26.022°	2.187 bis 77.335°	3.897 bis 72.127°
Gemessene Reflexe	41264	120121	25575
Unabhängige Reflexe	8521	5414	4908
Minimale/maximale Transmission	0.6350/0.7454	0.568/1.000	0.57131/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8521 / 531 / 78	5414 / 243 / 0	4908 / 270 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.062	1.049	1.080
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0647, wR <sub>2</sub> = 0.1469	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sub>2</sub> = 0.0875	R <sub>1</sub> = 0.0577, wR <sub>2</sub> = 0.1511
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0859, wR <sub>2</sub> = 0.1572	R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sub>2</sub> = 0.0893	R <sub>1</sub> = 0.0630, wR <sub>2</sub> = 0.1547
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.844 / -0.485	0.690 / -0.620	0.250 / -0.246

**Tabelle 16.** Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **133-S**, **133-Se** und **136**.

<b>Verbindung</b>	<b>133-S</b>	<b>133-Se</b>	<b>136</b>
CCDC-Nummer	2106402	2106404	–
Empirische Formel	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Se	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	776.78	823.68	746.73
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184	Mo <sub>K</sub> $\alpha$ 0.71073	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pnmm</i>	<i>Pbca</i>
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.76760(10)	14.749(2)	13.89720(10)
<i>b</i> [Å]	17.41450(10)	17.494(7)	15.60870(10)
<i>c</i> [Å]	18.2598(2)	24.885(9)	41.3288(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	107.2390(10)	90	90
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4484.92(7)	6421(4)	8964.93(11)
<i>Z</i>	4	4	8
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.150	0.852	1.107
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.903	0.611	0.460
<i>F</i> (000)	1688	1760	3264
Beugungsbereich	3.133 bis 72.108°	2.438 bis 26.021°	3.833 bis 70.075°
Gemessene Reflexe	15322	68427	67929
Unabhängige Reflexe	15322	6482	8508
Minimale/maximale Transmission	0.52980/1.00000	0.6625/0.7454	0.900/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	15322 / 531 / 0	6482 / 258 / 0	8508 / 524 / 9
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.159	1.098	1.073
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0501, wR <sub>2</sub> = 0.1185	R <sub>1</sub> = 0.0652, wR <sup>2</sup> = 0.1599	R <sub>1</sub> = 0.0463, wR <sub>2</sub> = 0.1211
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sub>2</sub> = 0.1233	R <sub>1</sub> = 0.0720, wR <sup>2</sup> = 0.1635	R <sub>1</sub> = 0.0595, wR <sub>2</sub> = 0.1287
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.292 / -0.277	0.771 / -0.669	0.264 / -0.235

Tabelle 17. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von 137, 140 und 143.

Verbindung	137	140	143
CCDC-Nummer	–	–	2262610
Empirische Formel	C <sub>79</sub> H <sub>96</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1137.22	564.40	250.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	98(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184	Mo <sub>K</sub> $\alpha$ 0.71073	Mo <sub>K</sub> $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/m$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	11.47910(10)	7.7792(17)	4.7461(15)
<i>b</i> [Å]	13.02450(10)	10.300(3)	15.253(9)
<i>c</i> [Å]	22.38830(10)	10.4076(19)	8.779(3)
$\alpha$ [°]	79.3390(10)	78.833(8)	90
$\beta$ [°]	86.6270(10)	82.411(11)	100.536(12)
$\gamma$ [°]	86.6760(10)	78.433(9)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3280.00(4)	797.8(3)	624.8(5)
<i>Z</i>	2	1	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.151	1.175	1.333
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.495	0.071	0.485
<i>F</i> (000)	1230	306	260
Beugungsbereich	2.010 bis 70.071°	2.004 bis 26.021°	2.360 bis 26.003°
Gemessene Reflexe	134016	18630	11347
Unabhängige Reflexe	12419	3138	1278
Minimale/maximale Transmission	0.613/1.000	0.6717/0.7454	0.6453/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	12419 / 791 / 0	3138 / 194 / 0	1278 / 74 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	0.856	1.057	1.101
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0359, wR <sub>2</sub> = 0.0939	R <sub>1</sub> = 0.0393, wR <sub>2</sub> = 0.0931	R <sub>1</sub> = 0.0268, wR <sub>2</sub> = 0.0707
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0383, wR <sub>2</sub> = 0.0962	R <sub>1</sub> = 0.0477, wR <sub>2</sub> = 0.0986	R <sub>1</sub> = 0.0285, wR <sub>2</sub> = 0.0719
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.315 / -0.199	0.307 / -0.201	0.387 / -0.162

Tabelle 18. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **144**, **III** und **145**.

Verbindung	144	III	145
CCDC-Nummer	2262612	2262613	2262614
Empirische Formel	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	821.66	750.76	764.64
Temperatur [K]	100(2)	100.01(10)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 1.54184	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> , 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	$\bar{P}1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	10.28370(10)	10.46080(10)	9.713(5)
<i>b</i> [Å]	17.2798(2)	16.0889(2)	10.912(3)
<i>c</i> [Å]	14.67010(10)	27.5142(2)	23.964(8)
$\alpha$ [°]	90	90	96.96(2)
$\beta$ [°]	99.8350(10)	91.0330(10)	91.439(14)
$\gamma$ [°]	90	90	110.882(17)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2568.57(4)	4629.96(8)	2349.2(16)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.062	1.077	1.081
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.373	0.445	0.060
<i>F</i> (000)	892	1648	836
Beugungsbereich	3.987 bis 70.051°	3.182 bis 72.127°	2.017 bis 25.681°
Gemessene Reflexe	52571	46057	59897
Unabhängige Reflexe	4880	9074	8878
Minimale/maximale Transmission	0.662/1.000	0.959/0.980	0.5883/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	4880 / 529 / 1086	9074 / 523 / 0	8878 / 861 / 1278
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.081	1.037	1.071
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1019, wR <sub>2</sub> = 0.2353	R <sub>1</sub> = 0.0474, wR <sub>2</sub> = 0.1179	R <sub>1</sub> = 0.0710, wR <sub>2</sub> = 0.1404
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1049, wR <sub>2</sub> = 0.2369	R <sub>1</sub> = 0.0564, wR <sub>2</sub> = 0.1232	R <sub>1</sub> = 0.1212, wR <sub>2</sub> = 0.1596
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.457 / -0.410	0.677 / -0.218	0.282 / -0.233

Tabelle 19. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter von **146**, **148**, und **IV**.

Verbindung	146	148	IV
CCDC-Nummer	–	2207164	2262611
Empirische Formel	C <sub>59</sub> H <sub>84</sub> B <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	C <sub>138</sub> H <sub>166</sub> B <sub>4</sub> N <sub>4</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	958.90	467.41	1923.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ , 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	CuK $\alpha$ , 1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	$\bar{P}1$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> [Å]	11.072(2)	7.264(4)	15.8319(2)
<i>b</i> [Å]	23.018(6)	17.593(14)	17.4459(2)
<i>c</i> [Å]	20.497(6)	20.353(12)	22.9143(4)
$\alpha$ [°]	90	90	74.8730(10)
$\beta$ [°]	98.262(10)	90	78.0040(10)
$\gamma$ [°]	90	90	67.6120(10)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5169(2)	2601(3)	5607.31(15)
<i>Z</i>	4	8	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.232	2.387	1.140
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.270	12.343	0.477
<i>F</i> (000)	2072	1728	2084
Beugungsbereich	2.035 bis 26.089°	2.001 bis 26.018°	2.796 bis 68.245°
Gemessene Reflexe	72093	22746	106574
Unabhängige Reflexe	10211	2557	20363
Minimale/maximale Transmission	0.6739/0.7453	0.0503/0.1509	0.815/1.000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10211 / 752 / 400	2557 / 145 / 0	20363 / 1347 / 0
<i>Goodness-of-fit</i> von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.081	1.050	1.050
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0527, wR <sub>2</sub> = 0.1037	R <sub>1</sub> = 0.0333, wR <sub>2</sub> = 0.0729	R <sub>1</sub> = 0.0428, wR <sub>2</sub> = 0.1103
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0779, wR <sub>2</sub> = 0.1132	R <sub>1</sub> = 0.0427, wR <sub>2</sub> = 0.0772	R <sub>1</sub> = 0.0564, wR <sub>2</sub> = 0.1169
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.403 / -0.403	0.727 / -0.790	0.423 / -0.250

Tabelle 20. Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerungsparameter **151**.

Verbindung	151
CCDC-Nummer	2262615
Empirische Formel	C <sub>80</sub> H <sub>114</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	1219.23
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung $\lambda$ [Å]	Cu <sub>K</sub> $\alpha$ , 1.54184
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Abmessungen der Einheitszelle</i>	
$a$ [Å]	13.8022(4)
$b$ [Å]	13.8268(4)
$c$ [Å]	20.7777(8)
$\alpha$ [°]	76.017(3)
$\beta$ [°]	73.543(3)
$\gamma$ [°]	71.162(3)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3549.5(2)
$Z$	2
Berechnete Dichte [Mg m <sup>-3</sup> ]	1.141
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.520
$F(000)$	1328
Beugungsbereich	3.425 bis 68.251°
Gemessene Reflexe	21017
Unabhängige Reflexe	21017
Minimale/maximale Transmission	0.82191/1.00000
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	21017 / 986 / 571
<i>Goodness-of-fit</i> von $F^2$	1.046
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0546, wR <sub>2</sub> = 0.1338
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0821, wR <sub>2</sub> = 0.1466
Maximale/minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.341 / -0.271

## VII Literaturverzeichnis

- [1] M. Dietz, *Masterarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [2] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1825**, *115*, 440–466.
- [3] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, *3*, 98–110.
- [4] A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *162*, 77–124.
- [5] A. W. V. Hofmann, *Proc. R. Soc. Lond.* **1857**, *8*, 1–3.
- [6] K. Lonsdale, *Nature* **1928**, *122*, 810–810.
- [7] K. Lonsdale, *Proc. R. Soc. A* **1929**, *123*, 494–515.
- [8] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286.
- [9] E. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310–337.
- [10] E. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628–648.
- [11] R. S. Mulliken, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1271–1278.
- [12] B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1410–1411.
- [13] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **1954**, *32*, 339–346.
- [14] E. G. Cox, *Proc. R. Soc. A* **1932**, *135*, 491–498.
- [15] E. G. Cox, J. A. S. Smith, *Nature* **1954**, *173*, 75–75.
- [16] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Nature* **1955**, *175*, 766–766.
- [17] E. G. Cox, *Nature* **1928**, *122*, 401–401.
- [18] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, **1958**, *247*, 1–21.
- [19] P. W. Atkins, J. de Paula, J. J. Keeler, *Physikalische Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.
- [20] R. Breslow, *Chem. Eng. News* **1965**, *43*, 90–100.
- [21] R. Breslow, J. Brown, J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4383–4390.
- [22] R. Breslow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 565–570.
- [23] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [24] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. A* **1937**, *161*, 220–235.
- [25] H. A. Jahn, *Proc. R. Soc. A* **1938**, *164*, 117–131.
- [26] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370.
- [27] A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K. D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650.
- [28] G. Raabe, E. Heyne, W. Schleker, J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 678–681.
- [29] G. Raabe, W. Schleker, E. Heyne, J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch. A* **1986**, *42*, 352–360.



- [30] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 295–296.
- [31] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900.
- [32] J. Singh, Y. Wang, G. Raabe, *Z. Naturforsch. A* **2010**, *65*, 113–122.
- [33] I. Krummenacher, J. K. Schuster, H. Braunschweig, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups* (Eds.: I. Marek, M. Gandelman), John Wiley & Sons, **2019**, pp. 1–38.
- [34] A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804–1805.
- [35] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 2891–2893.
- [36] G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics* **1995**, *14*, 471–480.
- [37] G. E. Herberich, U. Englert, M. U. Schmidt, R. Standt, *Organometallics* **1996**, *15*, 2707–2712.
- [38] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644–1654.
- [39] A. J. Ashe, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865–6866.
- [40] A. J. Ashe, III, W. Butler, H. F. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7066–7067.
- [41] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480–8481.
- [42] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329–6330.
- [43] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2875–2878.
- [44] M. Henkelmann, A. Omlor, M. Bolte, V. Schünemann, H.-W. Lerner, J. Noga, P. Hrobárik, M. Wagner, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1608–1617.
- [45] G. E. Herberich, H. Ohst, *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 25* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1986**, pp. 199–236.
- [46] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1319–1325.
- [47] D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 513–519.
- [48] D. W. Clack, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 183–188.
- [49] M. C. Boehm, R. Gleiter, G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2129–2138.
- [50] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 805–806.
- [51] G. E. Herberich, H. J. Becker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 184–185.
- [52] G. E. Herberich, W. Koch, H. Lueken, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 17–23.

- [53] R. Boese, N. Finke, T. Keil, P. Paetzold, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1327–1332.
- [54] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [55] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589.
- [56] P. S. Maddren, A. Modinos, P. L. Timms, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1272–1277.
- [57] J. A. K. Howard, I. W. Kerr, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2466–2469.
- [58] G. E. Herberich, B. Hessner, **1978**, *33*, 180–182.
- [59] G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C36–C40.
- [60] G. E. Herberich, B. Hessner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.
- [61] G. E. Herberich, B. Hessner, M. Hostalek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 642–643.
- [62] G. E. Herberich, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C16–C18.
- [63] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, H. Ohst, D. Söhnen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 420–433.
- [64] G. E. Herberich, H. Ohst, **1983**, *38*, 1388–1391.
- [65] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 969–970.
- [66] C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2306–2308.
- [67] W. Kaim, H. Bock, P. Hawker, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 577–578.
- [68] H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms, P. Hawker, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3196–3207.
- [69] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. M. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275.
- [70] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082–9085.
- [71] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [72] U. S. D. Paul, M. J. Krauß, U. Radius, *Chem. Unserer Zeit* **2019**, *53*, 212–223.
- [73] J. Böhnke, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- [74] V. Paprocki, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.

- [75] J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848–853.
- [76] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, C71–C79.
- [77] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc. Res.* **1953**, 2939–2947.
- [78] D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 1–8.
- [79] V. Paprocki, P. Hrobárik, K. L. M. Harriman, M. S. Luff, T. Kupfer, M. Kaupp, M. Murugesu, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13109–13115.
- [80] P. Müller, S. Huck, H. Köppel, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1476–1484.
- [81] P. Müller, B. Gangnus, H. Pritzkow, H. Schulz, M. Stephan, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 235–243.
- [82] P. Müller, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 41–47.
- [83] A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762–5765.
- [84] E. von Grotthuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14067–14071.
- [85] E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491–16495.
- [86] S. E. Prey, M. Wagner, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2290–2309.
- [87] J. E. Barker, A. D. Obi, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2028–2034.
- [88] J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032–11035.
- [89] D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340.
- [90] D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7150–7155.
- [91] Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 3613–3659.
- [92] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338–19343.
- [93] U. S. D. Paul, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3362–3375.
- [94] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [95] S. Agnoli, M. Favaro, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5002–5025.

- [96] S. Osumi, S. Saito, C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 219–227.
- [97] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [98] Y. Su, R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346–378.
- [99] A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842–1846.
- [100] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1957–1958.
- [101] L. Wang, Y. Fang, H. Mao, Y. Qu, J. Zuo, Z. Zhang, G. Tan, X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6930–6936.
- [102] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [103] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068.
- [104] 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.
- [105] M. Härterich, B. Ritschel, M. Arrowsmith, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18339–18345.
- [106] A. Gärtner, L. Meier, M. Arrowsmith, M. Dietz, I. Krummenacher, R. Bertermann, F. Fantuzzi, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21363–21370.
- [107] P. Kiprof, C. N. Sandness, A. J. LePine, J. A. Kallestad, A. Y. Koposov, V. G. Young, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4847–4850.
- [108] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 927–928.
- [109] S.-M. Zendaoui, B. Zouhoune, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2554–2564.
- [110] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Res.* **1959**, 2003–2005.
- [111] J. Loliger, R. Scheffold, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 646.
- [112] V. Beck, A. R. Cowley, D. O'Hare, *Organometallics* **2004**, *23*, 4265–4270.
- [113] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Auflage*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [114] E. I. Solomon, J. W. Ginsbach, T. Kroll, L. V. Liu, E. M. Pierce, M. F. Qayyum, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 595–622.

- [115] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479–5480.
- [116] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [117] J. R. d. Laeter, J. K. Böhlke, P. D. Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 683–800.
- [118] T. S. Janik, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Organometallics* **1993**, *12*, 1682–1685.
- [119] C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8165–8166.
- [120] R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5034–5039.
- [121] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, 131–145.
- [122] F. A. Cotton, G. Yagupsky, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 15–20.
- [123] B. E. Bursten, M. G. Gatter, K. I. Goldberg, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2001–2011.
- [124] T. A. Albright, R. Hoffmann, Y.-C. Tse, T. D'Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3812–3821.
- [125] S. R. Weber, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 45–54.
- [126] J. Chen, J. Yin, Z. Fan, W. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2803–2808.
- [127] K. Roder, H. Werner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 833–840.
- [128] S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1876–1881.
- [129] E. Ramos-Cordoba, V. Postils, P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1501–1508.
- [130] M. Dietz, M. Arrowsmith, S. Reichl, L. I. Lugo-Fuentes, J. O. C. Jiménez-Halla, M. Scheer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206840.
- [131] L. Giusti, V. R. Landaeta, M. Vanni, J. A. Kelly, R. Wolf, M. Caporali, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213927.
- [132] M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8406–8434.
- [133] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86.
- [134] A. Cavaillé, N. Saffon-Merceron, N. Nebra, M. Fustier-Boutignon, N. Mézailles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1874–1878.
- [135] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [136] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38.
- [137] T.-Y. Luh, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 255–276.

- [138] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [139] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461–7463.
- [140] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammler, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298–2300.
- [141] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205–208.
- [142] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132–2134.
- [143] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [144] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517–9520.
- [145] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, C. Kaufmann, A. K. Phukan, C. Schneider, Q. Ye, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4099–4104.
- [146] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120–10123.
- [147] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330.
- [148] L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, T. Delord, B. T. Bancroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2617–2627.
- [149] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 716–717.
- [150] N. Agenet, V. Gandon, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8860–8871.
- [151] F. Hung-Low, C. A. Bradley, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2446–2457.
- [152] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [153] J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089–3091.
- [154] J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397–2407.
- [155] C. Duchemin, G. Smits, N. Cramer, *Organometallics* **2019**, *38*, 3939–3947.
- [156] W. S. Gallaway, E. F. Barker, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 88–97.
- [157] J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1969**, *25*, 749–760.
- [158] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.

- [159] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [160] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499–525.
- [161] R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 183–222.
- [162] G. Pampaloni, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 402–419.
- [163] A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2917–2940.
- [164] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 273–279.
- [165] J. Browning, C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 448–452.
- [166] P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Kumberger, G. Müller, **1990**, *45*, 897–908.
- [167] S. Zhu, M. M. Shoshani, S. A. Johnson, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 13176–13179.
- [168] C. A. Laskowski, A. J. M. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 771–773.
- [169] Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, *33*, 1276–1282.
- [170] A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3170–3173.
- [171] C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9414–9420.
- [172] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038–3046.
- [173] D. J. Mabbott, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 294–299.
- [174] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1979–1982.
- [175] K. M. Krebs, S. Freitag, J. J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 83–95.
- [176] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 483–484.
- [177] S. C. Dunn, N. Hazari, N. M. Jones, A. G. Moody, A. J. Blake, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2111–2124.
- [178] A. Glöckner, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4368–4378.
- [179] M. Peters, D. Baabe, M. Maekawa, D. Bockfeld, M.-K. Zaretske, M. Tamm, M. D. Walter, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16475–16486.
- [180] M. Peters, T. Bannenberg, D. Bockfeld, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4228–4238.

- [181] T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 879–882.
- [182] I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16141–16144.
- [183] C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802–13803.
- [184] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [185] U. S. D. Paul, C. Sieck, M. Haehnel, K. Hammond, T. B. Marder, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11005–11014.
- [186] J. Cornella, E. Gómez-Bengoa, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1997–2009.
- [187] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [188] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [189] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326–2337.
- [190] R. Beck, S. A. Johnson, *Organometallics* **2013**, *32*, 2944–2951.
- [191] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 42–43.
- [192] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [193] L. R. Byers, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 680–692.
- [194] S. Yruegas, H. Tang, G. Z. Bornovski, X. Su, S. Sung, M. B. Hall, M. Nippe, C. D. Martin, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16160–16167.
- [195] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [196] H. C. Clark, G. Ferguson, M. J. Hampden-Smith, H. Ruegger, B. L. Ruhl, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3120–3127.
- [197] L. A. Latif, C. Eaborn, A. P. Pidcock, N. S. Weng, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 217–221.
- [198] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115.
- [199] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.



- [200] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609.
- [201] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, J. Böhnke, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2252–2260.
- [202] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009–4012.
- [203] B. Wang, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2088–2092.
- [204] G. K. H. Goh, Y. Li, R. Kinjo, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7514–7518.
- [205] E. von Grotthuss, F. Nawa, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 26–30.
- [206] T. Matsumoto, Y. Matsui, M. Ito, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 607–613.
- [207] M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, L. Beneš, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 450–454.
- [208] R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16490–16493.
- [209] L. Dostál, R. Jambor, M. Erben, A. Růžička, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 614–616.
- [210] Z. Li, Y. Hou, Y. Li, A. Hinz, X. Chen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4849–4855.
- [211] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, V. Lochař, L. Beneš, F. de Proft, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10495–10497.
- [212] L. L. Cao, D. W. Stephan, *Organometallics* **2017**, *36*, 3163–3170.
- [213] D. Franz, T. Szilvási, E. Irran, S. Inoue, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10037.
- [214] A. Nordheider, T. Chivers, R. Thirumoorthi, I. Vargas-Baca, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6346–6348.
- [215] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 707–712.
- [216] D. N. Harpp, J. G. Gleason, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4181–4182.
- [217] D. N. Harpp, J. G. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2437–2445.
- [218] K. B. Capps, B. Wixmerten, A. Bauer, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2861–2864.
- [219] N. Metanis, E. Keinan, P. E. Dawson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7049–7053.
- [220] S. Dery, P. S. Reddy, L. Dery, R. Mousa, R. N. Dardashti, N. Metanis, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6207–6212.
- [221] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *6*, 561–562.
- [222] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.

- [223] C. Saalfrank, *Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**.
- [224] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0004.
- [225] M. R. Momeni, E. Rivard, A. Brown, *Organometallics* **2013**, *32*, 6201–6208.
- [226] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163.
- [227] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, T. Kupfer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7066–7071.
- [228] S. Hagspiel, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Hermann, V. Paprocki, R. Drescher, I. Krummenacher, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 551–555.
- [229] S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides: Syntheses and Applications. Auflage*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, U.K., **2010**.
- [230] D. Prieschl, M. Arrowsmith, M. Dietz, A. Rempel, M. Müller, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5681–5684.
- [231] F. Schorr, M. Arrowsmith, F. Fantuzzi, A. Rempel, H. Braunschweig, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6197–6203.
- [232] F. Lindl, S. Lin, I. Krummenacher, C. Lenczyk, A. Stoy, M. Müller, Z. Lin, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 338–342.
- [233] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006–8013.
- [234] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726.
- [235] F. Zimmermann, T. Lippert, C. Beyer, J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaun, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 986–993.
- [236] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [237] J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10629–10632.
- [238] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- [239] K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517–5521.
- [240] J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Avilés, G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309.
- [241] D.-e. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 332–335.
- [242] Z. Qu, D. Zhang, C. Liu, Y. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7909–7914.

- [243] J.-i. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3193–3197.
- [244] H. Chakraborty, A. Shukla, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 164301.
- [245] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [246] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281–14289.
- [247] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125–4128.
- [248] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 14–24.
- [249] A. Jančářík, J. Holec, Y. Nagata, M. Šámal, A. Gourdon, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 223.
- [250] A. Febenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
- [251] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1179–1186.
- [252] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. A* **1952**, *214*, 451–465.
- [253] R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 165–175.
- [254] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901–905.
- [255] S. Kirschner, J.-M. Mewes, M. Bolte, H.-W. Lerner, A. Dreuw, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5104–5116.
- [256] S. S. Eaton, K. M. More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560–6567.
- [257] M. Arrowsmith, J. D. Mattock, S. Hagspiel, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15272–15275.
- [258] J. I. Hoppeé, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 505.
- [259] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [260] 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.
- [261] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [262] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [263] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344–5348.
- [264] I. Chávez, A. Alvarez-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand, J. Manuel Manríquez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 126–132.
- [265] J. K. Cammack, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, A. Negrón, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4798–4800.

- [266] S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748–759.
- [267] J. M. Mayer, J. C. Calabrese, *Organometallics* **1984**, *3*, 1292–1298.
- [268] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorganic Syntheses*, **1990**, pp. 86–88.
- [269] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271–277.
- [270] R. A. Zingaro, B. H. Steeves, K. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 320–323.
- [271] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 761–769.
- [272] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deußenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.

## VIII Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** für die Möglichkeit bedanken, dass ich die vorliegende Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Vielen Dank Holger, für die tolle Arbeitsatmosphäre, dein stetiges Vertrauen in meine Arbeit und die freie Hand, die du mir bei der Bearbeitung meines Forschungsthemas gewährt hast. Danke auch für die exzellenten Arbeitsbedingungen, die du uns hier ermöglichst und die Unterstützung, die du mir in jeglicher Hinsicht auch für meinen weiteren beruflichen Weg zukommen lässt.

Der **Studienstiftung des deutschen Volkes** danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsstipendium sowie die Förderung meiner Konferenzaufenthalte während der Promotion.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Birgit Zepke** für die großartige Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten und die Unterstützung, die du uns auf deine humorvolle Art zukommen lässt. Ohne dich wären wir hier sicherlich total aufgeschmissen! Danke auch an **Katharina Richter** für die weitere organisatorische Unterstützung und die witzigen Unterhaltungen!

Ganz besonders möchte ich mich auch beim akademischen Dreigestirn **Dr. Merle Arrowsmith**, **Dr. Ivo Krummenacher** und **Dr. Rian Dewhurst** für die Unterstützung bei der Anfertigung von Manuskripten und eure einzigartige „magic selling power“ bedanken. Danke Merle, für deine offene Tür bei chemischen Fragen und Problemen, deine kreativen Ideen und die wissenschaftliche Eloquenz, mit der du unermüdlich hervorragende Publikationen anfertigst! Vielen Dank Ivo, für die Durchführung zahlreicher (VT)-ESR-spektroskopischer Messungen und die vielen Stunden, die du mit der Auswertung und Simulation der Spektren verbracht hast. Danke ebenfalls für die vielen cyclovoltammetrischen Messungen.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei **Dr. Krzysztof Radacki** für die Einführung in die hohe Kunst der Röntgenstrukturanalyse bedanken, aber auch für die Hilfe bei sowohl technischen als auch kristallographischen Problemen. Danke Krzys, für deinen unermüdlichen Einsatz bei der Betreuung der Diffraktometer, die wir manchmal mit nicht-so-ganz-Einkristallen quälen! Danke auch für die witzigen Gespräche bei Feierabendbieren, dein offenes Ohr und deine unterhaltsamen Anekdoten (oder Monologe).

Für das akribische Korrekturlesen, die kritischen Verbesserungsvorschläge und den Feinschliff dieser Arbeit möchte ich mich insbesondere bei **Dr. Merle Arrowsmith**, **Dr. Annalena Gärtner**, **Dr. Stephan Hagspiel**, **Dr. Fabian Schorr** und auch **Lisa Haufe** bedanken.

## DANKSAGUNG

---

Des Weiteren möchte ich mich bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Laura Wolz** und **Marie-Luise Schäfer** für die Aufnahme von NMR-Spektren und Durchführung von Spezialmessungen bedanken. Bei **Christoph Mahler** bedanke ich mich für die HRMS-Messungen und bei **Sabine Timmroth** sowie **Liselotte Michels** für die gemessenen Elementaranalysen. Zusätzlich möchte ich mich bei **Nils Schopper** für die Aufnahme der Raman-Spektren bedanken. Außerdem danke ich den Angestellten der Verwaltung, Werkstätten und der Haustechnik, die einen reibungslosen Laborbetrieb gewährleisten.

Für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen möchte ich mich bei **Prof. Dr. J. Oscar. C. Jiménez-Halla**, **Leonardo I. Lugo-Fuentes**, **Dr. Merle Arrowsmith** und **Lukas Endres** bedanken, die mit ihrer Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der chemischen Systeme geliefert und die gemeinsamen Publikationen dadurch immens bereichert haben.

Bei meinen weiteren Kooperationspartnern **Prof. Dr. Manfred Scheer** und **Dr. Stephan Reichl** möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, die Universität Regensburg zu besuchen und dort chemische Experimente durchführen zu dürfen.

Ein großer Dank geht zudem auch an **Kai Hammond** und **Carina Heer**. Danke, dass ich mich bei präparativen Fragen immer an euch wenden konnte und ihr mich stets mit Chemikalien von der „wishlist“ versorgt hab.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Praktikanten **Matthäus Marek** und **Hanna Hoh** sowie meinem Bacheloranden **Konstantin Drepper**, die stets fleißig mitgearbeitet haben und einen wichtigen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Ich hoffe, euch hat die Zeit ebenso viel Spaß gemacht wie mir!

Zudem danke ich allen aktuellen und auch ehemaligen Laborkollegen des absolut besten **Labors 02.003** für die Hilfsbereitschaft, die gemeinsamen Unternehmungen, die lustige Zeit und die stets gute (musikuntermalte) Atmosphäre.

Ein generelles Dankeschön gilt auch den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des **AK Braunschweig** und des **AK Lichtenberg** für die wunderbare Zeit und unvergleichliche Arbeitsatmosphäre! Danke für die schönen Weihnachtsfeiern, Sommerfeste, Grillgelegenheiten, Bamberg-Touren, Ski-Ausflüge, sonstige Unternehmungen und natürlich die unzähligen gefährlichen Feierabendbiere (RaAaAAaageCaaAaAge!). Vielen Dank für die freundliche Atmosphäre, den bereichernden wissenschaftlichen Austausch, die Hilfsbereitschaft und die gute Zeit! Ohne euch hätte das ganze hier nur halb so viel Spaß gemacht!

Einen besonderen Dank möchte ich dir widmen, **Anna**, für dein offenes Ohr in stressigen Zeiten, dein Durchhaltevermögen bei langen Sprachnachrichten und unsere wunderbare Freundschaft. **Lisa**, bei dir bedanke ich mich für deine humorvolle Art, mit der du mich immer zum Lachen bringst, die „psychologische Betreuung“ und deine Unterstützung in allen Lebenslagen. **Annalena**, bei dir möchte ich mich für deinen Rat bei Entscheidungsfragen und in schwierigen Situationen bedanken, in denen man sich dir stets anvertrauen kann.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei der gesamten Selfspace/Wolfsrudel-Gruppe. **Anna, Lisa, Annalena, Corinna, Nicola, Silvi, Dario, Malte, Peter, Fabi** und **Stephan**, ich danke euch für die unvergessliche Zeit während der Promotion. Egal ob gemeinsame Mittags- und Kaffeepausen, Ausflüge, Koch- und Spieleabende, Tagungen, Wanderungen, Reisen, Zwibis oder sonstige Freizeitaktivitäten, es war mir immer eine Freude und ich hoffe, dass wir auch in Zukunft noch viel gemeinsam erleben werden! Diesem Dank schließe ich auch **Eva, Theresa, Raphaela, Josi, JJ, Maxi M., Luis, Corni, Simon** und **Andi** an.

Danke an all meine **Freunde** und **Studienkollegen**, die mich nicht nur jederzeit unterstützen und motivieren, sondern auch in jeder Lebenslage für mich da sind. Hierbei danke ich besonders **Hannes** für unsere langjährige Freundschaft, die ich trotz größerer Distanz zu schätzen weiß.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner **Familie**, insbesondere meinen **Eltern** und meiner **Schwester** bedanken, die mir das Studium ermöglicht haben und mich stets bestärkt, ermutigt und bedingungslos unterstützt haben.