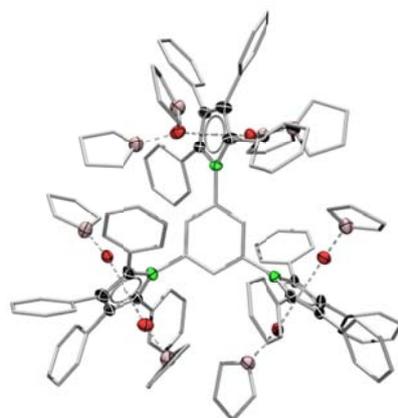




Julius-Maximilians-Universität Würzburg

# Synthese und Reaktivität neuartiger Borolverbindungen



Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

**DANIELA GAMON**

Würzburg 2012



# Synthese und Reaktivität neuartiger Borolverbindungen

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

Vorgelegt von  
Daniela Gamon

aus Meerane

Würzburg 2012



Eingereicht am: 31. 01. 2012

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert  
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig  
2. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert  
3. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum  
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 22.03. 2012

Doktorurkunde ausgehändigt am:



*Meiner Familie,  
Ching-Wen Chiu  
&  
den Jungs*



*"If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants"*

*I. Newton*

*&*

*"Put the lime in the coconut!"*

*H. Nilsson*



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2009 bis Januar 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**Synthesis, Coordination Behavior and Reduction Chemistry of Cymantrenyl-1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenyl)borole**

H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki  
*Chemistry A European Journal* **2012**, eingereicht.

**Synthesis, Structure and Reactivity of Borole-functionalized Ferrocenes**

H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki  
*Journal of the American Chemical Society* **2012**, eingereicht.

**Synthesis and Coordination Chemistry of 1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole**

H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki  
*Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4250–4252.

**The Pentaphenylborole-2,6-lutidine Adduct: A thermo- and photochromic System**

K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki  
*Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 2885–2888.  
*Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 2833–2836.

**The Reduction of Ferrocenylborole**

H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki  
*Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 9159–9162.  
*Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, *49*, 8975–8978.

**Probing Antiaromaticity: Resonance Raman Investigations of a Series of differently substituted Boroles**

J. Köhler, S. Lindenmeier, I. Fischer, H. Braunschweig, T. Kupfer, D. Gamon, C.-W. Chiu  
*Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 636–641.



Mein besonderer Dank gilt,

meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig. Dies bezieht sich nicht nur auf die Möglichkeit, diese Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen zu können, sondern vor allem für seine menschliche Art, die die Arbeit im Labor immer angenehm gemacht hat. Seine Begeisterung für die Chemie und das Interesse an all den unterschiedlichen Themen in seinem Arbeitskreis haben immer als Ansporn gedient, das Bestes zu geben. Wir alle wissen, dass es keine Selbstverständlichkeit ist einen Chef zu haben, den man zu jeder Zeit um Rat fragen kann und der sich auch mal zu einem gemütlichen Feierabendbierchen zu uns gesellt. Um es mit Worten zu sagen, die sehr oft fielen: „Wir haben den besten Chef der Welt!“

meinen lieben Laborkollegen

Christian Hörl. So einen Menschen wie dich gibt es wohl tatsächlich nur einmal. Danke!

Johannes Wahler für eine ganze Reihe von überaus komischen Geräuschen, Witzen und für das regelmäßige Aufdrehen des Swags, sowie für das mühevollen Korrekturlesen dieser Arbeit.

Qing Ye für Einblicke in die chinesische Kultur.

Allen Dreien zusammen sowie den ehemaligen Mitgliedern des legendären „(Far)East-labs“ 220 will ich für die wunderbaren vier Jahre danken, in denen ich mich immer sehr wohl gefühlt habe und es jeden Tag Spaß gemacht hat, ins Labor zu kommen. Nicht nur in chemischen Fragen haben mir die Jungs und Mädels immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und ich kann mit einigem Stolz sagen, dass wir an manchem Tag das lauteste Labor auf dem ganzen zweiten Stock waren und das will schon was heißen. Danke Jungs & Mädels!

Prof. Dr. Ching-Wen Chiu. Es war wirklich ein großes Glück mit ihr arbeiten zu können, da ich nahezu alle nötigen Techniken von ihr lernen konnte. Ganz nebenbei hat sie mir aber vor allem ein Gefühl für die Chemie vermittelt. Thank you Chiny!

Dr. Krzysztof Radacki. Bei Krys möchte ich mich nicht nur für die zur Verfügung Stellung seiner exzellenten Fähigkeiten als Kristallograph bedanken, sondern auch für seine wertvollen Ratschläge in allen Lebenslagen und dafür, dass er immer ein offenes Ohr für meine zahlreichen Sorgen hatte. Danke Krys!

Frank Gütthlein für die fast zehnjährige Kameradschaft und die vielen vielen vielen ... aufmunternden Worte sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis mit allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern möchte ich meinen ganz besonderen Dank für die wundervolle Zeit mit euch aussprechen und dass es immer etwas zu lachen gab und „das soll auch so bleiben!“

Sascha Stellwag für die Hilfe bei den Aufnahmen der IR-Spektren sowie für den nie enden wollenden Einsatz im Kampf mit dem ewig kränkelnden UV-Vis-Spektrometer. Wir werden nicht aufgeben!

Dr. Thomas Kupfer für die tolle Vorarbeit auf dem Gebiet der Borole sowie für die Durchsicht diverser Veröffentlichungen und für das Messen von Röntgenkristallstrukturen.

Alexander Damme möchte ich ebenfalls für das Messen von Röntgenkristallstrukturen danken und für mindestens 1000 Kleinigkeiten, die aufzuführen den Rahmen sprengen würden. Danke Alex!

Dr. Katharina Kraft für das Messen von Röntgenkristallstrukturen.

Meinem Forschungsstudenten Hauke Kelch für die tolle Zusammenarbeit. Auf ein Neues!

Dr. Ivo Krummenacher für die Hilfe bei den Cyclovoltammetriemessungen und für Schokolade.

Dominik Nied aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Breher für die Messung der ersten Cyclovoltammetriespektren.

Kai Ansoerg und seinem Forschungsstudenten Markus Hügel aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Engels und Robert Müller aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Kaupp für die Durchführung von quantenmechanischen Rechnungen sowie Juliane Köhler aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ingo Fischer für die Messung der Rama-Spektren.

Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer für die Durchführung von vielen teilweise recht aufwendigen NMR-Experimenten.

Liselotte Michels und Sabine Timroth für die Messung von zahllosen Elementaranalysen.

Ursula Rüppel, Sabine Timroth und Birgitt Zepke dafür, dass ich mich im Dschungel der Bürokratie nicht verlaufen habe.

Dr. Stephan Wagner für die Messung des MALDI-TOF-Massenspektrums.

Berthold Fertig für die Anfertigung von Glasgeräten.

Meinem Chef #2 und der gesamten Familie Fick für die jahrelange Unterstützung und Freundschaft möchte ich einen ganz besonderen Dank aussprechen. Durch euch habe ich hier auch ein zweites Zuhause gefunden.

Irene Schulz für ihre Freundschaft, die viele Geduld die sie mit mir hatte und, dass sie sich meine stundenlangen Monologe angehört hat. Halte weiter durch meine liebe Irene!!

Claudia Kobelt für die langjährige Kameradschaft und dafür, dass sie immer mit mir einkaufen und essen gegangen ist. Wenn es dich nicht gäbe, wäre ich wohl irgendwann mittendrin verhungert.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in der ganzen langen Zeit immer unterstützt und an mich geglaubt hat und mir vor allem die Freiheit gelassen hat, meinen eigenen Weg zu finden. Danke! ♥



## Inhaltsverzeichnis

<b>I. EINLEITUNG</b> .....	<b>27</b>
<b>1. Antiaromatische cyclische Systeme</b> .....	<b>27</b>
1.1. Antiaromatizität und das Cyclopentadienyl-Kation .....	27
1.2. Das Borol.....	31
<b>2. Spezielle Analysemethoden</b> .....	<b>34</b>
2.1. UV-Vis-Spektroskopie .....	34
a. Theoretische Grundlagen und Chromophore.....	34
b. Messaufbau und Probenvorbereitung.....	37
c. Anwendungen .....	38
2.2. Cyclovoltammetrie .....	38
a. Messaufbau und Probenvorbereitung .....	39
b. Experimentelle Grundlagen und einfacher Elektronentransfer .....	40
2.3. EPR-Spektroskopie.....	42
a. Theoretische Grundlagen .....	42
b. Messaufbau, Funktion und Spektren.....	44
c. Anwendungen .....	47
2.4. Raman-Spektroskopie.....	47
a. Theoretische Grundlagen und Spektren.....	48
b. Messaufbau und Anwendungen .....	50
<b>3. Die Geschichte des Borols</b> .....	<b>52</b>
<b>II. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>61</b>
<b>1. Pentaphenylborol Lewis-Basen-Addukte</b> .....	<b>61</b>
1.1. Klassische Lewis-Säure-Base-Addukte .....	61
1.2. Untersuchungen an dem frustrierten Lewis-Säure-Base-Paar Pentaphenylborol-2,6-Lutidin .....	64
<b>2. Bis- und Tris-boroly-benzole</b> .....	<b>73</b>
2.1. Synthese und Eigenschaften von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol und 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol sowie von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol.....	73
2.2. Lewis-Säure-Base-Addukte von Bis- und Tris-boroly-benzolen .....	77
a. 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol .....	77
b. 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol.....	83
c. 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol.....	90
2.3. Reduktion von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol mit Lithium und Magnesium .....	99

<b>3. trans-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben</b> .....	<b>105</b>
3.1. Synthese und Eigenschaften .....	105
3.2. Lewis-Säure-Base-Addukte .....	107
<b>4. Borolylferrocene</b> .....	<b>111</b>
4.1. Synthese und Eigenschaften .....	111
a. [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol].....	111
b. [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen].....	114
c. [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetra-phenylborolyl)ferrocen]	
.....	118
4.2. Lewis-Säure-Base-Addukte .....	123
a. [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol].....	123
b. [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen].....	130
4.3. Elektrochemische und chemische Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] ..	136
a. Kaliumgraphit.....	136
b. Lithium-Sand .....	145
c. Natrium-Naphthalid.....	147
d. Magnesium oder Magnesium-Anthracen ( <i>Bogdanović-Magnesium</i> ) .....	151
4.4. Elektrochemische und chemische Reduktion von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen]	
mit Lithium-Naphthalid, Natrium-Naphthalid oder Kalium-Graphit.....	156
<b>5. Borolylcymantrene</b> .....	<b>160</b>
5.1. Synthese und Eigenschaften .....	160
<b>Exkurs: Inkrement I</b> .....	<b>165</b>
5.2. Lewis-Säure-Base-Addukte .....	167
a. [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] .....	167
b. [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylcymantren].....	171
5.3. Elektrochemische und chemische Reduktion .....	175
a. [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] .....	175
b. [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylcymantren].....	177
<b>Exkurs: Inkrement II</b> .....	<b>182</b>
<b>6. Basenübertragungsreaktionen</b> .....	<b>184</b>
<b>III. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>191</b>
<b>IV. SUMMARY</b> .....	<b>200</b>
<b>IV. EXPERIMENTELLE ARBEITEN</b> .....	<b>209</b>

<b>1. Allgemeines .....</b>	<b>209</b>
1.1. Arbeitsmethoden .....	209
1.2. Analysenmethoden .....	209
1.3. Ausgangsverbindungen.....	210
<b>2. Synthese von Pentaphenylborol Lewis-Basen-Addukte .....</b>	<b>211</b>
<b>3. Synthese von Bis- und Tris-borolyl-benzolen sowie Lewis-Säure-Base-Addukte und Reduktion .....</b>	<b>215</b>
<b>4. Synthese von <i>trans</i>-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben und Lewis-Säure-Base-Addukte .....</b>	<b>227</b>
<b>5. Synthese von Borolylferrocenen sowie Lewis-Säure-Base-Addukten und Reduktion .....</b>	<b>231</b>
<b>6. Synthese von Borolylcymantrenen sowie Lewis-Säure-Base-Addukten und Reduktion .....</b>	<b>242</b>
<b>V. KRISTALLSTRUKTURANALYSE .....</b>	<b>250</b>
1. Anhang zur Kristallstrukturanalyse .....	251
<b>VII. ANHANG ZU QUANTENMECHANISCHE RECHNUNGEN .....</b>	<b>263</b>
<b>VII. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>286</b>



## ***Abkürzungsverzeichnis***

Abb.	Abbildung	q	quartär
$\alpha^*$	„dip“-Winkel	R	Rest
Äq.	Äquivalent	RT	Raumtemperatur
br	breit	s	Singulett
ber.	berechnet	THF	Tetrahydrofuran
c	Konzentration	TMS	Tetramethylsilyl
Cp	$\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	tr	tertiär
DCM	Dichlormethan	UV-Vis	Ultraviolett-sichtbar
DEE	Diethylether	ÜZ	Übergangszustand
DFT	Dichtefunktionaltheorie	X <sub>B</sub>	Zentroid des Borol-Rings
EPR/ESR	Electron Spin Resonance/Electron Paramagnetic Resonance	X <sub>Cp</sub>	Zentroid des C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -Rings
		X <sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></sub>	Zentroid des C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Rings
		z. B.	zum Beispiel
gef.	gefunden		
h	Stunden		
HOMO	highest occupied molecular orbital		
IR	Infrarot		
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital		
M	Metall		
m	Multipllett		
Me	Methyl-		
min	Minuten		
MO	Molekülorbital		
NICS	Nuclear independent chemical shift		
NMR	kernmagnetische Resonanz		
Ph	Phenyl-		
ppm	parts per million		

### ***Verzeichnis nummerierter Verbindungen***

- 15 Pentaphenylborol
- 25 [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]
- 40 Pentaphenylborol-1-(4-methylpyridin)
- 41 Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin)
- 42 Pentaphenylborol-1-(4-dimethylaminopyridin)
- 43 Pentaphenylborol-1-(pyridin-4-carbonitril)
- 47 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol
- 49 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol
- 51 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol
- 52 1,3-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 53 1,3-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 54 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 55 1,3-Bis{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 56 1,3-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 57 1,4-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 58 1,4-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 59 1,4-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 60 1,4-Bis{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 61 1,4-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 62 1-{(3,5-Dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-4-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol
- 63 1,3,5-Tris{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 64 1,3,5-Tris{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 65 1,3,5-Tris{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 66 1,3,5-Tris{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol
- 67 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-5-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol
- 68 Hexalithium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol]
- 69 Trimagnesium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol]
- 72 *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly-stilben
- 73 *trans*-4,4'-Bis{1-(4-*tert*-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}stilben

## I. Einleitung

---

- 74 *trans*-4,4'-Bis{1-(3-trimethylstannylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}stilben
- 75 *trans*-4,4'-Bis{1-(4,4'-bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}stilben
- 78 [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 82 [*ansa*-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen]
- 83 [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 84 [1-(Pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 85 [1-(4,4'-Bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 86 [1-(4,4'-Bipyridyl)bis{2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen}]
- 88 [1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]ferrocen]
- 89 [1,1'-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]ferrocen]
- 90 Monokalium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 91 Dikalium[{ $\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]{ $\eta^5$ -cyclopentadienyl]eisen]
- 92 Dilithium[{ $\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]{ $\eta^5$ -cyclopentadienyl]eisen]
- 93 Dinatrium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 94 Dinatrium[{ $\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]{ $\eta^5$ -cyclopentadienyl]eisen]
- 95 Magnesium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen]
- 96 Tetralithium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]ferrocen]
- 97 Tetranatrium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]ferrocen]
- 98 Tetrakalium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]ferrocen]
- 100 [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]
- 102 [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren]
- 103 [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren]
- 104 [1-(4-*tert*-Butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren]
- 105 [1-(4-Dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren]
- 106 [1,3-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]cymantren]
- 107 [1,3-Bis{1-(4-*tert*-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]cymantren]
- 108 [1,3-Bis{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]cymantren]
- 109 Dikalium[{ $\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]tricarbonylmangan]
- 110 Tetrakalium[1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]cymantren]
- 111 Dimagnesium[1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]cymantren]

# I. Einleitung

## 1. Antiaromatische cyclische Systeme

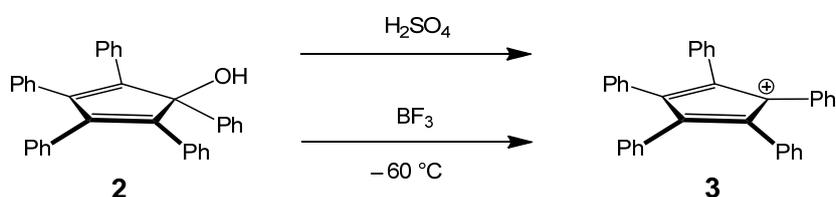
### 1.1. Antiaromatizität und das Cyclopentadienyl-Kation

Das Konzept der Antiaromatizität in konjugierten, cyclischen, organischen Molekülen wurde erstmals von *Breslow* vorgestellt.<sup>[1,2]</sup> Er fand magnetische, spektroskopische und thermodynamische Kriterien zur Beschreibung der Antiaromatizität. Nach wie vor bleibt diese jedoch noch schwerer fassbar als die Aromatizität,<sup>[3]</sup> daher wird ihre Definition bis heute kontrovers in der Literatur diskutiert. Das anhaltende Interesse an der Antiaromatizität zeigt jedoch die Bedeutung des Konzeptes, da ein starker Einfluss auf die Eigenschaften chemischer Systeme auf die Antiaromatizität zurückgeführt wird.<sup>[4,5]</sup> Die von *Breslow* eingeführten Kriterien für die Einstufung von Antiaromatizität wurden in der folgenden Weise zusammengefasst. Sie gelten vor allem für neutrale Systeme im Singulett-Zustand mit einer geraden Anzahl von  $\pi$ -Elektronen. Nach dieser Definition ist ein System antiaromatisch, wenn es  $4n$   $\pi$ -Elektronen besitzt, welche durch Konjugation eine erhebliche Destabilisierung verursachen. Die Systeme weisen eine kleinere Delokalisierung als die korrespondierenden Olefine auf wobei der HOMO-LUMO-Abstand ebenfalls kleiner als der der entsprechenden Olefine sein muss. Aufgrund der geringen Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen wird eine starke Bindungslängen-Alternanz erwartet. Der Diamagnetismus solcher Verbindungen ist klein, genauso wie die magnetische Suszeptibilität. In den UV-Vis-Spektren werden Banden bei relativ kleinen Energien gefunden, was auf den geringen HOMO-LUMO-Abstand zurückzuführen ist. Außerdem werden in IR- und Raman-Spektren niedrige Symmetrien erwartet.<sup>[6]</sup> *Baird*<sup>[7]</sup> und *Schleyer* fanden die ersten Anzeichen für den komplementären Charakter von Aromatizität und Antiaromatizität im Hinblick auf Triplett- und Singulett-Zustände. So kann ein System im Singulett-Zustand antiaromatisch, im Triplett-Zustand dagegen aber aromatisch sein.<sup>[8]</sup> Ein weiteres Kriterium für Antiaromatizität ist das Auftreten von Strukturisomeren mit erniedrigter Symmetrie. Diese weichen durch Jahn-Teller-Verzerrung der ungleichmäßigen Besetzung von entarteten Orbitalen aus.<sup>[9,10]</sup> Die verzerrten Geometrien sind energetisch günstiger als

## I. Einleitung

---

vollständig konjugierte Systeme, wobei die Energieunterschiede in der Regel gering sind.<sup>[1]</sup> Eine wichtige Größe bei der Festlegung der Antiaromatizität sind die *nuclear independent chemical shifts* (NICS). Die absolute magnetische Ab- oder Entschirmung eines schweren Dummy-Atoms, welches im Ringmittelpunkt positioniert wird, wird berechnet und nach der Konvention der NMR-Verschiebung eingeteilt. In einem antiaromatischen System wird das Dummy-Atom entschirmt und besitzt somit positiv, große NICS Werte.<sup>[11,12]</sup> Das Cyclopentadienyl-Kation (**1**) zählt mit  $4\pi$ -Elektronen zu den antiaromatischen Systemen, welches aufgrund des zu erwartenden Triplett-Grundzustand reges Interesse erweckte.<sup>[1,13]</sup>



**Gleichung 1.** Darstellung des Pentaphenylcyclopentadienyl-Kations (**3**)

Schon im Jahr 1925 berichteten *Ziegler* und *Schnell* von der Synthese des Pentaphenylcyclopentadienyl-Kations (**3**), welches sie durch die Reaktion des entsprechenden Cyclopentadienols **2** mit Schwefelsäure erhalten konnten.<sup>[14]</sup> In späteren Studien wurde dieses von *Breslow* genauer untersucht.<sup>[15,16]</sup> Durch Reaktion von **2** mit  $\text{BF}_3$  bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  konnte das Kation **3** als tiefblaue Lösung erzeugt werden. Ein Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigte eine Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 650\text{ nm}$  und zwei Schultern im Bereich von  $\lambda = 550$  und  $750\text{ nm}$ . Die Schulter bei  $550\text{ nm}$  wurde durch beginnende Zersetzung von **3** intensiver, da das Kation nur bei Temperaturen unter  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  stabil war. Ein ESR-Spektrum, aufgenommen bei  $-110\text{ }^\circ\text{C}$ , belegte jedoch einen Singulett-Grundzustand. Bei der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wurde festgestellt, dass 2% des Kations im Triplett-Zustand vorlagen, wodurch eine Untersuchung durch NMR-Spektroskopie nicht möglich war. Es wurde geschlossen, dass **3** aufgrund seiner Größe einen Singulett-Grundzustand besitzt, aber auch energetisch naheliegende Triplett-Zustände vorhanden sind, was zu einem schnellen *inter system crossing* (ISC) zwischen diesen führt. Quantenmechanische Berechnungen ergaben einen Unterschied von weniger als  $1\text{ kcal/mol}$  zwischen Singulett- und Triplett-Zustand.<sup>[17,18]</sup>

## I. Einleitung

---

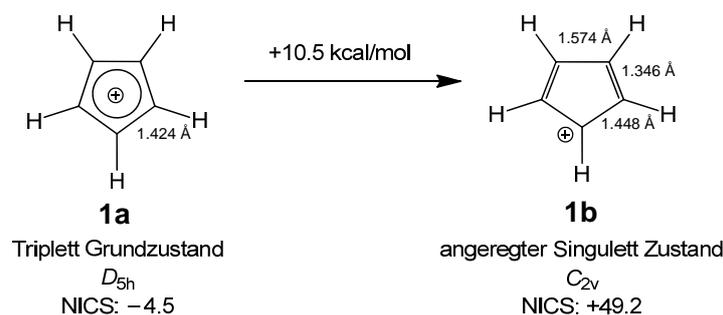


**Gleichung 2.** Darstellung des Pentachlorcyclopentadienyl-Kations (**5**)

Der zu erwartende Triplett-Grundzustand wurde weder bei **3**, noch bei ähnlichen Systemen gefunden, in denen ein Phenylring durch entweder einen anderen Aromaten oder eine Alkylgruppe ersetzt war. Daher wurde der Forschungsschwerpunkt auf kleinere Verbindungen gelegt. Diese sollten einen größeren Energiegewinn durch die Triplett-Besetzung erfahren und weniger Möglichkeiten haben, durch Torsionen ihre Geometrie zu verändern. In einer SbF<sub>5</sub>-Matrix konnte das Pentachlorcyclopentadienyl-Kation (**5**) aus Hexachlorcyclopentadien (**4**) erzeugt werden jedoch nur in sehr geringem Maß. Daher konnte z. B. die magnetische Suszeptibilität nicht bestimmt und nur in einer Matrix ESR-Spektren von **5** aufgenommen werden. Diese belegten eindeutig, dass **5** als Triplett vorliegt.<sup>[13,16]</sup> Ein IR-Spektrum, ebenfalls in der SbF<sub>5</sub>-Matrix aufgenommen, zeigte, dass **5** in einer D<sub>5h</sub>-Symmetrie vorliegt, was durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt wurde.<sup>[19,20]</sup> Das unsubstituierte Cyclopentadienyl-Kation (**1**) konnte ebenfalls nur in einer Matrix erzeugt werden, wobei der Triplett-Grundzustand eindeutig belegt wurde.<sup>[17]</sup> Bei der Halogenabstraktion von IC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> mit Silberperchlorat konnten hingegen nur Dimerisierungsprodukte isoliert werden<sup>[21]</sup> und auch die elektrochemische Oxidation des Cyclopentadienyl-Anions führte nicht zur Bildung von **1**.<sup>[22]</sup>

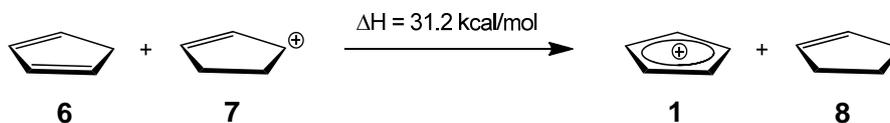
## I. Einleitung

---



**Abbildung 1.** Gegenüberstellung der Strukturisomere **1a** und **1b** des Cyclopentadienyl-Kations (**1**)

Es wurde festgestellt, dass **1** weniger delokalisiert vorliegt als **5**, aber wie dieses eine  $D_{5h}$  Symmetrie besitzt. Durch quantenmechanische Rechnungen wurde ein energetischer Unterschied von  $+10.5 \text{ kcal/mol}$  zwischen der günstigeren  $D_{5h}$ -Triplet-Geometrie **1a** und der  $C_{2v}$ -Singulett-Geometrie **1b** bestimmt.<sup>[8,11,23]</sup> In der Triplet-Geometrie **1a** sind aufgrund der hohen Symmetrie alle C–C-Bindungen mit  $1.424 \text{ \AA}$  gleich lang. Dies würde jedoch eine hohe Delokalisation zur Folge haben und widerspricht den Eingangs erläuterten Kriterien für antiaromatische Systeme. Tatsächlich wird der NICS Wert von **1a** auf  $-4.5$  bestimmt, was somit einem aromatischen oder nichtaromatischen System entspricht. Dies bestätigt die Annahme von *Baird* und *Schleyer*, dass  $4n \pi$ -Systeme im Triplet-Zustand nicht antiaromatisch sondern aromatisch sind. Im Gegensatz dazu wird für die Singulett-Geometrie (**1b**) ein NICS Wert von  $+49.2$  gefunden, der zusammen mit der erwartenden starken Bindungslängen-Alternanz innerhalb des Rings die Antiaromatizität eindeutig bestätigt.<sup>[8,11,24-27]</sup>



**Gleichung 3.** Reaktion von Cyclopentadien (**6**) mit dem Cyclopenten-Kation **7**.

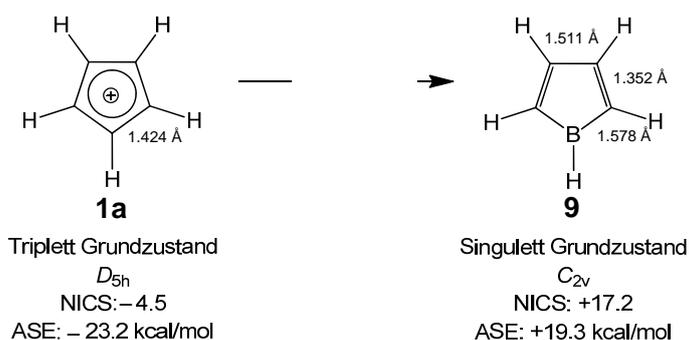
Die Enthalpie der Reaktion, gezeigt in Gleichung 3, konnte auf  $\Delta H = 31.2 \text{ kcal/mol}$  bestimmt werden und veranschaulicht damit die enorme Destabilisierung von **1** im Vergleich zu

## I. Einleitung

---

Kation **7**, welches durch Delokalisation eine hohe Stabilisierung erfährt. Dieses Resultat verdeutlicht den großen energetischen Nachteil der durch die Antiaromatizität entsteht.<sup>[28]</sup> Erst kürzlich gelang es, auch strukturelle Daten für ein Derivat des Cyclopentadienyl-Kations zu erhalten. Das Pentamethylcyclopentadienyl-Kation mit dem schwach nucleophilen  $B(C_6F_5)_4^-$  als Gegen-Ion weist eine annähernd planare Geometrie auf. Die Bindungslängen sind jedoch stark unterschiedlich und haben einen erheblichen allylischen Charakter, so dass das Pentamethylcyclopentadienyl-Kation eine irreguläre pentagonale Struktur besitzt.<sup>[29]</sup>

### 1.2. Das Borol

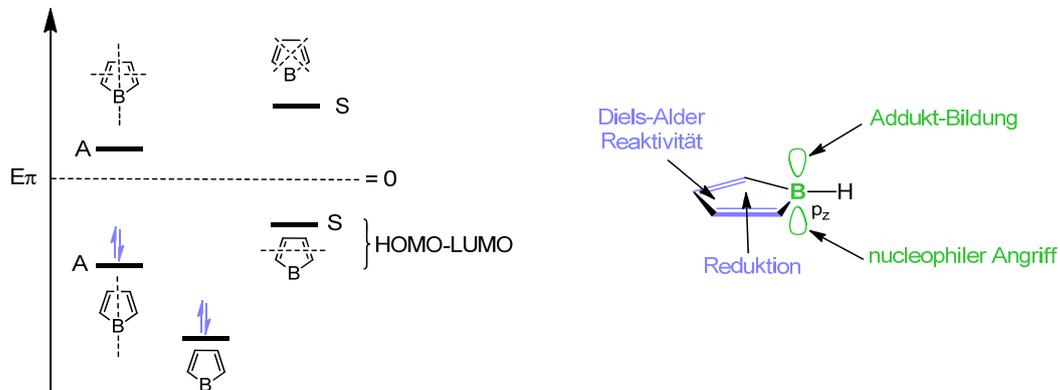


**Abbildung 2.** Gegenüberstellung des Cyclopentadienyl-Kations (**1a**) mit dem isoelektronischen Borol (**9**).

Die in 1.1. beschriebenen Eigenschaften des Cyclopentadienyl-Kations machen seine genaue Untersuchung schwierig, da es nur sehr schwer isoliert werden kann. In den meisten Fällen wurde die Existenz der Kationen nur durch Folgereaktionen nachgewiesen.<sup>[17]</sup> Der Austausch einer  $CH^+$ - durch eine  $BH$ -Einheit führt von **1a** zum isoelektronischen Borol (**9**). *Ab initio* Rechnungen, die an diesem Grundkörper durchgeführt wurden, sagen für **9** einen Singulett-Grundzustand und eine starke Bindungslängen-Alternanz des  $BC_4$ -Rings voraus.<sup>[30-32]</sup> Des Weiteren wurde durch quantenmechanische Studien eine signifikante Destabilisierung vorhergesagt. Diese wird durch die Delokalisierung der  $4\pi$ -Elektronen verursacht und durch eine *aromatic stabilization energy* (ASE) von +19.3 kcal/mol und

## I. Einleitung

einen NICS Wert von +17.2 widerspiegelt.<sup>[33,34]</sup> Damit kann das Borol eindeutig als antiaromatisch klassifiziert werden.



**Abbildung 3.** Qualitatives Molekülorbital-Schema des Borols (links); Reaktivitäten des Borols (rechts)

Der Einbau einer BH-Einheit führt zur Erniedrigung der Symmetrie im Vergleich zu **1**. Die symmetrischen Molekülorbitale (MO) werden energetisch angehoben, wohingegen die kleinere Elektronegativität des Bor-Atoms zur energetischen Absenkung der unsymmetrischen MO führt. Die in  $C_5H_5^+$  (**1**) vormals energetisch entarteten MO sind also im Borol nicht länger energetisch gleich. Auf Grund dessen liegt in **9** ein Singulett-Grundzustand vor (Abbildung 3 (links)).<sup>[35-37]</sup> Im Gegensatz zu **1** und seinen Derivaten konnten Borole als farbige Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden. Diese sind zwar ebenfalls hoch reaktiv und relativ instabil aber dennoch besser handhabbar als **1** und seine Derivate.<sup>[38,39]</sup> Anhand des schematischen MO-Diagramms können viele der Eigenschaften des Borols erklärt werden. Der sich aus den energetisch nicht entarteten MO ergebende kleine HOMO-LUMO-Abstand von nur etwa 2 eV (46 kcal/mol) führt zu Absorptionen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, welche die starke Farbigekeit der Borole verursachen. Die langwelligste, also energetisch niedrigste Absorption der Borole bei ca.  $\lambda = 600$  nm wird einem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang zugeordnet.<sup>[35,37]</sup> Das energetisch relativ tief liegende LUMO kann unter Bildung des aromatischen Borol-Dianions mit zwei Elektronen besetzt werden. Dieses besitzt nun  $6\pi$ -Elektronen. Die Reduktion kann nicht nur mit einer Reihe von chemischen

## I. Einleitung

---

Reduktionsmitteln, sondern auch elektrochemisch durchgeführt werden.<sup>[24,35,38]</sup> Die destabilisierende Delokalisation der  $4\pi$ -Elektronen über das leere  $p_z$ -Orbital am Bor-Atom ist für die starke Lewis-Acidität der Borol-Verbindungen verantwortlich. So zählen Borole zu den Lewis-acidesten bekannten Verbindungen.<sup>[40]</sup> Durch die Besetzung des  $p_z$ -Orbitals mit Elektronen wird der Delokalisierung entgegengewirkt. Auch schwache Basen wie Ether oder Nitrile werden bereitwillig koordiniert, wobei bei der Koordination mit einer derartigen Lewis-Base der HOMO-LUMO+1-Übergang den einzig möglichen  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang darstellt. Dieser ist mit 66 kcal/mol deutlich größer und verursacht das gelbe bis farblose Erscheinungsbild der Borol-Addukte.<sup>[35,38]</sup> Außerdem kann das unbesetzte  $p_z$ -Orbital als reaktive Stelle für nucleophile Angriffe fungieren. Durch das energetisch hohe HOMO und die energetisch tiefe Lage des LUMO ist das Butadien-Rückgrat dazu in der Lage, mit Dienophilen oder sich selbst Diels-Alder-Reaktionen einzugehen.<sup>[41]</sup>

Die bessere Handhabbarkeit im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Kation machen Borole zu einem interessanten System, das aufgrund seiner Eigenschaften neben Standard-Analysemethoden wie NMR-Spektroskopie, Elementar- und Massenspektroskopie die Verwendung von vielen verschiedenen speziellen Analysemethoden zulässt. So kann das Absorptionsverhalten mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie und das Redoxverhalten durch Cyclovoltammetrie und EPR-Spektroskopie untersucht werden. Im Weiteren werden nun einige dieser Analysemethoden vorgestellt.

## I. Einleitung

---

### **2. Spezielle Analysemethoden**

#### **2.1. UV-Vis-Spektroskopie**

##### **a. Theoretische Grundlagen und Chromophore**

Trifft Licht mit geeigneter Wellenlänge auf ein Molekül im elektronischen Grundzustand kann es absorbiert werden und das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Unter Emission kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Dabei kann der Übergang sowohl strahlend (Fluoreszenz) als auch strahlungsfrei (*internal conversion*) verlaufen. Der energetische Unterschied zwischen HOMO und LUMO ist meist erheblich größer als zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem ersten angeregten Singulett-Zustand. Die Differenz ergibt sich aus den unterschiedlichen Elektronen-Wechselwirkungen. Daher können zwei Moleküle mit gleichem HOMO-LUMO Abstand unterschiedliche Anregungsenergien besitzen. Ein Beispiel hierfür sind das farblose Anthracen und das blaue Azulen. Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die Oszillatorstärke  $f_{01}$ , die den Bruchteil der Elektronen widerspiegelt, welche den Übergang vollziehen. Bei kleinen Werten für  $f_{01}$  ist der Übergang verboten. Ein Übergang ist erlaubt, wenn  $f_{01} = 1$  erfüllt wird. Übergangsverbote ergeben sich aus den Auswahlregeln. Zum einen gilt das Spinverbot, welches besagt, dass während des Übergangs der Gesamtspin erhalten bleiben muss. Daher sind nur Übergänge von Singulett nach Singulett und Triplett nach Triplett erlaubt. Dieses Verbot kann durch Spin-Bahn-Kopplungen gelockert werden, welche durch die Anwesenheit von Schweratomen entstehen. Außerdem gilt das Symmetrieverbot. Da es sich bei den Übergängen um Einphotonen-Prozesse handelt, muss sich die Parität der beteiligten Molekülorbitale ändern. So sind nur Übergänge von g (gerade) nach u (ungerade) oder umgekehrt erlaubt. Auch dieses Verbot kann gelockert werden. Durch Vibrationen im Molekül wird die Symmetrie erniedrigt und Übergänge, bei denen die Parität gleich bleibt, werden ermöglicht. Des Weiteren gilt das Überlappungsverbot. Es besagt, dass die am Übergang beteiligten Orbitale überlappen müssen. Auch hierfür gibt es Gegenbeispiele. So können bei *Charge-Transfer* Übergängen die beteiligten Orbitale weit auseinanderliegen. Die Lichtabsorption einer Substanz erfolgt nach dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* für monochromatisches Licht und bei verdünnten Lösungen.<sup>[42]</sup>

## I. Einleitung

---

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times c \times d$$

- $A$ : Absorption, Extinktion,  
 $I$ : Lichtintensität nach der Absorption durch die Probe,  
 $I_0$ : Lichtintensität des einfallenden Lichts,  
 $\varepsilon$ : Extinktionskoeffizient  $\left[\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}\right]$ ,  
 $c$ : Konzentration  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$ ,  
 $d$ : Schichtdicke [cm]

Die Bestimmung des substanzspezifischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  für alle Wellenlängen  $\lambda$  des Messbereichs bei bekannter Konzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$  ergibt ein UV-Vis-Spektrum. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus sind UV-Vis-Spektren Bandenspektren. Die Klassifizierung der Banden kann mit Hilfe der beteiligten MO geschehen. Die Absorption  $A$  ist eine additive Eigenschaft. Es gilt also:

$$A_{\text{ges}} = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \times c_i$$

Einfluss auf die Absorptionslage nimmt die Natur des Übergangs, wobei hohe Energien vor allem bei  $\sigma$ - $\sigma^*$  Übergänge erwartet werden. Diese sind daher bei kleinen Wellenlängen zu finden. Geringere Energien besitzen dagegen  $\pi$ - $\pi^*$  Übergänge, die vor allem bei konjugierten Systemen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums verursachen. Sterische Effekte oder Ringspannung können jedoch auch ohne die Anwesenheit von Konjugation einen Einfluss auf die Lage der Absorption haben.

## I. Einleitung

---



**Abbildung 4.** 1,4-Pentadien (**10**) und Norbornadien (**11**).

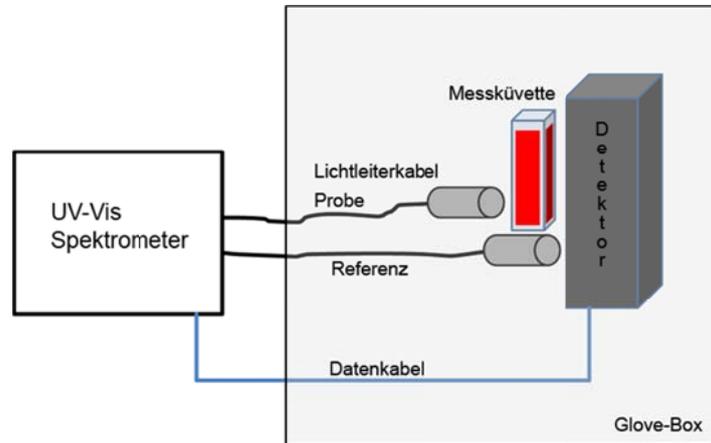
In den UV-Vis-Spektren von 1,4-Pentadien (**10**) wird ein intensives Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 178 \text{ nm}$  beobachtet, wohingegen in dem gespannten Norbornadien (**11**) bereits bei  $\lambda_{\max} = 205 \text{ nm}$  eine weniger intensive Absorptionsbande gefunden wird. Liegt Konjugation vor, so gilt, je länger das konjugierte  $\pi$ -System ist desto langwelliger und intensiver wird die energetisch niedrigste Absorption. Typische Chromophore sind Olefine, Polyene, benzoide Aromaten oder Carbonylverbindungen. Unmittelbaren Einfluss auf diese können Gruppen mit n-Orbitalen (nichtbindende Elektronenpaare) haben, wenn sie direkt an den Chromophor gebunden sind. Diese Gruppen wie  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$  oder  $-\text{SR}$  werden als auxochrome Gruppen bezeichnet. Wird eine Bande zu längeren Wellenlängen, also rot verschoben, spricht man von einem bathochromen Effekt. Verschiebungen zu kürzeren Wellenlängen werden als hypsochromer Effekt bezeichnet. Verliert die Absorption an Intensität, handelt es sich um einen hypochromen Effekt. Den umgekehrten Fall der Intensitätserhöhung nennt man hyperchrom. Die Bandenintensität gibt einen direkten Hinweis darauf, wie sehr ein Übergang erlaubt ist. Dabei betrachtet man den Extinktionskoeffizient, wobei die folgenden Abstufungen gelten.<sup>[43]</sup>

	$\varepsilon$	$\leq$	10	verboten,	
10	$\leq$	$\varepsilon$	$\leq$	1000	schwach erlaubt,
1000	$\leq$	$\varepsilon$	$\leq$	100 000	erlaubt,
	$\varepsilon$	$>$	100 000	stark erlaubt.	

# I. Einleitung

---

## b. Messaufbau und Probenvorbereitung



**Abbildung 5.** Schematischer Messaufbau einer UV-Vis-Messung mit Lichtauskopplungssystem.

Der verwendete Messaufbau besteht aus einem UV-Vis-Spektrometer, das monochromatisches Licht in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 900$  bis  $190$  nm erzeugt. Dieses wird in einen Proben- und einen Referenzstrahl geteilt und über Glasfaserkabel in eine Glove-Box geleitet, in der sich eine externe Messzelle befindet. Auf diese Weise ist es möglich, auch sehr empfindliche und instabile Verbindungen bei geringen Konzentrationen zu untersuchen. In der externen Messanordnung befindet sich ein Detektor (Photomultiplier), der Proben und Referenzstrahl direkt miteinander vergleicht und in elektrische Impulse umwandelt, wodurch ein Verlust von Lichtintensität beim Transport verhindert wird, da diese für genauere Messungen essentiell ist. Die Messküvetten bestehen aus Quarzglas mit  $1$  cm Schichtdicke. Es werden Lösungen mit Konzentrationen zwischen  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/L und  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L vermessen. Der Extinktionskoeffizient eines Absorptionsmaximums bei einer bestimmten Wellenlänge wird über die Extrapolation der Absorption gegen mindestens drei verschiedene Konzentration bestimmt. Die zu untersuchenden Substanzen werden in optisch reinen Lösungsmitteln gelöst. Dabei sind neben der Eigenabsorption der Lösungsmittel auch die möglichen Wechselwirkungen mit den Verbindungen zu beachten. Die besten Durchlässigkeiten besitzen perfluorierte Alkane

## I. Einleitung

---

aber auch gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Hexan ( $\lambda = 195 \text{ nm}$ ) oder auch Dichlormethan ( $\lambda = 220 \text{ nm}$ ).<sup>[43]</sup>

### c. Anwendungen

Die UV-Vis Spektroskopie besitzt ein breites Anwendungsfeld.<sup>[44]</sup> So könne durch die Aufnahme von UV-Vis-Spektren quantitative Analysen (Kolorimetrie, Photometrie) durchgeführt werden.<sup>[43]</sup> Auch photometrische Titrations zur Bestimmung von Gelichgewichten und Dissoziationskonstanten sind möglich.<sup>[45-47]</sup> Des Weiteren kommt die UV-Vis-Spektroskopie in der Spurenanalytik, zur Bestimmung des Blutalkoholgehaltes<sup>[43]</sup> und bei der genauen Spezifizierung von Farben zum Einsatz.<sup>[48,49]</sup> Durch besonders schnelle Detektoren auf der Basis von Diodenarrays können kinetische Untersuchungen an schnellen Reaktionen durchgeführt werden.<sup>[50]</sup>

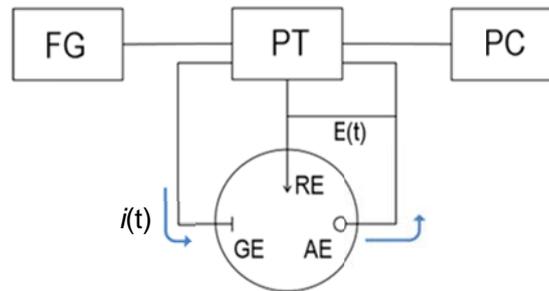
## 2.2. Cyclovoltammetrie

Unter den dynamischen Messmethoden der elektroanalytischen Chemie erfreut sich die Cyclovoltammetrie (Dreiecksspannungsmethode) besonderer Beliebtheit, da die Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies auf relativ einfache Weise zugänglich gemacht werden können.<sup>[51-53]</sup> Dazu zählen thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential, die Kinetik von Elektrodenreaktionen wie z. B. homogene oder heterogene Elektronentransferschritte und mögliche gekoppelte chemische Reaktionen sowie der Nachweis von reaktiven Zwischenstufen.<sup>[54]</sup> Die Grundlagen der Cyclovoltammetrie wurden bereits in den 1940er bis 1960er Jahren entwickelt, so dass alle wichtigen Varianten elektrochemischer Prozesse anhand ihrer cyclovoltammetrischen Signale interpretiert werden können.<sup>[55-62]</sup> Außerdem könne durch neuere numerischen Methoden Cyclovoltammogramme für komplexe Elektrodenprozesse berechnet werden und so die Interpretation erleichtern.<sup>[63,64]</sup>

# I. Einleitung

---

## a. Messaufbau und Probenvorbereitung



**Abbildung 6.** Schematischer Messaufbau zur Aufnahmen von Cyclovoltammogrammen; Funktionsgenerator (FG), Potentiostat (PT), Computer oder XY-Schreiber (PC), Gegenelektrode (GE), Referenzelektrode (RE), Arbeitselektrode (AE).

An eine stationäre Arbeitselektrode (AE), die in eine ruhende Elektrolytlösung eintaucht wird ein Ausgangspotential angelegt, welches nach Erreichen des Umkehrpotentials  $E_d$  wieder zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Dies geschieht entweder treppenförmig oder linear. Dieser dreieckförmige Potential-Spannungsverlauf ist ebenfalls namensgebend für die Cyclovoltammetrie, die auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet wird.<sup>[55]</sup> Über die variable Vorschubgeschwindigkeit (5 mV/s bis 1 V/s oder auch 3000 V/s) wird die Zeitskala des Experiments eingestellt. Da man in ruhenden Lösungen arbeitet, wird der Massentransport nur über die Diffusion kontrolliert. Um dennoch eine genügende Leitfähigkeit zu gewährleisten, wird der Elektrolytlösung ein Leitsalz beigemischt. Dazu werden häufig Tetrammonium-Salze wie  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  in Konzentrationen von  $c = 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$  mol/L verwendet, da diese eine besonders hohe Zersetzungsspannung aufweisen. Es werden keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen. Stattdessen wird die Arbeitselektrode auf eine nicht polarisierte Referenz (RE) wie Ag/AgCl bezogen. Diese Variante entspricht der klassischen Zweielektrodenanordnung.<sup>[65-67]</sup> Bei hohen Messströmen und schlecht leitenden Elektrolyten, also vor allem aprotischen Lösungsmitteln, ist diese Anordnung aber von Nachteil. Die Zell- und Sollspannung zwischen AE und RE sind dann fast identisch und die daraus resultierenden hohen Ströme können die RE zerstören. Für solche Fälle empfiehlt sich eine Dreielektrodenanordnung und

## I. Einleitung

---

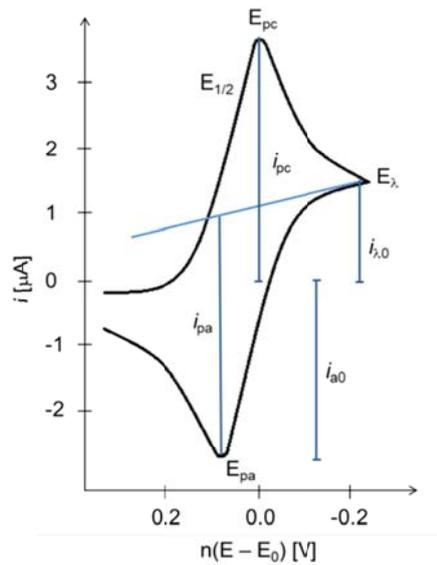
die Verwendung eines Potentiostaten (PT) (Abbildung 6).<sup>[68-70]</sup> Bei dieser Variante läuft der Strom über die AE und eine zusätzliche Gegenelektrode (GE), so dass die RE nahezu stromlos bleibt. Um den nicht kompensierbaren  $i \cdot R$ -Abfall (zusätzlicher ohmscher Spannungsabfall) gering zu halten, wird GE möglichst nah an AE positioniert. Der Potentiostat (PT) ermöglicht, dass zwischen AE und GE immer das Sollpotential ( $E_t$ ) anliegt. Des Weiteren gehören ein Funktionsgenerator (FG), welcher das Potentialprogramm steuert und ein Schreiber oder Computer, der das aufgenommen Cyclovoltammogramm aufzeichnet zum Messaufbau. Bei der Cyclovoltammetrie werden besondere Anforderungen an die Probenvorbereitung gestellt. Elektrolytlösung, Messzelle und Probe müssen absolut frei von Verunreinigungen sein um eine drastische Verminderung der Qualität der Messung zu verhindern. Vor allem Verunreinigungen durch Wasser können speziell bei aprotischen Lösungsmitteln extreme Auswirkungen auf den zugänglichen Potentialbereich haben. Eine Reihe von speziellen Reinigungsverfahren für organische Lösungsmittel<sup>[70-74]</sup> wie z. B. Reinigung durch aktiviertes Aluminiumoxid (Alox) haben sich als hilfreich für die Verbesserung der Qualität erwiesen. Für die Durchführung der Messung sind verschiedene Messzellen erhältlich, wobei bei der Untersuchung sehr empfindlicher Substanzen spezielle Vorkehrungen getroffen werden müssen, um besonders trockene und verunreinigungsfreie Bedingungen zu schaffen.<sup>[75-77]</sup>

### **b. Experimentelle Grundlagen und einfacher Elektronentransfer**

Der in Abbildung 7 gezeigte Fall beschreibt einen reversiblen einfachen Elektronentransfer unter Bedingungen ohne Konvektion und bei stationärer Elektrodenanordnung. Wenn die Spannung negativ genug ist, wird eine Substanz A zu  $A^{n-}$  reduziert, was zur Abnahme der Konzentration an A führt. Die gleichzeitige Zunahme an  $A^{n-}$  führt zu Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Bei Erreichen von  $E_{pc}$  ist die Konzentration von A an der Elektrodenoberfläche verschwindend gering und der Strom wird maximal  $i_{pc}$ . Die sich ausdehnende Diffusionsschicht führt nun dazu, dass der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche nahezu unabhängig vom Potential abnimmt und somit der Strom kleiner wird.

## I. Einleitung

---



**Abbildung 7.** Cyclovoltammogramm einer reversiblen Ein-Elektronen-Übertragung.

Wird ab  $E_{\lambda}$  die Spannung wieder zu positiven Werten verändert, oxidiert man im reversiblen Fall die Substanz zurück in ihre Ausgangsform, was ebenfalls in einem peakförmigen Oxidationsstromsignal resultiert.<sup>[54,78,79]</sup> Bei  $E_{pa}$  ist die Konzentration von  $A^{n-}$  minimal und somit auch die Ladungsträgerdichte, daher ist der Strom minimal. Im reversiblen Fall ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so groß, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze einstellt. Laut der Nernst-Gleichung hängt die Oberflächenkonzentration nur noch vom Elektrodenpotential ab und wird nicht von heterogenen kinetischen Effekten beeinflusst. Im irreversiblen Fall ist der Ladungstransport langsam, so dass der Prozess diffusionskontrolliert ist. Da in diesem Fall die Nernst-Gleichung nicht angewendet werden kann, können die gemessenen Potentiale nicht mit den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen verglichen werden. Im quasireversiblen Fall bestimmen sowohl Ladungs- als auch Massentransport den Strom. Die Unterscheidung der verschiedenen Fälle gelingt durch die Variation der Vorschubgeschwindigkeit, welche einen starken Einfluss auf die Zeitskala des Experimentes hat.<sup>[54]</sup>

## I. Einleitung

---

### 2.3. EPR-Spektroskopie

Die EPR- (Electron Paramagnetic Resonance) oder auch ESR-Spektroskopie (Electron Spin Resonance) beruht auf denselben Prinzipien wie die NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance). Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie, bei der die Orientierung von Kernen in starken Magnetfeldern untersucht wird, betrachtet man bei der EPR-Spektroskopie die Orientierung von Elektronen unter den gleichen Bedingungen. Die zu untersuchenden Verbindungen müssen ungepaarte Elektronen aufweisen, was jedoch nur in Ausnahmen der Fall ist. Zu diesen zählen paramagnetische Ionen von Übergangsmetallen, freie Radikale oder Triplett-Moleküle, die oft erst durch Anregung aus dem Singulett-Grundzustand erzeugt werden müssen. Elemente mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen sowie Metalle oder andere Feststoffe, die leitende Elektronen oder Löchern enthalten, sind ebenfalls für die Untersuchung durch EPR-Spektroskopie geeignet. Bei vielen dieser Substanzen ist eine NMR-spektroskopische Analyse aufgrund des Paramagnetismus nicht möglich, daher liefert die EPR-Spektroskopie hervorragende analytische Möglichkeiten.<sup>[80]</sup>

#### a. Theoretische Grundlagen

Elektronen rotieren mit einem unveränderlichen Drehmoment. Der Betrag dieses Spins ist definiert durch:

$$p_s = \frac{1}{2} \times \frac{h}{2\pi}$$

*Plancksches Wirkungsquantum:*  $h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ s}^{-1}$ .

Da das Elektron somit eine rotierende Ladung darstellt, wird ein elektrischer Strom verursacht, der wiederum ein magnetisches Dipolmoment  $\mu_s$  erzeugt, welches ebenfalls eine Konstante für das Elektron ist und durch:

$$\mu_s = \frac{1}{2} \times g \times \mu_0$$

definiert wird.

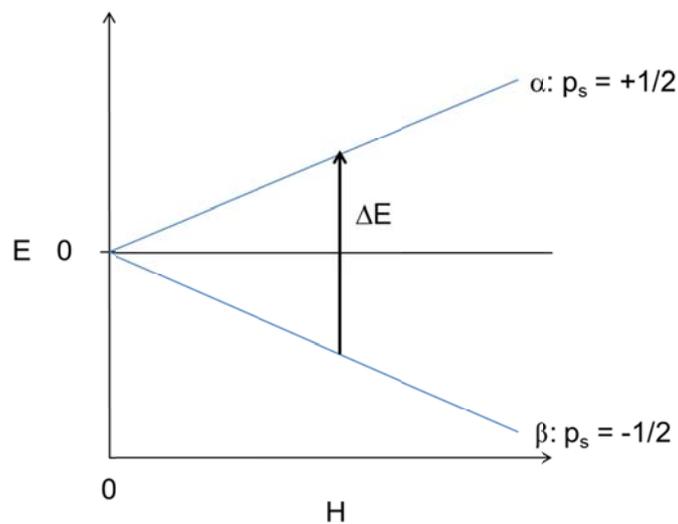
## I. Einleitung

---

$\mu_0$ : Bohrsches Magneton,

$g$ : Landé g-Faktor für freie Elektronen = 2.0023.

Laut den Auswahlregeln gilt, dass das Elektron  $2S+1$  ( $S$  = Spinquantenzahl) Orientierungen annehmen kann. Mit  $S = \frac{1}{2}$  bedeutet das, dass es zwei Orientierungen im Magnetfeld gibt. Diese werden als  $\alpha$  (parallel zum Feld) oder  $\beta$  bezeichnet. Dabei ist die Orientierung  $\alpha$  aufgrund der magnetischen Abstoßung nicht stabil. Die Energie  $\Delta E$ , die aufgebracht werden muss, um die stabile Orientierung  $\beta$  in  $\alpha$  umzuwandeln, ist abhängig von der Feldstärke  $H$  und dem magnetischen Moment (Abbildung 8).



**Abbildung 8.** Einfluss der Feldstärke auf die Orientierung der Spins im magnetischen Feld.

## I. Einleitung

---

$$E_{\alpha} = \mu_s \times H = \frac{1}{2} \times g \times \mu_0 \times H$$

$$E_{\beta} = -\mu_s \times H = -\frac{1}{2} \times g \times \mu_0 \times H$$

$$\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g \times \mu_0 \times H$$

Für den resonanten Fall gilt:

$$\Delta E = h \times \nu$$

$$\nu = \frac{g \times \mu_0 \times H}{h}$$

So kann ein Elektron in einem Molekül bei der richtigen Feldstärke  $H$  mit der richtigen Frequenz  $\nu$  durch Absorption von Energie aus dem Grundzustand  $\beta$  in den angeregten Zustand  $\alpha$  gebracht werden. Die Vermutung liegt nahe, dass es praktischer wäre, das magnetische Feld so zu ändern, dass es zur Frequenz des Elektrons passt. Die Kosten für die Erzeugung eines stabilen, homogenen Magnetfeldes steigen jedoch mit der Feldstärke stark an. Die Empfindlichkeit und Auflösung sind bei höheren Frequenzen also auch höheren Feld aber deutlich besser, daher muss üblicherweise ein Kompromiss zwischen Kosten und Nutzen gefunden werden. Auf Grund dessen werden die meisten Spektrometer mit einer Frequenz von 9 GHz betrieben.<sup>[80-91]</sup>

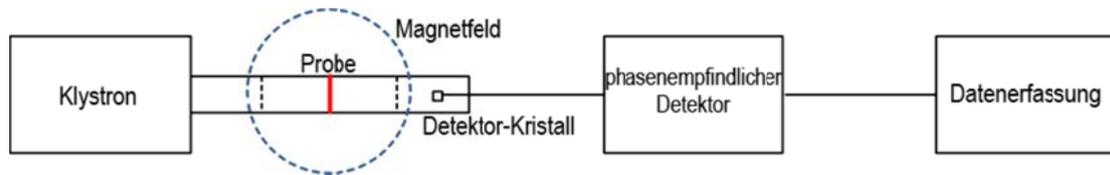
### b. Messaufbau, Funktion und Spektren

Ein EPR-Spektrometer besteht aus einem Reflex-Klystron, der über eine rechteckige Verbindung (*waveguide*) Mikrowellen durch eine kreisförmige Iris ( $\varnothing = 0.5 \text{ cm}$ ) in einen Hohlraumresonator sendet. Die Quellfrequenz muss sorgfältig auf den Hohlraum abgestimmt werden, damit resonante Bedingungen erfüllt sind. Am anderen Ende des Hohlraumresonators wird ein Teil der Energie durch eine weitere Iris ausgekoppelt und

## I. Einleitung

---

über einen Siliziumkristall detektiert. Der Betrag dieser Ausgangsenergie wird durch ein Voltmeter aufgezeichnet.



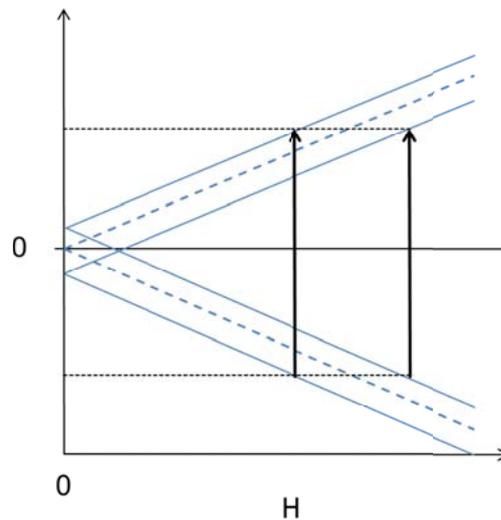
**Abbildung 9.** Schematischer Aufbau eines EPR-Spektrometers.

Da die Probe die maximal mögliche magnetische Energie absorbieren muss, ist ihre Position von denen im Hohlraumresonator befindlichen stehenden Wellen abhängig. Die Probe wird also an der Stelle positioniert, an der das Feld maximal ist. Feld und Energie sind  $90^\circ$  außer Phase, was zur Folge hat, dass an der Position maximalen Feldes die Energie minimal ist. Die Probe hat eine gewisse Dicke, die mit weniger günstigen Positionen überlappt. In den meisten Fällen stellt dies kein großes Problem dar aber bei gewissen Proben kann die stehende Welle von der Substanz gelöscht werden, daher werden die Proben in möglichst dünnen Röhrchen, Kapillaren oder dünnen Quarzküvetten in das Magnetfeld gebracht.<sup>[80]</sup> Der größte Anteil am Rauschen in den erhaltenen Spektren wird durch den Oszillator verursacht. Durch die Aufnahme von Durchschnittspektren über lange Zeiträume kann die Empfindlichkeit erhöht werden.<sup>[92,93]</sup> Da mit der EPR-Spektroskopie keine freien Elektronen untersucht werden, unterscheidet sich der g-Faktor von dem für freie Elektronen. Diese chemische Verschiebung ist auf die Wechselwirkung der Elektronen mit anderen Orbitalen (Spin-Bahn-Kopplungen) zurückzuführen und abhängig von Feld und chemischer Umgebung. Die Linienbreite sollte so klein wie möglich sein und wird im Wesentlichen vom Instrument verursacht, da das Magnetfeld nie exakt homogen ist. Linienverbreiterung kann aber auch durch Wechselwirkung zwischen den Molekülen entstehen (Spin-Spin-Verbreiterung). In diesen Fällen können bessere Ergebnisse durch das Verdünnen der Probe erzielt werden.<sup>[83]</sup> Die Feinstruktur der Spektren kann nur in gasförmigen oder festen Proben aufgelöst werden. Dann kann die Separierung von elektronischen Energieniveaus mit denselben Quantenzahlen aber unterschiedlichen Spinquantenzahlen beobachtet werden.<sup>[85,88-91]</sup>

## I. Einleitung

---

Wenn das ungepaarte Elektron innerhalb des Moleküls mit einem Kern wechselwirkt, der ein magnetisches Moment besitzt, entsteht eine Hyperfeinstruktur. Abbildung 10 zeigt die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Kern der Kernspinzahl  $I = \frac{1}{2}$ . Es wird also nicht nur eine Linie im EPR-Spektrum beobachtet sondern zwei.



**Abbildung 10.** Wechselwirkung von Elektronen mit Atomkernen und die daraus folgende Linienvermehrung.

Ein weiteres Beispiel für eine solche Wechselwirkung sind Bor-zentrierte Radikale. Das Element Bor besteht aus den beiden Isotopen  $^{10}\text{B}$  (19.8%) und  $^{11}\text{B}$  (80.2%).  $^{10}\text{B}$  besitzt eine Kernspinzahl von  $I = 3$  und  $^{11}\text{B}$  von  $I = \frac{3}{2}$ , daher beobachtet man in den EPR-Spektren von Bor-zentrierten Radikalen meist viele Hyperfeinlinien. In machen Fälle kann aber aufgrund der größeren Häufigkeit von  $^{11}\text{B}$  ein Muster von  $N = 4$  Linien beobachtet werden.<sup>[94-96]</sup> Dies ergibt sich aus der Abhängigkeit:  $N = 2I + 1$

## I. Einleitung

---

### c. Anwendungen

Zu den Anwendungen der EPR-Spektroskopie zählen unter anderem quantitative Messungen, da die Integrale des Absorptionsspektrums proportional zur Anzahl der Spinzentren im Hohlraumresonator sind.<sup>[83]</sup> Für die Standardisierung kann man zeitaufwendige Rechnungen anstellen<sup>[97,98]</sup> oder stabile Radikale wie 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) verwenden, welches ein Signal von 3 Gauss und einen g-Faktor von 2.0036 besitzt.<sup>[83]</sup> Zu den qualitativen Analysen zählen die bereits beschriebene nähere Charakterisierung durch den g-Faktor, die Linienbreite und die Hyperfeinstruktur. Freie Radikale, die durch Reduktion oder Oxidation erzeugt werden, können durch Delokalisation in einem cyclischen  $\pi$ -System erhebliche Stabilisierung erfahren. In der Hyperfeinstruktur beobachtet man eine Kopplung des Elektrons mit allen Protonen des ungesättigten Ringes ( $I = \frac{1}{2}$ ).<sup>[83]</sup> Quantenmechanische-Analysen zeigen, dass die Hyperfeinaufspaltung direkt proportional zur Elektronendichte am Kohlenstoffatom ist, an den das Proton gebunden ist.<sup>[99-101]</sup> Ein Beispiel hierfür sind die Bor-Radikale  $[\text{BMes}_n\text{Ph}_{3-n}]^{\bullet-}$  ( $n = 0-3$ ) bei denen eine teilweise Delokalisation des Radikals in die  $\pi$ -Systeme der Mesityl- und Phenylgruppen beobachtet wurde.<sup>[102,103]</sup> Zusammen mit anderen Techniken können auch Kinetiken, an denen Radikale beteiligt sind, studiert werden.<sup>[104-109]</sup>

### 2.4. Raman-Spektroskopie

Allgemein wird bei der Raman-Spektroskopie die Streuung von Photonen an Molekülen untersucht. Diese geben einen Teil ihrer Energie ab oder nehmen Energie auf. Die Frequenz der gestreuten Strahlung lässt eine Bestimmung der Energieniveaus zu. Da die Verschiebung der Streustrahlung im Vergleich zur nicht gestreuten Strahlung (Rayleigh-Strahlung) nur sehr gering ist, werden besondere Ansprüche an das eingestrahelte Licht gestellt. Dieses sollte sehr gut monochromatisiert sein und eine hohe Intensität haben. Laserlicht erfüllt diese Vorgaben.<sup>[110]</sup>

# I. Einleitung

---

## a. Theoretische Grundlagen und Spektren

Die Voraussetzung, dass ein Molekül ramanpektroskopisch untersucht werden kann, ist dass es eine anisotrope Polarisierbarkeit aufweist. Moleküle werden in einem elektrischen Feld verzerrt. Das Ausmaß dieser Verzerrung ist definiert als die Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Dabei haben große Atome wie Xenon eine höhere Polarisierbarkeit als kleine, da die Elektronenwolke im Xenon größer ist und sich somit in einer größeren Distanz zum Kern befindet. Atome und Moleküle mit einer kubischen Punktgruppe besitzen eine isotrope Polarisierbarkeit, die in alle Richtungen gleich ist. Ist jedoch eine Richtungsabhängigkeit von  $\alpha$  vorhanden, wird  $\alpha$  anisotrop. Bei zweiatomigen Molekülen wie  $H_2$  ist dies der Fall. Die Polarisierbarkeit ist senkrecht zur Bindung größer als im parallel zu dieser. Dabei ist es gleichgültig, ob die zweiatomigen Moleküle homo- oder heteronuklear sind. Dies ermöglicht die spektroskopische Untersuchung von vielen Molekülen, die der Rotations- und Mikrowellenspektroskopie, durch das sich bei der Schwingung nicht ändernde Dipolmoment, nicht zugänglich sind. Moleküle wie  $CH_4$  oder  $SF_6$ , welche als sphärische Kreisel betrachtet werden, sind jedoch sowohl Mikrowellen- als auch Raman-inaktiv.

Die Auswahlregeln für Rotations-Raman Spektren sind:

$$\Delta J = \pm 2$$

Moleküle im elektrischen Feld  $E$  erhalten eine Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Daraus resultiert ein induziertes Dipolmoment:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \times E$$

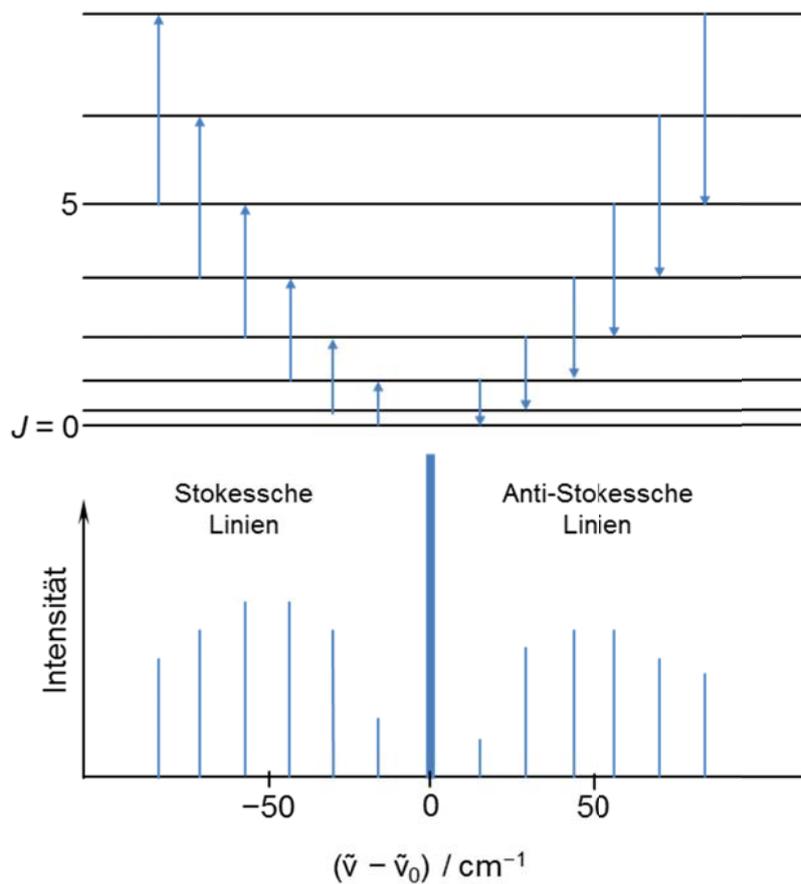
Rotiert das Molekül, wird die anisotrope Polarisierbarkeit in der Feldrichtung zeitabhängig. Der Faktor 2 bei den Auswahlregeln kann dadurch verstanden werden, dass bei einem Umlauf die Polarisierbarkeit zweimal denselben Wert annimmt. Theoretisch sind auch Übergänge mit  $\Delta J = 0$  erlaubt. Da bei diesen aber keine Verschiebung zum eingestrahnten Licht erfolgt können die Übergänge nicht von der Rayleigh-Streuung unterschieden werden.

## I. Einleitung

Abbildung 11 zeigt das typische Aussehen eines Rotations-Raman-Spektrums. Bei Übergängen mit  $\Delta J = +2$  wird das Molekül in einen höheren Rotationszustand gebracht, wodurch die Wellenzahl des gestreuten Lichts abnimmt. Die so entstehenden *Stokesschen*-Linien erscheinen auf der niederfrequenten Seite des Primärlichtes.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2B(2J + 3)$$

$\tilde{\nu}_0$ : Frequenz des eingestrahlten Lichtes,  
B: Rotationskonstante



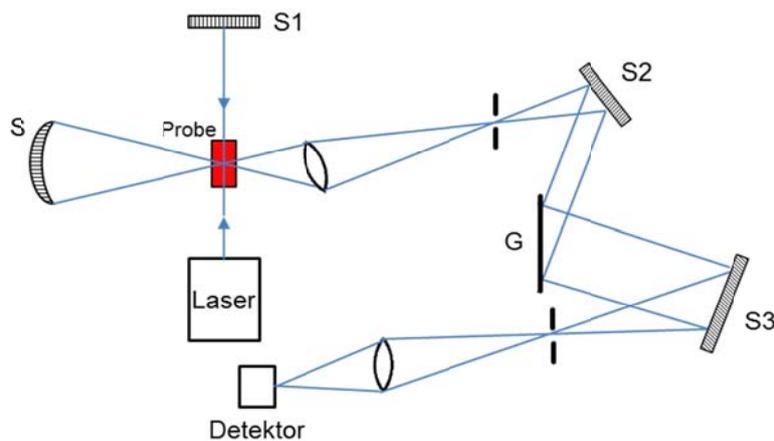
**Abbildung 11.** Rotationsenergieniveaus eines linearen Kreisels mit Übergängen, die nach den Auswahlregeln für Raman-Spektren erlaubt sind und das schematische Aussehen eines Rotations-Raman-Spektrums.

## I. Einleitung

---

Mit  $J = 1, 2, 3$ , usw. sind sie von  $\tilde{\nu}_0$   $6B, 10B, 14B$ , usw. entfernt. Für  $\Delta J = -2$  sind die gestreuten Photonen energiereicher. Die resultierenden *anti-Stokesschen*-Linien erscheinen auf der höherfrequenten Seite des Spektrums und sind im Vergleich zu den *Stokesschen*-Linien weniger intensiv, da die höheren Rotationsniveaus weniger stark besetzt sind. Der Abstand benachbarter Linien beträgt  $4B$ . Mit der Kenntnis der Rotationskonstante ist es möglich, das Trägheitsmoment  $I$  zu berechnen. Dieses ermöglicht seinerseits die Berechnung von genauen Bindungslängen und Winkeln.<sup>[110]</sup>

### b. Messaufbau und Anwendungen



**Abbildung 12.** Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers mit Spiegeln (S-S3) und Gitter (G).

Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau eines Raman-Spektrometers. Durch den Einsatz von Spiegel S1 wird die Lichtmenge, die auf die Probe einwirkt, verdoppelt. Die gestreute Strahlung wird im rechten Winkel zu dem einfallenden Laser-Licht weitergeleitet. Über eine Reihe von Spiegeln (S2, S3) und ein Gitter (G) wird das Streulicht verstärkt und spektral aufgespalten. Im Anschluss wird es in einen Detektor gebracht und analysiert. Für die Aufnahme von Spektren wird Licht mit einer Frequenz die zwischen dem UV- und IR-Bereich liegt verwendet, da hier wenig Störabsorption stattfindet. Aufgrund der hohen Lichtintensität, die das verwendete Laser-Licht liefert, sind bereits wenige Milligramm an Substanz für die Aufnahmen eines Raman-Spektrums ausreichend. Außerdem konnte durch

## I. Einleitung

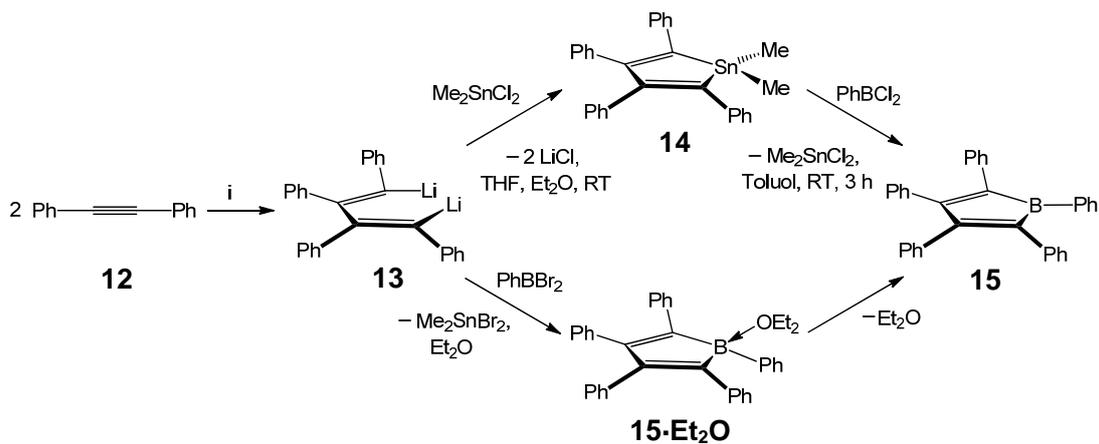
---

die Verwendung von Lasern (Neodym-YAG-Laser;  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) die Aufnahmezeit von Stunden auf wenige Minuten verringert und das Signal-Rausch Verhältnis erheblich verbessert werden. Die Intensität der Raman-Streuung ist bei der verwendeten Frequenz zwar relativ klein aber aufgrund der niedrigen Energie des Lichtes kann keine störende Fluoreszenz angeregt werden. Die geringe Intensität bedingt die Verwendung von Fourier-Transformations-Detektoren.

Zu den Anwendungsgebieten der Raman-Spektroskopie zählt die Detektion von wenig oder unpolaren Bindungen wie  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ , usw. sowie Ringen. Hierbei sind die Gerüst-Schwingungen meist intensiver als bei der IR-Spektroskopie und können einzelnen Strukturmotiven des Molekülgerüsts zugeordnet werden. Mehr Bedeutung als die Detektion hat die Strukturaufklärung durch Raman-Spektren. Die Zuordnung von einzelnen Banden zu den entsprechenden Schwingungen kann durch die Bestimmung des Depolarisationsgrades erfolgen. Da es sich bei Laserlicht um linear polarisiertes Licht handelt, kann der Depolarisationsgrad in Abhängigkeit von der Lichtintensität in verschiedenen Richtungen (senkrecht zur Polarisation  $I_{\perp}$ , parallel zu Polarisation  $I_{\parallel}$ ) bestimmt werden.<sup>[43]</sup>

### 3. Die Geschichte des Borols

Die ersten Versuche zur Synthese von Pentaphenylborol (**15**) gehen zurück auf das Jahr 1961 als *Braye et al.* über die vermeintliche Synthese von **15** berichteten. Dabei wurde dieses jedoch als nahezu farblos luft- und feuchtigkeitstabiler Feststoff beschrieben, der auch mit Alkoholen keine Reaktion zeigte.<sup>[111]</sup> Dies wurde von *Eisch et al.* im Jahr 1969 widerlegt. Dieser Arbeitsgruppe war aufgefallen, dass aufgrund der bereits beschriebenen Verwandtschaft zu dem Cyclopentadienyl-Kation eine deutliche geringere Stabilität vorhanden sein müsste. Außerdem wurde auch eine intensive Farbigkeit wie im Fall des Pentaphenylcyclopentadienyl-Kations (**3**) erwartet. Es gelang tatsächlich, **15** zweifelsfrei zu charakterisieren, wobei die erwarteten Eigenschaften gefunden wurden. Bei der fälschlicherweise von *Braye et al.* als **15** bestimmten Spezies handelt es sich vermutlich um das naphthyl-substituierte Boran  $\text{PhB}(2,3,4\text{-Ph}_3\text{-1-C}_{10}\text{H}_4)_2$ .<sup>[35,38]</sup>

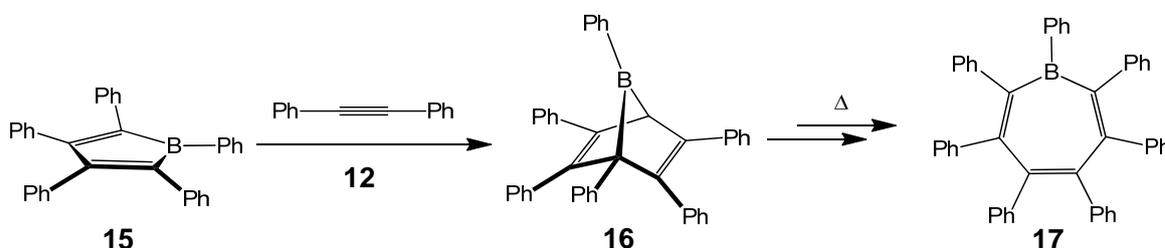


**Gleichung 4.** Darstellung von Pentaphenylborol (**15**) nach *J. J. Eisch*. i) Li, Et<sub>2</sub>O, RT, 2 h.

Freies Pentaphenylborol (**15**) wurde nach *Eisch et al.* über eine Zinn-Bor-Austauschreaktion gewonnen. Hierzu wird aus Tolan (**12**) durch Dimerisierung mit elementarem Lithium in Diethylether das Dilithio-tetraphenyl-butadien (**13**) hergestellt. Dieses kann über eine Salzeliminierung mit Dichlor(dimethyl)stannan zu 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) reagieren. Bei der Reaktion mit Dichlor(phenyl)boran wird Dichlor-

## I. Einleitung

(dimethyl)stannan eliminiert und es entsteht das korrespondierende Borol **15**. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung von zwei Bor-Kohlenstoff Bindungen, welche mit einer Dissoziationsenergie von 372 kJ/mol stabiler als Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen ( $D_0 = 345.6$  kJ/mol) sind.<sup>[112]</sup> Eine weitere von *Eisch* entwickelte Zugangsrouten zu **15** führte über die direkte Reaktion von **13** mit  $\text{PhBBr}_2$ . Das entstehende Borol war von einem Äquivalent Diethylether koordiniert, welches im Hochvakuum entfernt werden konnte. Bereits hier konnte gezeigt werden, dass **15** mit Kalium zum Dianion reduziert werden kann.<sup>[35,38]</sup> Die Synthese des kleineren 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol gelang jedoch nicht. Die Methylsubstituenten bieten nicht genügend kinetische Stabilisierung um die Dimersierung des Borols zu verhindern.<sup>[113-115]</sup>

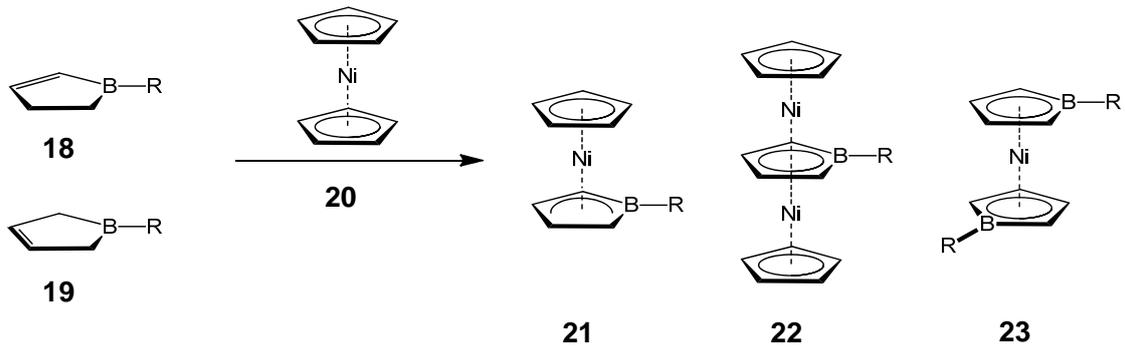


**Gleichung 5.** Umsetzung von Pentaphenylborol (**15**) mit Tolan (**12**) und anschließende thermische Umlagerung.

In den darauffolgenden Jahren zeigten Reaktivitätsstudien von *Eisch et al.*, dass Pentaphenylborol (**15**) sogar unter milden Bedingungen mit Tolan (**12**) in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert. Das so entstandene Bora-Norbornadien **16** lagerte sich vermutlich über mehrere Zwischenstufen bei Erwärmung in das Borepin **17** um.<sup>[116-118]</sup> Außerdem wurde festgestellt, dass **15** blasse gelbe Lewis-Säure-Base-Addukte mit Basen wie Pyridinen, Ethern oder Nitrilen bildet. *Eisch* beschloss seine Arbeiten mit der Untersuchung der energetischen und spektralen Eigenschaften von Borolen und lieferte erste Berichte über die gelungene Synthese von weiteren Borol-Derivaten.<sup>[38]</sup>

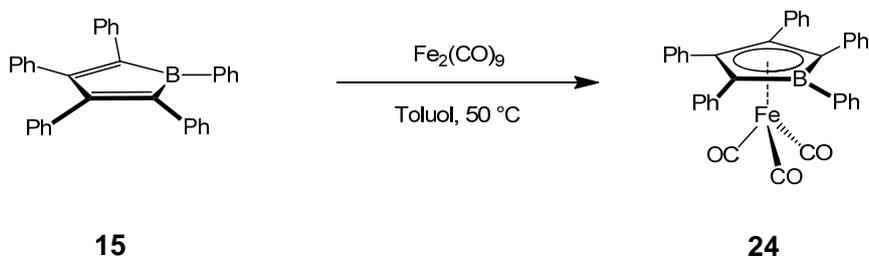
## I. Einleitung

---



**Gleichung 6.** Darstellung von Borol-Nickel-Komplexen.

In den 1970er bis 1990er Jahren wurde die Chemie der Borole durch Arbeiten von *G. E. Herberich* um die Koordination an Übergangsmetalle erweitert. Hierbei ging Herberich hauptsächlich von verschiedenen Borolenen wie **18** oder **19** aus. Diese wurden deprotoniert um die entsprechenden Borol-Dianionen zu erhalten, welche dann mit Übergangsmetallen zahlreiche Komplexe bilden können. Auch die Einschritt-Synthese über eine dehydrierende Komplexierung ist möglich. Dabei liefert die Reaktion von **18** oder **19** mit Nickelocen (**20**) verschiedene Sandwich Komplexe wie **21**, den 34e-Tripeldecker **22** oder den Bisborol-Komplex **23**.<sup>[119-122]</sup>

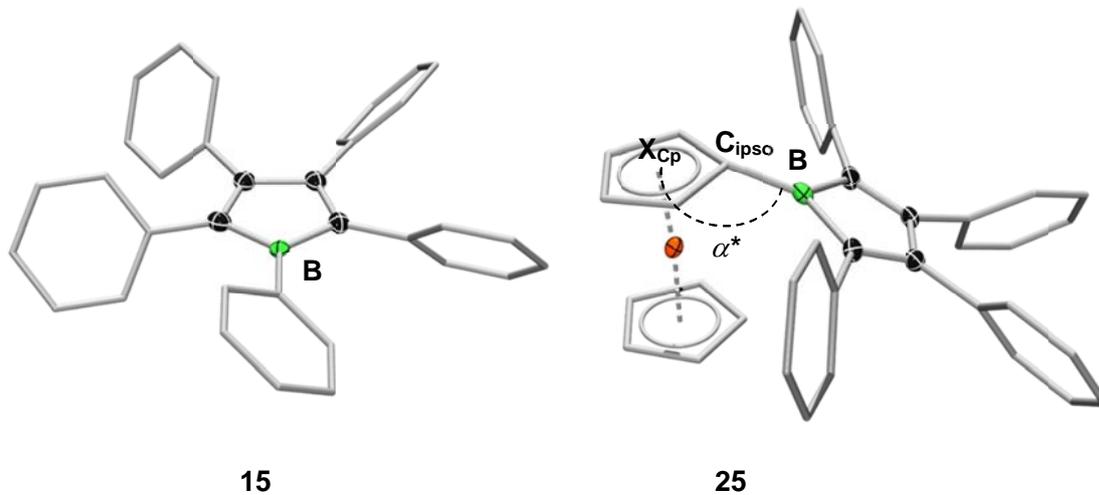


**Gleichung 7.** Darstellung eines Borol-Eisen-Komplexes.

Bei einigen wenigen Beispielen wurde auch **15** als Edukt eingesetzt. Bei der Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit **15** entstand der Übergangsmetallkomplex **24**, bei dem das Borol  $\eta^5$ -artig an das Metall-Zentrum gebunden war.<sup>[113,123]</sup>

## I. Einleitung

---

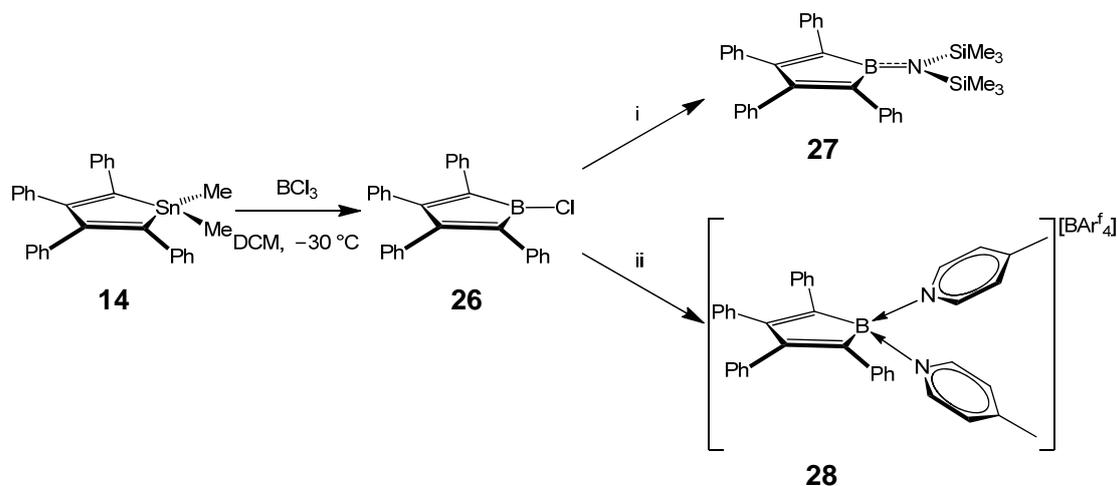


**Abbildung 13.** Festkörperstruktur von Pentaphenylborol (**15**) und [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**).

Bis in das Jahr 2008 gab es jedoch keine Informationen zu den Festkörperstrukturen von freien Borolen. Mit der Bestimmung der Molekülstruktur von Pentaphenylborol (**15**) gelang es der Arbeitsgruppe von *H. Braunschweig*, diese Lücke zu schließen. Der  $BC_4$ -Ring wurde mit Torsionswinkeln zwischen  $-3.7(2)$  und  $4.1(1)^\circ$  fast ideal planar vorgefunden. Um diesen sind die fünf Phenylgruppen propellerartig angeordnet. In quantenmechanischen Studien wurde eine starke Bindungslängenalternanz des  $BC_4$  Ringes vorhergesagt. In der realen Festkörperstruktur war diese jedoch wesentlich geringer ausgeprägt. Dies kann auf eine gewisse  $\pi$ -Delokalisation zurückgeführt werden. Da aber keine signifikante Population des Triplett-Zustandes nachgewiesen werden konnte, bestand auch die Möglichkeit, dass die geringere Alternanz von einer Fehlordnung innerhalb des kristallinen Gefüges hervorgerufen wird, was aufgrund der hohen Symmetrie von **15** in Betracht gezogen werden konnte. Einige Argumente sprachen aber gegen eine Fehlordnung. So konnte das Bor-Atom zweifelsfrei zugeordnet werden, da es eine Wechselwirkung zu dem Phenylring eines benachbarten Moleküls eingeht. Dieses Dimer, welches in der erweiterten Struktur gefunden wurde, ist auch anhand von zusätzlichen Rechnungen bestätigt worden. Die Unterschiede zwischen den theoretisch vorhergesagten und den realen Bindungslängen sind wohl auf die Erhöhung der Elektronendichte am Borzentrum durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten Molekül zurückzuführen. Ab dem Jahr 2008

## I. Einleitung

konnten weitere Borol-Derivate synthetisiert und charakterisiert werden. Die starke Lewis Acidität von Borolen konnte in [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) durch eine Wechselwirkung zwischen dem leeren  $p_z$ -Orbital am Borzentrum und den  $d$ -Orbitalen am Eisen eindrucksvoll veranschaulicht werden. Die Stärke dieser Wechselwirkung wird durch den Winkel, um den die Borol-Einheit aus der Ebene des Cyclopentadienyls ausgelenkt wird, beschrieben. Der „dip“-Winkel spannt sich also zwischen dem Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes ( $X_{Cp}$ ), dem *ipso*-Kohlenstoff ( $C_{ipso}$ ) und dem Bor-Atom auf. Mit einem Winkel von  $\alpha^* = 29.4^\circ$  besitzt **25** die bislang größte bekannte Auslenkung für borsubstituierte Ferrocene. Die Erhöhung der Elektronendichte am Bor-Zentrum in **25** wird auch durch die in UV-Vis-Spektren gefundenen Absorptionen bestätigt. Im Gegensatz zu **15**, welches eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{max} = 560$  nm zeigt, wurde in **25** eine Bande bei  $\lambda_{max} = 390$  nm dem Borol zugeordnet. Die Blauverschiebung der Borol-Absorptionsbande von **15** nach **25** um 170 nm kann mit der Verschiebung von Elektronendichte vom Eisen auf das Bor-Zentrum erklärt werden.<sup>[39]</sup>



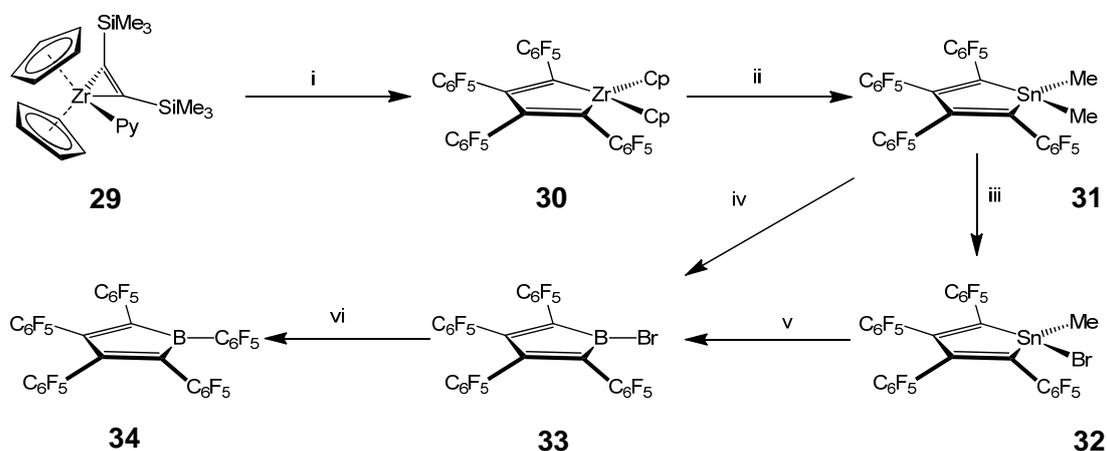
**Gleichung 8.** Darstellung und Reaktivität von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**26**). i)  $K[N(SiMe_3)_2]$ ,  $C_6H_6$ , RT; ii)  $Na[BAR^f_4]$ , 2 Äq. 4-Methylpyridin, DCM,  $80^\circ C$ . ( $Ar^f = C_6H_3-3,5-CF_3$ )

Die Synthese von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**26**) ermöglichte einen weiteren Zugangsweg zu neuen Borol-Derivaten. Durch den Austausch des Halogens gegen eine Bis(trimethylsilyl)aminogruppe konnte das Amino-Borol **27** erhalten werden. Des Weiteren

## I. Einleitung

konnte durch die Abstraktion des Halogens die kationische Borol-Spezies **28** dargestellt werden, welche durch zwei Pyridin-Basen stabilisiert wird.<sup>[124]</sup>

Die Arbeitsgruppe von *S. Yamaguchi* berichtete im selben Jahr über die strukturelle Charakterisierung von weiteren Borol-Derivaten und stellte ebenfalls fest, dass zwischen freien Borolen im Festkörper Wechselwirkungen vorhanden sind. Außerdem konnten *Yamaguchi et al.* die Festkörperstrukturen von verschiedenen Borol-Dianionen bestimmen. Hierbei kommt es zur Bildung von Oligomeren, die über Kalium-Kationen verbrückt sind.<sup>[125]</sup>

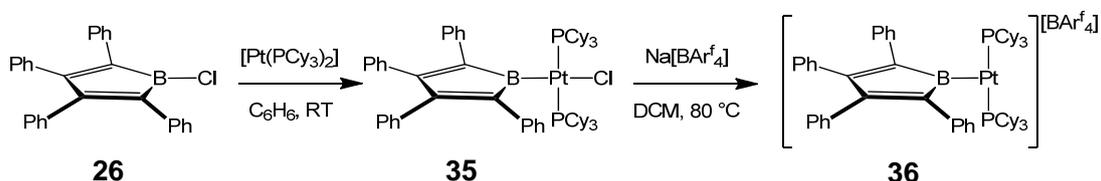


**Gleichung 9.** Darstellung von Perfluorpentaphenylborol (**34**). i) 2 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)C≡C(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), Toluol, 80 °C; ii) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, CuCl, THF, 80 °C; iii) 5 BBr<sub>3</sub>, Benzol, 80 °C; iv) BBr<sub>3</sub>, 120 °C; v) BBr<sub>3</sub>, 120 °C; vi) 0.5 [Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], Toluol, 80 °C. (Py = Pyridin; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

Einen weiteren neuen Zugangsweg zu außergewöhnlichen Borol-Derivaten fand die Arbeitsgruppe um *W. E. Piers* im Jahr 2009. Dabei wurde die bereits in den 1980ern entwickelte Zirkonium-Route zu Einsatz gebracht.<sup>[117]</sup> Die angestrebte Darstellung des Perfluoropentaphenylborols (**34**) war nicht über die übliche Syntheseroute möglich, da die Reaktion von Lithium mit perfluorierten Reagenzien zur explosiven Eliminierung von LiF führen kann. Über die beiden Zirkoniumvorstufen **29** und **30** konnte das entsprechende Stannol **31** jedoch dargestellt werden. Aus diesem wurde bei der Umsetzung mit Tribromboran das perfluorierte Bromborol **33** entweder direkt oder über ein weiteres

## I. Einleitung

Stannol **32** hergestellt. Ungewöhnlich waren hierbei die für Borole extremen Reaktionsbedingungen, bei denen der Zinn-Bor-Austausch vollzogen wurde. Obwohl Borole für gewöhnlich thermisch relativ empfindlich sind, wurde das Stannol **32** in reinem  $\text{BBr}_3$  bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  refluxiert, um das perfluorierte Borol **33** zu erhalten. Dies gelang in guten Ausbeuten von 77%. Anschließend wurde **33** mit einem halben Äquivalent  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  umgesetzt und Perfluorpentaphenylborol (**34**) erhalten. Es gelang nicht nur die vollständige Charakterisierung dieses außergewöhnlichen Borols, sondern auch die Reaktivität wurde eingehend in den folgenden Jahren untersucht. Hierbei sollte besonders die Fähigkeit von **34**, kleine Moleküle zu aktivieren, hervorgehoben werden. Die metallfreie Aktivierung von  $\text{H}_2$  mit Perfluorpentaphenylborol (**34**) gelang bei RT in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  innerhalb weniger Minuten. Sogar kristalline Proben von **34** reagieren unter  $\text{H}_2$  Atmosphäre. Im Gegensatz zu perfluorierten Boranen ist die Anwesenheit einer sterisch anspruchsvollen Base im Fall von **34** nicht nötig für die Aktivierung. Es erfolgt eine Addition von Wasserstoff an die Kohlenstoffe in direkter Nachbarschaft zum Bor-Atom sowohl in *trans*- als auch in *cis*-Konformation, wobei sich das *trans*-Isomer als das stabilere herausstellte. Interessanterweise konnten Piers *et al.* die gleiche Reaktivität auch für Pentaphenylborol (**15**) nachweisen.<sup>[126-128]</sup>

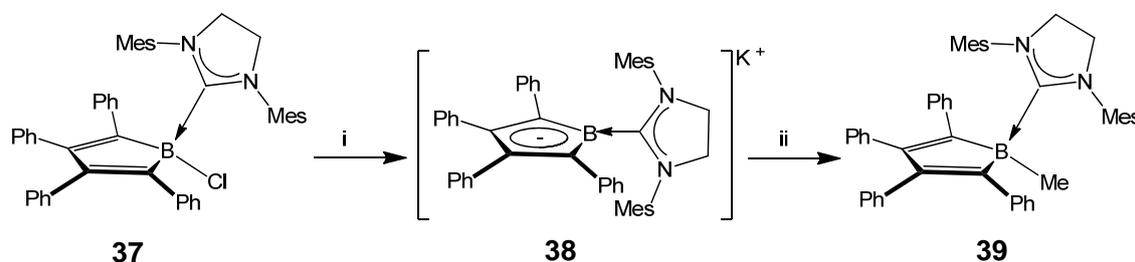


**Gleichung 10.** Darstellung des kationischen Platin-Borol-Komplexes (**36**)

Weitere bemerkenswerte Reaktivitätsstudien gelangen 2010 erneut in der Arbeitsgruppe von *H. Braunschweig*. Es wurde die oxidative Addition von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**26**) an ein Platin-(0)-Fragment und somit die Darstellung des ersten 1-Metallaborols **35** verwirklicht. Die Stabilität dieses Moleküls konnte anhand von quantenmechanischen Studien erklärt werden. Diese fanden eine signifikante Pt-B- $\pi$ -Rückbindung. Außerdem war

## I. Einleitung

es möglich durch anschließende Abstraktion des Halogens den T-förmigen Platin-Borol-Komplex **36** zu erhalten.<sup>[129]</sup>



**Gleichung 11.** Darstellung und Reaktivität des  $\pi$ -Boryl-Anions **38**. i)  $\text{KC}_8$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , RT; ii)  $\text{MeI}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , RT. (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)

Besondere Beachtung fand auch die Darstellung des  $\pi$ -Boryl-Monoanions **38** durch die Umsetzung von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**26**) mit einem N-Heterocyclischen-Carben (NHC) und die nachfolgende Reduktion mit Kalium-Graphit. Dabei wurde **38** durch Abspaltung des Halogens gebildet. Bei der Umsetzung von **38** mit Methyljodid konnten Hinweise auf eine signifikante Nucleophilie des Bor-Zentrums gefunden werden, da als Produkt der Reaktion das NHC-stabilisierte 1-Methyl-2,3,4,5-teraphenylborol (**39**) isoliert werden konnte. Bis heute sind nur drei weitere Verbindungen mit einem nucleophilen Bor-Zentrum bekannt.<sup>[130]</sup> Abgesehen von der Reaktivität gegenüber  $\text{MeI}$  konnten 2011 weiter Reaktivitätsstudien von **37** veröffentlicht werden. Bei der Umsetzung von **37** mit Triethylamoniumchlorid wurden verschiedenen Produkte isoliert. In Lösung wurde das NHC-stabilisierte 1-H-2,3,4,5-Tetraphenylborol durch ein  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal bei  $\delta = -18$  ppm, welches eine  $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung von 85 Hz aufweist, identifiziert. Bei dem Versuch Einkristalle zu erhalten, wurden zwei weitere Produkte gefunden, bei denen es sich um Borol-Spezies, welche ein Proton entweder am zum Bor Atom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff oder an einem der beiden  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome besitzen. Obwohl sigmatrope Umlagerungen dieser Art üblich sind, wurden nur wenige verwandte Systeme in der Literatur beschrieben, die ähnliche Reaktivitäten zeigen. In quantenmechanischen Studien wurde die Bildung von 1-H-1-(NHC)-2,3,4,5-Tetraphenylborol, bei dem sich das Proton am Bor-Zentrum befindet, als energetisch günstiger als die beiden anderen Produkte berechnet (9.0 und 4.6 kcal/mol).<sup>[131]</sup> In den Jahren 2010 und 2011 wurde, ebenfalls von *Braunschweig et al.*,

## I. Einleitung

---

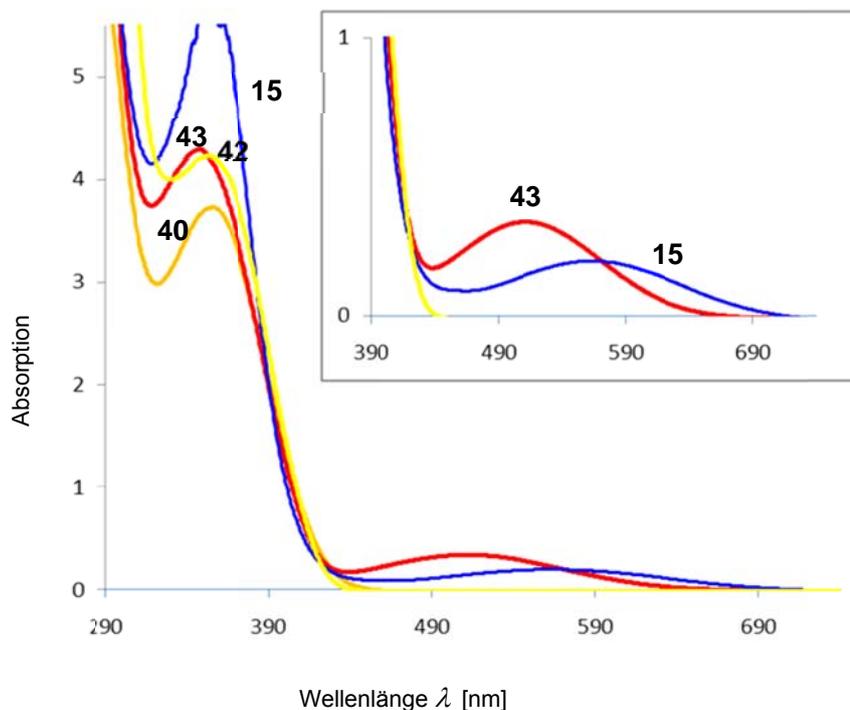
Reaktivitätsstudien des 1-Chlor und 1-Brom-2,3,4,5-tetraphenylborols veröffentlicht. Diese zeigten, dass die Haloborole bereits bei milden Bedingungen dimerisieren. Aus diesen Dimeren lässt sich unter reduktiven Bedingungen ein *nido*-Carboran-Cluster darstellen.<sup>[132-134]</sup> Das verstärkte Interesse an der Borol-Chemie führte zur Veröffentlichung eines Übersichtsartikels im Jahr 2011. Dies zeigt deutlich die gestiegene Bedeutung der Borole.<sup>[41]</sup>

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es neuartige Borol-Derivate zu synthetisieren und zu charakterisieren. Außerdem sollen neben den photochemischen und chemischen Eigenschaften der freien Borole auch die Koordinations- und Reduktionschemie von bereits bekannten und neuen Borolen untersucht werden. Hierbei werden besonders die Anwendungsmöglichkeiten von verschiedenen in der Bor-Chemie nicht standardmäßig verwendeten Analysenmethoden in Betracht gezogen.



## II. Ergebnisse und Diskussion

nach hellgelb beobachtet. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum des gebildeten **42** zeigt ein Signal bei  $\delta = 2.3$  ppm. Dieses ist aufgrund des elektronenreicheren 4-Dimethylaminopyridin im Vergleich zu **40** zu höherem Feld verschoben. Die beiden Methylgruppen der Base werden durch ein Singulett bei  $\delta = 3.04$  ppm im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum beschrieben. Die weiteren  $^1\text{H}$  NMR-Signale sind mit denen von **40** vergleichbar. Im Unterschied zu **40** und **42** wird bei der Zugabe von Pyridin-4-carbonitril zu **15** eine sofortige Farbänderung nach tiefrot beobachtet. Die elektronenziehende CN-Gruppe hat deutliche Auswirkungen auf die Eigenschaften des Adduktes **43**. Das gefundene  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal bei  $\delta = 4.7$  ppm ist im Vergleich zu **40** und **42** aufgrund der elektronenärmeren Base zu tieferem Feld verschoben. Deutlich werden die Unterschiede der drei beschriebenen Addukte anhand der UV-Vis-spektroskopischen Daten.



**Abbildung 14.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von Pentaphenylborol (**15**) (blau) und den Addukten mit 4-Picolin **40** (orange), 4-Dimethylaminopyridin **42** (gelb) und Pyridin-4-carbonitril **43** (rot) in DCM mit Konzentrationen von jeweils  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

## II. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 1.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von Pentaphenylborol (**15**), Pentaphenylborol-1-(4-methylpyridin) (**40**), Pentaphenylborol-1-(4-dimethylamino-pyridin) (**42**) und Penatphenylborol-1-(pyridin-4-carbonitril) (**43**).

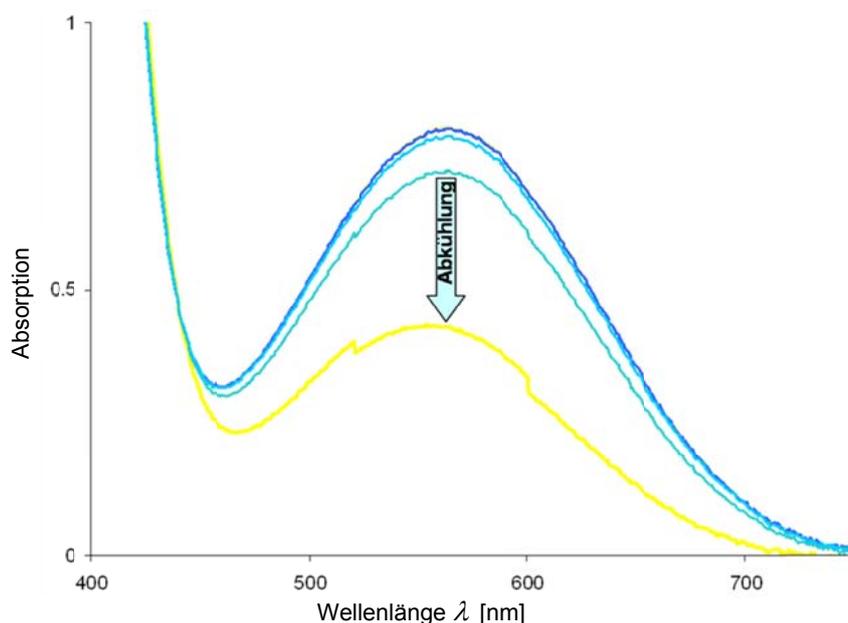
<b>15</b>	<b>40</b>	<b>42</b>	<b>43</b>
$\lambda_{\max} = 562,$ $\varepsilon = 628$	$\lambda_{\max} = 355,$ $\varepsilon = 8340$	$\lambda_{\max} = 352,$ $\varepsilon = 9398$	$\lambda_{\max} = 510,$ $\varepsilon = 872$
$\lambda_{\max} = 351,$ $\varepsilon = 10604$	$\lambda_{\max} = 256,$ $\varepsilon = 25275$	$\lambda_{\max} = 282$	$\lambda_{\max} = 347,$ $\varepsilon = 9604$
$\lambda_{\max} = 279,$ $\varepsilon = 18064$			$\lambda_{\max} = 257,$ $\varepsilon = 27054$
$\lambda_{\max} = 261,$ $\varepsilon = 18148$			

Die charakteristische blaue Farbe von **15** wird durch eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 562$  nm bedingt. Außerdem sind im UV-Vis-Spektrum von **15** noch weitere höherenergetische Absorptionen zu finden. Typisch für den HOMO-LUMO-Übergang von Borolen ist, dass dieser nur wenig besetzt ist. Daher hat das Maximum einen Extinktionskoeffizient von lediglich  $\varepsilon = 628$  L/(mol·cm), was für einen nur schwach erlaubten Übergang spricht. Die beiden Addukte **40** und **42** zeigen jeweils keine Absorption im Bereich von 600 nm, sondern nur eine stark besetzte Absorption bei  $\lambda_{\max} = 355$  (**40**) oder 352 nm (**42**). Die rote Farbe von Addukt **43** wird von einer Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 510$  nm verursacht. Diese ist jedoch wie im Fall des Pentaphenylborols (**15**) nur schwach besetzt, was durch einen Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon = 872$  L/(mol·cm) verdeutlicht wird. Es handelt sich dabei vermutlich um einen Absorptionsbande, die durch einen *Charge-Transfer*-Effekt verursacht wird. Der zu **15**, **40** und **42** analoge höherenergetische Übergang kann auch in **43** bei  $\lambda_{\max} = 347$  nm beobachtet werden. Es zeigt sich, dass diese Absorptionsbande, die bereits im freien Pentaphenylborol beobachtet wird, nicht von der Koordination mit Lewis-Basen beeinflusst wird.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 1.2. Untersuchungen an dem frustrierten Lewis-Säure-Base-Paar Pentaphenylborol-2,6-Lutidin

Bei der Reaktion von **15** mit 2,6-Lutidin konnte der zu erwartende Farbumschlag von blau nach gelb nicht beobachtet werden. Erst Abkühlung einer Lösung von **41** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  auf  $-40\text{ °C}$  verursachte diese Farbänderung. Das UV-Vis-Spektrum einer Lösung aus **15** und einem Äquivalent 2,6-Lutidin zeigte bei Raumtemperatur ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 578\text{ nm}$ , dessen Intensität sich beim Abkühlen signifikant verringerte (Abbildung 15).

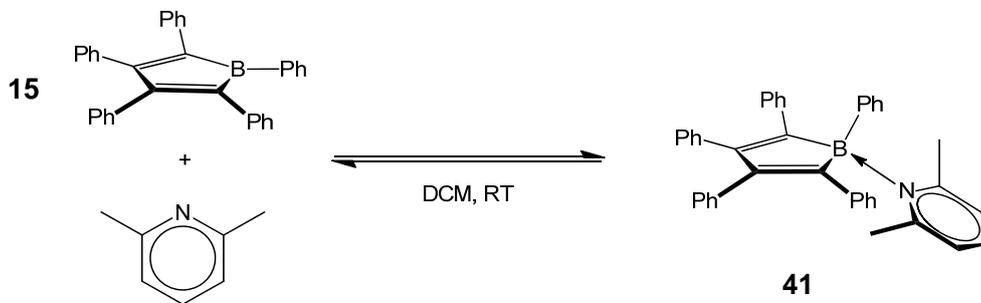


**Abbildung 15.** Ausschnitt des UV-Vis-Spektrums von Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin) (**41**) ( $c = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$ ) in DCM bei Abkühlung.

Des Weiteren lieferte das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum der Lösung bei Raumtemperatur ein Signal bei  $\delta = 21\text{ ppm}$ . Dieses ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Addukten deutlich zu tieferem Feld verschoben. Messungen des  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen ergaben eine Verschiebung der Resonanz zu höherem Feld, bis schließlich bei  $-40\text{ °C}$  ein Signal bei  $\delta = 3.3\text{ ppm}$  beobachtet werden konnte. Dieses liegt nun im erwarteten Bereich für

## II. Ergebnisse und Diskussion

das Addukt **41**. Gleiche Messungen bei hohen Temperaturen ergaben eine lineare Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals nach  $\delta = 56$  ppm bei  $70^\circ\text{C}$ .



**Gleichung 13.** Assoziationsgleichgewicht von Pentaphenylborol (**15**) und 2,6-Lutidin.

Diese Beobachtungen gehen auf ein Assoziationsgleichgewicht zwischen **15** und 2,6-Lutidin (Gleichung 13) zurück, welches auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden konnte. Im Gegensatz dazu lieferte die UV-Vis-Spektroskopie eine „Momentaufnahme“ des Gleichgewichtes, sodass das Absorptionsmaximum des freien **15** beobachtet werden konnte wohingegen im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum nur ein Signal detektiert wurde, welches dem gemittelten Signal der anteilig enthaltenen Komponenten **15**, 2,6-Lutidin und **41** bei den jeweiligen Temperaturen entspricht. Anhand dieser Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals konnte der Anteil der Komponenten bei den jeweiligen Temperaturen berechnet werden. Ausgehend von dem Gleichgewicht aus Gleichung 13 kann man über eine *van't Hoff* Berechnung  $\Delta H$  und  $\Delta S$  erhalten.

$$v^0 = v_{15} \times \rho_{15} + v_{41} \times \rho_{41}$$

$$1 = \rho_{15} + \rho_{41}$$

$$K_{GG} = \frac{\rho_{41}}{\rho_{15} \times \rho_{2,6\text{-Lutidin}}}$$

$$\ln\left(\frac{K_{GG1}}{K_{GG2}}\right) = -\left(\frac{\Delta H}{R}\right) \left[\left(\frac{1}{T_2}\right) - \left(\frac{1}{T_1}\right)\right]$$

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

$$\Delta H = -81(\pm 27) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_{GG}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

$$\Delta S = -244(\pm 75) \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{K}}$$

$\nu^0$ :	$^{11}\text{B}$ NMR-Verschiebung von <b>41</b> bei verschiedenen Temperaturen,
$\nu_{15}; \nu_{41}$ :	$^{11}\text{B}$ NMR-Verschiebung von <b>15</b> (65 ppm) und <b>41</b> (3.3 ppm) bei 223 K,
$\rho_{15}; \rho_{41}; \rho_{2,6\text{-Lutidin}}$ :	Gehalt von <b>15</b> , 2,6-Lutidin und <b>41</b> bei verschiedenen Temperaturen [%],
$K_{GG}$ :	Gleichgewichtskonstante [L/mol].

Die Werte von Enthalpie und Entropie sind mit einem relativ großen Fehler behaftet, welcher sich aus der Breite der  $^{11}\text{B}$  NMR-Signale ergibt. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass bei Raumtemperatur 29% des Adduktes **41** dissoziiert vorliegen. Im Vergleich zu dem frustrierten Lewis-Säure-Base-Paar  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/2,6\text{-Lutidin}$  ( $\Delta H = -42 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta S = -130 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ <sup>[135]</sup>) liegt das Gleichgewicht jedoch weiter auf der Seite des Adduktes, was auf die höhere Lewis-Acidität von Borolen zurückgeführt werden kann. Bei Zugabe eines Überschusses an 2,6-Lutidin zu **15** konnte ebenfalls eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Dies wird durch die Erhöhung der Konzentration an Base, welche das Assoziationsgleichgewicht auf die Seite des Adduktes verschiebt, hervorgerufen. Damit war es möglich, über eine UV-Vis-Titration die Assoziationskonstante zu bestimmen

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

(Abbildung 16).<sup>[136]</sup> Es wurden 2 mL einer Lösung aus **15** in Benzol in einer UV-Vis-Quarz-Küvette mit, zu Beginn, jeweils 8  $\mu\text{L}$  und später 20  $\mu\text{L}$  einer Lösung aus 2,6-Lutidin ( $c = 0.086 \text{ mol/L}$ ) versetzt. Die Titration war abgeschlossen, als keine Veränderung im UV-Vis-Spektrum mehr zu beobachten war. Zu diesem Zeitpunkt waren  $1.15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  2,6-Lutidin, also ein zehnfacher Überschuss an Base in der Lösung enthalten. Folgende Berechnungen wurden herangezogen, um die Assoziationskonstante zu bestimmen, wobei wieder von dem Gleichgewicht aus Gleichung 13 ausgegangen wurde.

$$K_{\text{Ass}} = \frac{x}{[(c_0 - x) \times (b_0 - x)]}$$

$$x = \frac{\left(c_0 + b_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}}\right)}{2} \pm \sqrt{\frac{\left(c_0 + b_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}}\right)^2}{4} - (c_0 \times b_0)}$$

$$\text{Absorption} = (c_0 - x) \times \varepsilon_{15}$$

$K_{\text{Ass}}$ : Assoziationskonstante,

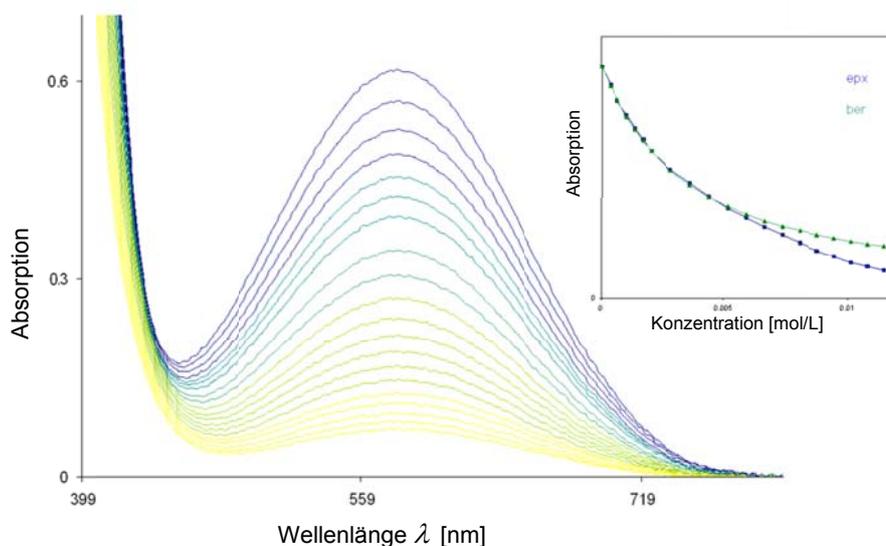
$x$ : Konzentration von **41**,

$c_0$ : Ausgangskonzentration von **15** ( $1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ),

$b_0$ : Konzentration von 2,6-Lutidin,

$\varepsilon_{15}$ : Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$   
( $\varepsilon = 499 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ).

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 16.** UV-Vis-Spektren der Titration von Pentaphenylborol (**15**) in Benzol ( $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) mit 2,6-Lutidin.

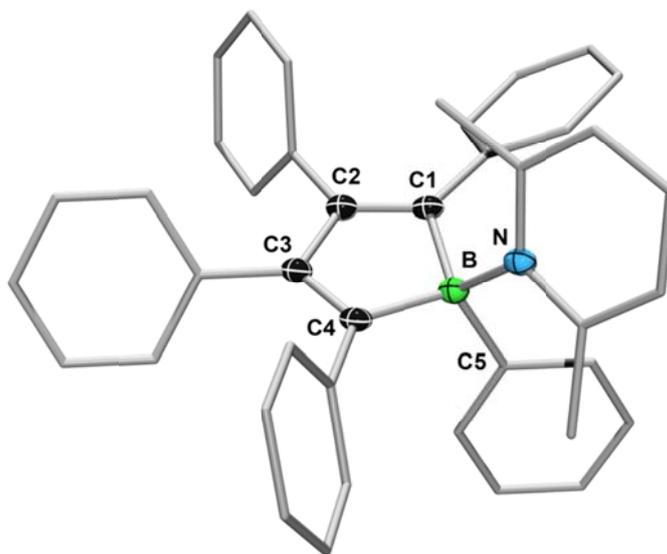
Kasten: Berechnete (für  $K_{\text{Ass}} = 380$  L/mol) und experimentelle Absorptionen bei Konzentrationen von 2,6-Lutidin zwischen 0 mol/L und  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

Die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen Absorptionen während der Titration und den berechneten Werten (Abbildung 16: Kasten) wurde für eine Assoziationskonstante von  $K_{\text{Ass}} = 380$  L/mol gefunden. Dieser relativ kleine Wert verdeutlichte, dass das Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu einem großen Teil auf der Seite des freien **15** lag.

Auch das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **41** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigte eine drastische Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur beobachtete man ein sehr breites Signal bei  $\delta = 2,52$  ppm für die beiden Methylgruppen des 2,6-Lutidins. Dieses spaltete bei Abkühlung der Probe in zwei Signale bei  $\delta = 1,57$  und  $3,29$  ppm auf, welche mit sinkender Temperatur schärfer wurden. Diese Aufspaltung kann leicht verstanden werden, wenn man die Molekülstruktur von **41** in Betracht zieht (Abbildung 17). Diese konnte anhand von röntgendiffraktometrischen Studien an gelben Einkristallen von **41** aufgeklärt werden, welche durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer konzentrierten DCM-Lösung bei Raumtemperatur erhalten wurden. Verbindung **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die beiden Methylgruppen befinden sich im Festkörper in sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Eine Gruppe wird von den aromatischen

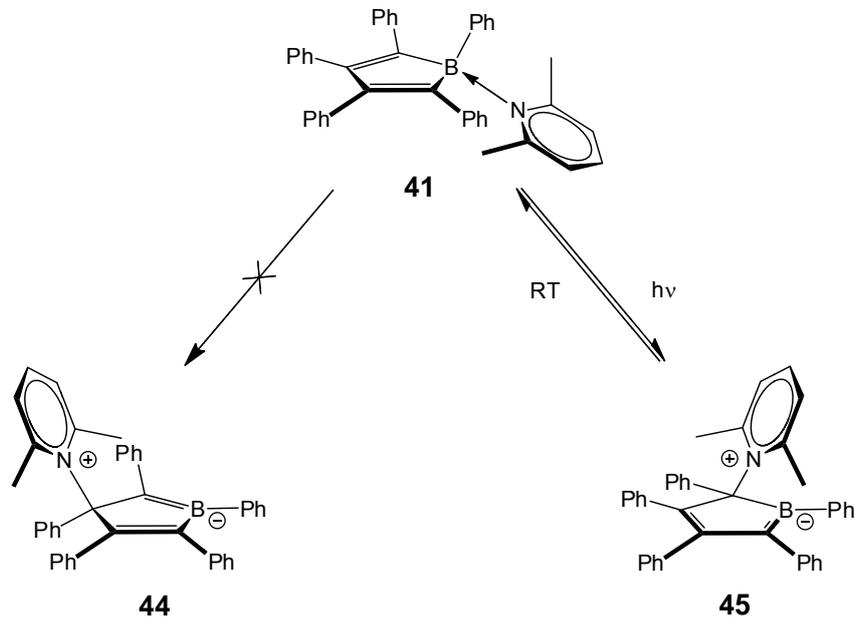
## II. Ergebnisse und Diskussion

Systemen zweier Phenylgruppen abgeschirmt. Die andere befindet sich im Gegensatz dazu oberhalb des Butadien-Gerüsts. Diese verschiedenen Umgebungen sorgen für verschiedene chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum, da keine freie Drehbarkeit des 2,6-Lutidins im Addukt vorliegt. Bei Raumtemperatur findet ein schneller Austausch der beiden Methylgruppen durch das Assoziationsgleichgewicht statt, was zur Mittelung der Signale führt und durch Abkühlung wird dieser Prozess verlangsamt. Im Festkörper wird eine relativ lange B–N-Bindung von  $1.657(3) \text{ \AA}$  beobachtet, welche auf den sterischen Anspruch der Base zurückzuführen ist. Andere Addukte wie z. B. das 4-Picolin Addukt von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol (**26**) ( $1.602(3) \text{ \AA}$ )<sup>[124]</sup> oder die sterisch anspruchsvolleren Addukte des 9-Borafluorens ( $1.638(3) \text{ \AA}$ )<sup>[137]</sup> weisen wesentlich kürzere B–N-Abstände auf. Die sterisch extrem gespannte Situation in **41** kann man ebenfalls anhand der Verzerrung der Base aus der Planarität erkennen. So liegen die beiden Methylgruppen  $0.339$  und  $0.266 \text{ \AA}$  unterhalb der Ebene, die von dem  $\text{C}_5\text{N}$ -Ring definiert wird. Auch die Umgebung um das Bor-Atom ist im Vergleich zu anderen Addukten wesentlich unsymmetrischer, was durch die stark unterschiedlichen B–C1 ( $1.652(3) \text{ \AA}$ ) und B–C4 ( $1.621(3) \text{ \AA}$ ) Bindungslängen gezeigt werden kann.



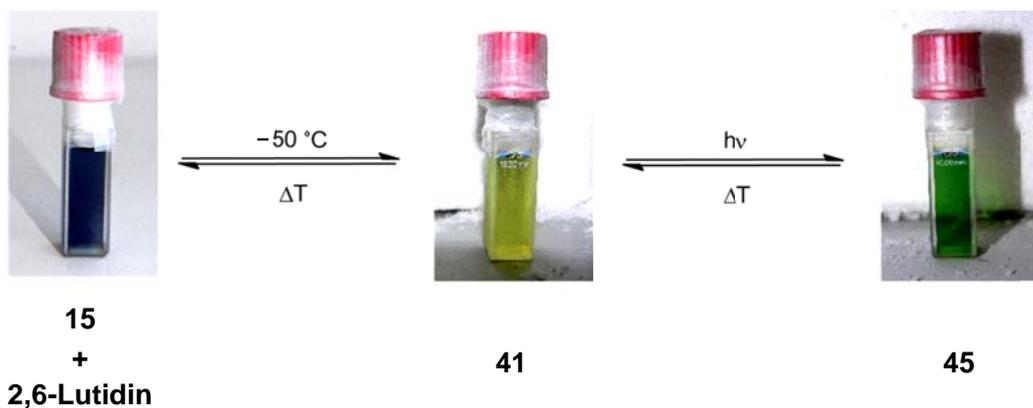
**Abbildung 17.** Molekülstruktur von Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin) (**41**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: B–N  $1.657(3)$ , B–C1  $1.621(3)$ , B–C4  $1.652(3)$ , B–C5  $1.635(3)$ , C1–C2  $1.355(3)$ , C2–C3  $1.491(2)$ , C3–C4  $1.369(3)$ ; C1–B–C4  $99.8(1)$ , C1–B–N  $109.7(1)$ , C4–B–N  $116.6(1)$ , N–B–C5  $109.6(1)$ .

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Gleichung 14.** Lichtinduzierte Umlagerung von Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin) (**41**).

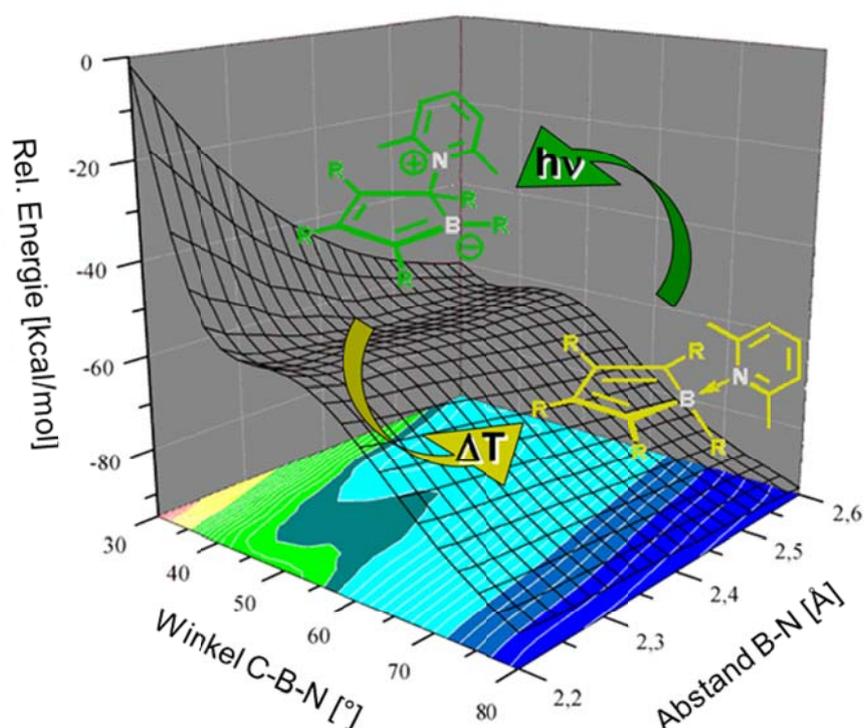
Zusätzlich zu den thermochromen Eigenschaften von **41** konnte auch ein photochromer Effekt beobachtet werden. Bestrahlung einer Lösung aus **41** in Toluol bei  $-50\text{ °C}$  mit UV-Licht führte zu einer Farbänderung von gelb nach intensiv grün (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** Farbänderung einer Lösung von **41** bei Abkühlung auf  $-50\text{ °C}$  und bei Bestrahlung mit UV-Licht.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von **15** zu einer neuen Spezies konnte im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (in  $\text{D}_8$ -Toluol) untersucht werden. Nach Bestrahlung mit UV-Licht für 24 h war diese vollständig, was durch das Auftreten eines neuen Signals für die Methylgruppen bei  $\delta = 1.76$  ppm belegt werden konnte. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum wurde für die neue Spezies ein Signal bei  $\delta = 41$  ppm beobachtet. Dieses wies auf das Vorhandensein einer B=C-Doppelbindung hin.<sup>[138]</sup> Des Weiteren konnte in der Stammverbindung **41** kein  $^{15}\text{N}$  NMR-Signal gefunden werden, was auf die direkte Verknüpfung der beiden Quadrupolkerne  $^{11}\text{B}$  und  $^{15}\text{N}$  zurückzuführen ist. Die neu entstandene Spezies wies jedoch ein  $^{15}\text{N}$  NMR-Signal bei  $\delta = -153.0$  ppm auf. Dieses lag im Bereich von N-C-Bindungen, da z. B.  $[\text{Me}-\text{NC}_5\text{H}_4]\text{I}$  ein  $^{15}\text{N}$  NMR-Signal bei  $\delta = -186$  ppm aufweist.<sup>[139]</sup> Aufgrund dessen war es naheliegend anzunehmen, dass durch die Bestrahlung mit UV-Licht eine Umlagerung der Base vom Bor-Atom zu einem Kohlenstoff der Butadien-Einheit stattfand (Gleichung 14).



**Abbildung 19.** Potentialoberfläche der lichtinduzierten Umlagerung von **41** nach **45**.

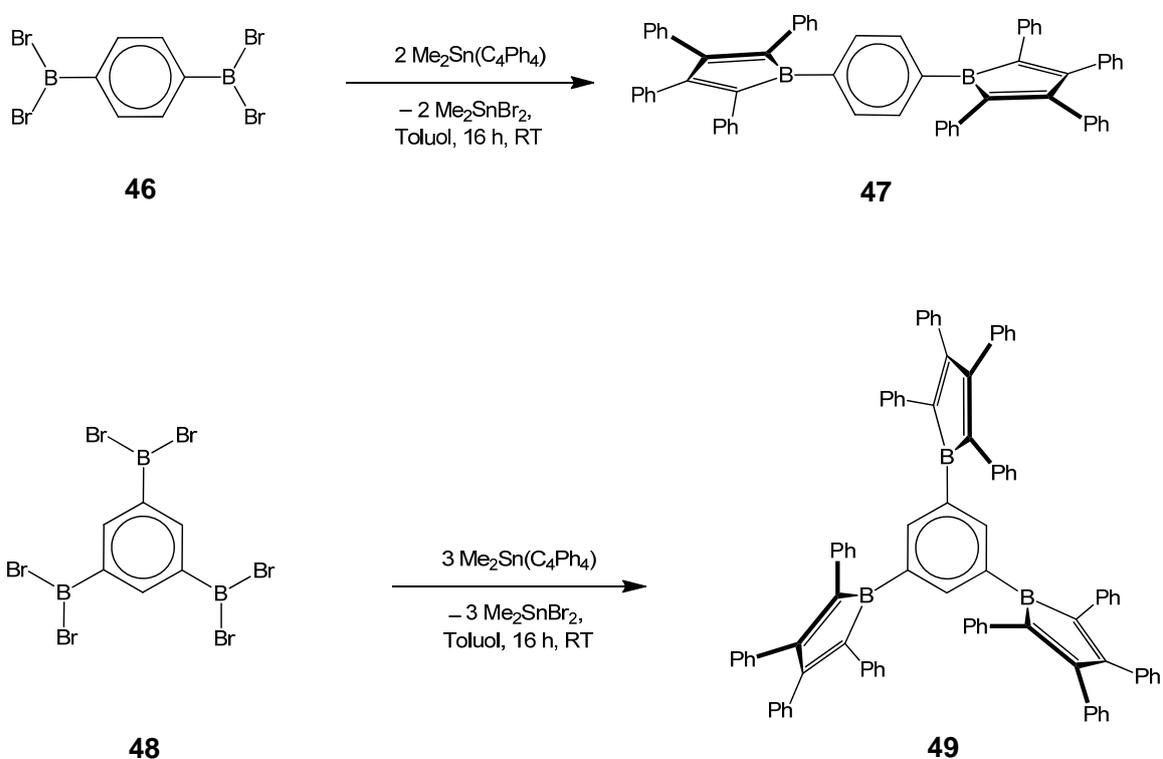
## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Da keine geeigneten Einkristalle der neuen Verbindung gewonnen werden konnte, musste bei der Klärung der Frage ob eine 1,2- oder 1,3-Umlagerung stattfand, auf quantenmechanische Rechnungen zurückgegriffen werden. Diese zeigten deutlich, dass Verbindung **45** im Vergleich zu **44** energetisch bevorzugt wird. Eine Potentialoberflächenberechnung (Abbildung 19) der Umlagerung von **41** nach **45** zeigte, dass **45** 40 kcal/mol energetisch höher und damit ungünstiger ist als **41**. Außerdem befindet sich das Borataalken **45** in einer sehr flachen Energie-Mulde, die von einer kleinen Barriere (4 kcal/mol) umgeben ist. Anhand dieser Potentialoberflächenberechnung wurde ersichtlich, dass die Bildung von **45** reversibel stattfindet. So wird **45** bei Raumtemperatur nach drei Tagen vollständig und ohne Anzeichen von Zersetzung in **41** umgelagert. Es konnte anhand der  $^1\text{H}$  NMR-Daten eine Halbwertszeit von 9.3 h für **45** bei Raumtemperatur bestimmt werden. Durch Bestrahlung kann die Umlagerung zu **45** erneut durchlaufen werden.

## 2. Bis- und Tris-borolylyl-benzole

### 2.1. Synthese und Eigenschaften von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol und 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol sowie von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol



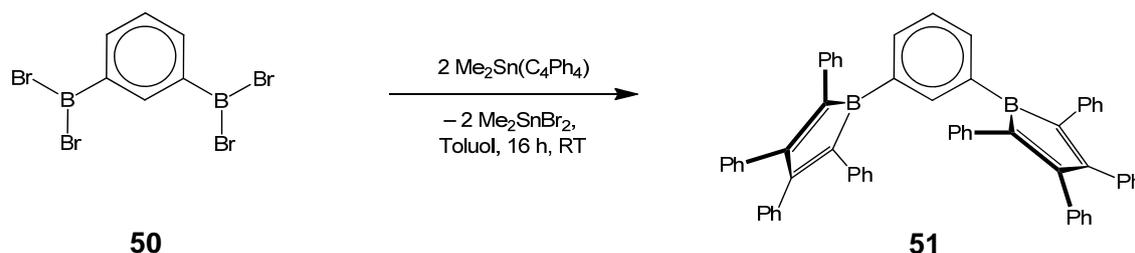
**Gleichung 15.** Darstellung von 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**) 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**).

Analog zu der bereits 2008 von *H. Braunschweig* veröffentlichten Syntheseroute zu den Polyborol-Derivaten 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**) und 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**)<sup>[140]</sup> (Gleichung 15) wurde bei der Reaktion von 1,3-Bis(dibromoborolyl)benzol (**50**) mit zwei Äquivalenten des Stannols **14** 1,3-Bis-2,3,4,5-

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

tetraphenylborolylylbenzol (**51**) (Gleichung 16) erhalten. Dabei konnte bei der Zugabe von **14** zu einer Lösung aus dem Boran **50** einen sofortigen Farbumschlag von hellgelb nach dunkelblau beobachtet werden. Nach Umkristallisation aus Toluol und Waschen mit Hexan konnte **51** in guten Ausbeuten (56%) als blaugrüner, in organischen Lösungsmitteln schlecht löslicher, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden.

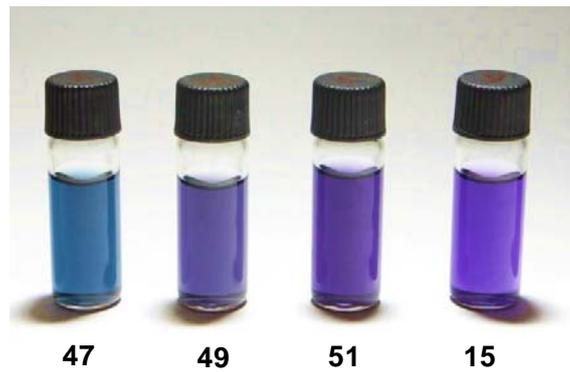


**Gleichung 16.** Darstellung von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**51**).

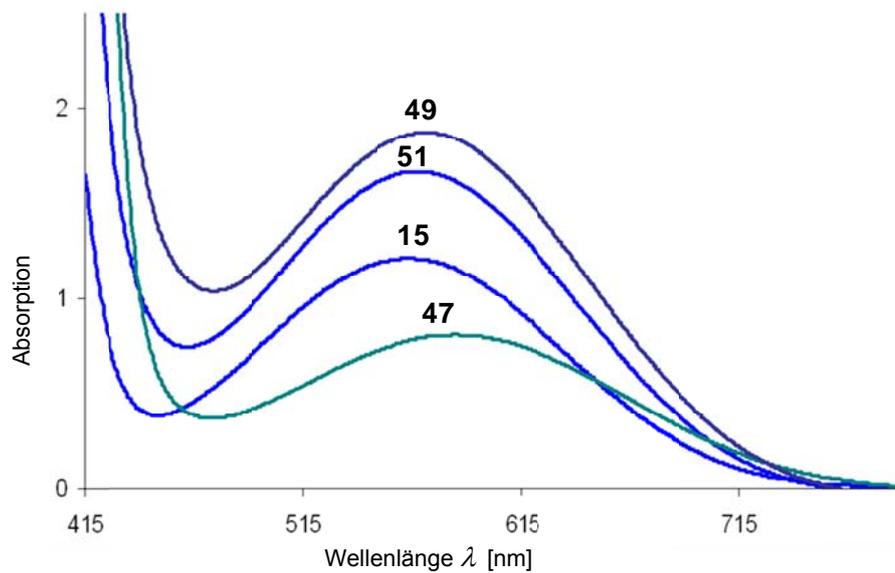
Ein für Borol-Systeme typisches sehr breites <sup>11</sup>B NMR-Signal konnte in einem Hochtemperatur-NMR-Experiment (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35 °C) bei  $\delta = 64$  ppm detektiert werden. Auch mit einem hochauflösenden NMR-Spektrometer konnte dieses jedoch nicht ausreichend vom Hintergrund separiert werden. Ein weiteres Hochtemperatur NMR-Experiment in D<sub>8</sub>-Toluol bei 100 °C lieferte ein wesentlich besser aufgelöstes Signal für Verbindung **51** bei  $\delta = 68$  ppm. Außerdem wurde ebenfalls aufgrund der schlechten Löslichkeit von **51** in einem Hochtemperatur Experiment (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35 °C) das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt drei Multipletts bei  $\delta = 6.72\text{--}6.77$ ,  $7.00\text{--}7.04$ ,  $7.07\text{--}7.10$  ppm, welche die 40 Phenyl-Protonen der Tetraphenylbutadien-Gerüste widerspiegeln. Ein weiteres Multiplett, welches den vier Phenyl-Protonen des Kern-Benzol-Ringes entspricht, konnte bei  $\delta = 7.27\text{--}7.32$  ppm detektiert werden.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 20.** Lösungen von Pentaphenylborol (**15**), 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**51**), 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**) und 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**) in DCM.



**Abbildung 21.** Ausschnitte der UV-Vis-Spektren von Pentaphenylborol (**15**), 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**51**), 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**), 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Konzentrationen von jeweils  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

## II. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 2.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von Pentaphenylborol (**15**), 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**51**), 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**), 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**)

<b>15</b>	<b>51</b>	<b>47</b>	<b>49</b>
$\lambda_{\max} = 562,$ $\varepsilon = 628$	$\lambda_{\max} = 565,$ $\varepsilon = 832$	$\lambda_{\max} = 579,$ $\varepsilon = 785$	$\lambda_{\max} = 568,$ $\varepsilon = 1395$
$\lambda_{\max} = 351,$ $\varepsilon = 10604$	$\lambda_{\max} = 358$	$\lambda_{\max} = 387$	$\lambda_{\max} = 367,$ $\varepsilon = 18915$
$\lambda_{\max} = 279,$ $\varepsilon = 18064$		$\lambda_{\max} = 252$	$\lambda_{\max} = 267,$ $\varepsilon = 48545$
$\lambda_{\max} = 261,$ $\varepsilon = 18148$			

Abbildung 21 zeigt jeweils das erste Absorptionsmaximum der Borole **15**, **47**, **49** und **51**, die den jeweiligen HOMO-LUMO-Übergängen zugeordnet werden können. Eine leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums von  $\lambda_{\max} = 562$  nm in **15** nach  $\lambda_{\max} = 565$  nm in **51** sowie  $\lambda_{\max} = 568$  nm in **47** zeigte, dass zwischen den Borol-Einheiten kaum Kommunikation stattfindet, wenn diese in *meta*-Position zueinander stehen. Jedoch wird mit der Erhöhung der Anzahl an Borol-Chromophoren die Extinktion deutlich größer. Betrag der Extinktionskoeffizient der ersten Absorptionsbande in **15** noch  $\varepsilon = 628$  L/(mol·cm), so steigt dieser durch die zweite Borol-Einheiten in **51** auf  $\varepsilon = 832$  L/(mol·cm). Durch einen weiteren Chromophor erreicht der Extinktionskoeffizient in **49** den Wert  $\varepsilon = 1395$  L/(mol·cm), wobei deutlich zu erkennen ist, dass sich die Absorptionseigenschaften des Borol-Chromophors addieren. In **47** stehen die beiden Borol-Einheiten in *para*-Position zueinander, wodurch sie in einem gewissen Maße kommunizieren könnten. Dies wird durch die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums nach  $\lambda_{\max} = 579$  nm verdeutlicht. Da die Konjugation der beiden antiaromatischen Borol-Ringe jedoch destabilisierend wirkt, ist es wahrscheinlich, dass die Borol-Ringe so gegeneinander verdrillt sind, dass sie dieser in einem großen Maße ausweichen können. Da Verbindung **47** besonders empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und höhere Temperaturen ist, gelang es nicht Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



## II. Ergebnisse und Diskussion

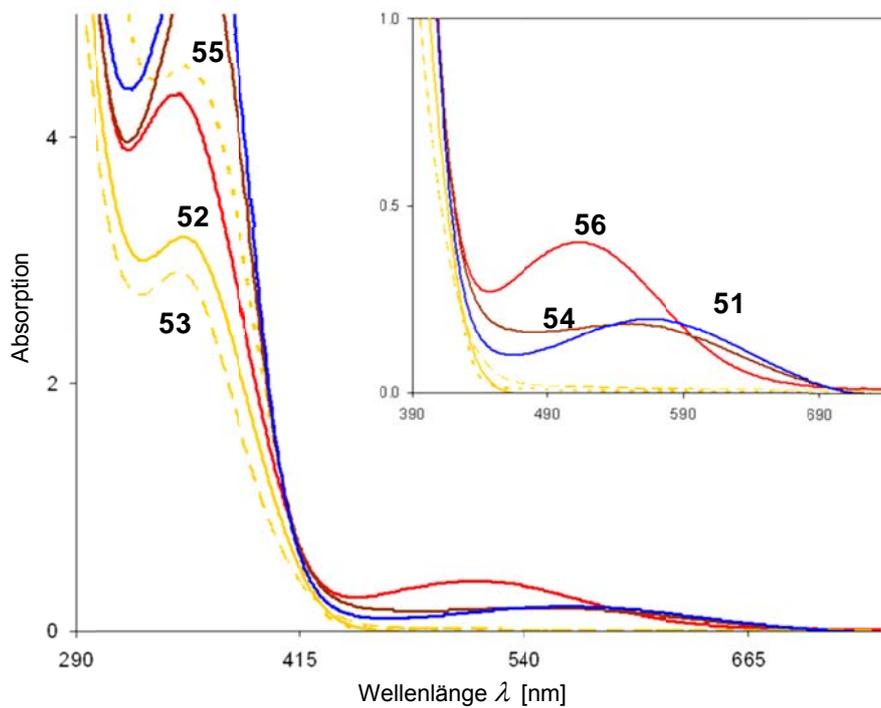
---

scharfes Signal gefunden. Die leichte Hochfeldverschiebung des Signals von **55** im Vergleich zu den beiden anderen ist auf den größeren Elektronenreichtum von DMAP zurückzuführen. Die UV-Vis Spektren der Addukte **52**, **53** und **55** zeigen analog zu den Addukten des Pentaphenylborols (**15**) jeweils ein Absorptionsmaximum um  $\lambda = 350$  nm als energetisch niedrigste Absorption (Tabelle 3). Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, ist die Farbe von **53** intensiver gelb als im Fall von **52** und **55**, obwohl der Extinktionskoeffizient von **53** kleiner ist als bei **52** und **55**. Dies ist durch den Kurvenverlauf zu erklären. Die Absorption bei  $\lambda_{\max} = 350$  nm sollte eigentlich eine farblose Lösung zur Folge haben, der Anstieg der Bande beginnt jedoch schon um 400 nm (Abbildung 23), was zu einer gelben Farbe der Lösungen führte. Der Anstieg bei Addukt **53** beginnt bei längeren Wellenlängen als bei **52** und **55**, daher ist die gelbe Farbe der Lösung deutlich stärker ausgeprägt. Wie schon bei dem Pyridin-4-carbonitril Addukt von Pentaphenylborol **43** beobachtet wurde, war auch bei der Umsetzung von **51** mit Pyridin-4-carbonitril eine Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **56** zeigt ein Signal bei  $\delta = 4.9$  ppm, welches somit im Vergleich zu den bereits beschriebenen Addukten von **51** tieffeldverschoben vorliegt. Auch hier kann wie bei **43** die relative Elektronenarmut der Base für die Verschiebung verantwortlich gemacht werden. Im UV-Vis-Spektrum von **56** ist das langwelligste Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 513$  nm zu finden, welches mit dem von **43** vergleichbar ist. Der Extinktionskoeffizient ist jedoch fast doppelt so groß wie im Fall von **43**, was wiederum auf die Verdopplung der Chromophore zurückzuführen ist. Das Addukt von **51** mit der sterisch anspruchsvollen Base 2,6-Lutidin zeigt im Vergleich zu **41** deutliche Unterschiede im Absorptionsverhalten. Bei der Umsetzung von **51** mit zwei Äquivalenten 2,6-Lutidin war ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rotbraun zu beobachten. Das erste Absorptionsmaximum wurde bei  $\lambda_{\max} = 552$  nm detektiert. Eine energetisch höhere Absorption wurde bei  $\lambda_{\max} = 359$  nm gefunden.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 22.** Lösungen von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (**51**) und Addukten mit 4-Picolin **52**, 3,5-Lutidin **53**, 2,6-Lutidin **54**, 4-Dimethylaminopyridin **55** und Pyridin-4-carbonitril **56** in DCM.



**Abbildung 23.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (**51**) (blau) ( $c = 3.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L) und Addukten mit 4-Picolin **52** (gelb, Linie) ( $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 3,5-Lutidin **53** (gelb, Striche) ( $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 2,6-Lutidin **54** (braun) ( $c = 2.4 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 4-Dimethylaminopyridin **55** (gelb, Punkte) ( $c = 1.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und Pyridin-4-carbonitril **56** (rot) ( $c = 2.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L) in DCM.

## II. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von 1,3-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**52**), 1,3-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**53**), 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**54**), 1,3-Bis{1-(4-dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**55**) und 1,3-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**56**).

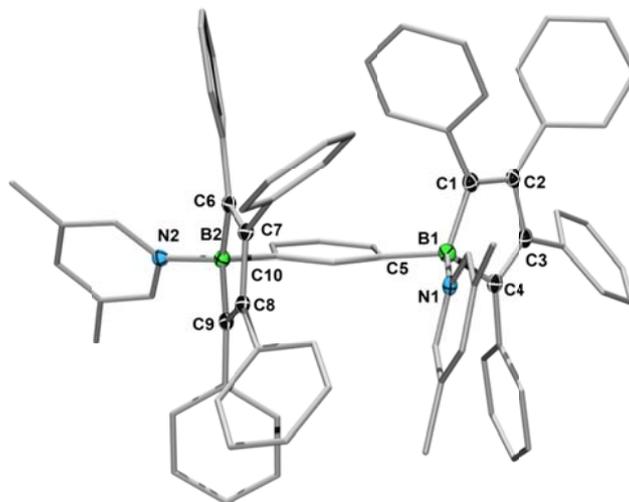
<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
$\lambda_{\max} = 350,$ $\varepsilon = 14444$	$\lambda_{\max} = 347,$ $\varepsilon = 13121$	$\lambda_{\max} = 552,$ $\varepsilon = 782$	$\lambda_{\max} = 351,$ $\varepsilon = 16573$	$\lambda_{\max} = 513,$ $\varepsilon = 1543$
	$\lambda_{\max} = 255$	$\lambda_{\max} = 359,$ $\varepsilon = 2218$		$\lambda_{\max} = 347,$ $\varepsilon = 16411$
		$\lambda_{\max} = 265,$ $\varepsilon = 46345$		

In Addukt **54** liegt eine ähnliche Situation wie bei **41** vor. Es handelt sich um ein Gleichgewicht von assoziierter Base und freiem Borol. Jedoch ist im Vergleich zu **41** hier im Mittel wahrscheinlich jeweils eine Borol-Einheit von einer Base koordiniert und eine Borol-Einheit frei, was für die rotbraune Farbe der Lösung verantwortlich ist. Abkühlung der Lösung auf  $-50\text{ °C}$  führt auch hier wie bei **41** zu vollständiger Assoziation der zwei Äquivalente 2,6-Lutidin und dadurch zu einer reversiblen Gelbfärbung. Dies konnte auch anhand einer Tieftemperatur-NMR-Studie gezeigt werden. Bei Raumtemperatur sind die  $^1\text{H}$  NMR-Signale für **56** stark verbreitert. So findet man ein breites Signal für die Methylgruppen der Base von 2-3 ppm, das bei  $\delta = 2.45$  ppm ein Maximum aufweist. Bei Abkühlung der Probe auf  $-60\text{ °C}$  beobachtet man zwei Signale für die beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen bei  $\delta = 1.32$  und 3.31 ppm.

Von den Verbindungen **53**, **54** und **55** konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Dabei war die Qualität der gelben Einkristalle von **54** jedoch nicht ausreichend, um eine genauere Diskussion der Struktur vorzunehmen zu können.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---



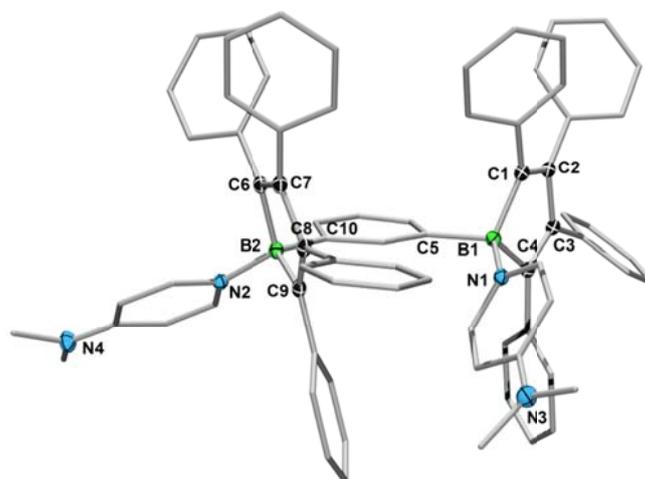
**Abbildung 24.** Molekülstruktur von 1,3-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (**53**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: B1–N1 1.618(2), B1–C1 1.634(2), B1–C4 1.629(2), B1–C5 1.621(2), C1–C2 1.358(2), C2–C3 1.498(2), C3–C4 1.356(2), B2–N2 1.608(2), B2–C6 1.622(2), B2–C9 1.622(2), B2–C10 1.633(2), C6–C7 1.362(2), C7–C8 1.498(2), C8–C9 1.355(2); C1–B1–C4 99.5(1), N1–B1–C1 112.6(1), N1–B1–C4 110.7(1), N1–B1–C5 108.7(1), C6–B2–C9 100.3(1), N2–B2–C6 113.9(1), N2–B2–C9 109.4(1), N2–B2–C10 112.4(1) C5–B1–X<sub>B1</sub> 123.7, C10–B2–X<sub>B2</sub> 118.6 (X<sub>B</sub> = Zentroid des Borol-Ringes).

Die Verbindung **53** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und es befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (DCM) in der Wiederholungseinheit. Die beiden Bor-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben (Abbildung 24). Die B–N-Bindungsabstände befinden sich im erwarteten Bereich (1.618(2), 1.608(2) Å). Sie sind jedoch deutlich kürzer als in Addukt **41**, da der sterisch Anspruch von 3,5-Lutidin wesentlich geringer ist als von 2,6-Lutidin. Auffällig ist, dass weder die beiden Borol-Einheiten noch die beiden Basen aufeinander zu zeigen, sondern ein Borol-Ring parallel zu einem 3,5-Lutidin angeordnet ist. Die Borol-Einheiten sind dabei um 135.8° gegeneinander verdrillt (Torsion X<sub>B1</sub>-B1-B2-X<sub>B2</sub>). Bereits bekannte Struktur motive, wie die propellerartige Anordnung der Phenyl-Ringe, werden ebenfalls beobachtet. Die Borol-Einheiten weisen relativ große Torsionswinkel auf (–7.8(2) – 6.6(2)° für Borol1; –9.4(2) – 10.8(2)° für Borol2). Sie können aber immer noch als planar angesehen werden.

Verbindung **55** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und es befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (DCM) in der Wiederholungseinheit. Die strukturellen Parameter sind

## II. Ergebnisse und Diskussion

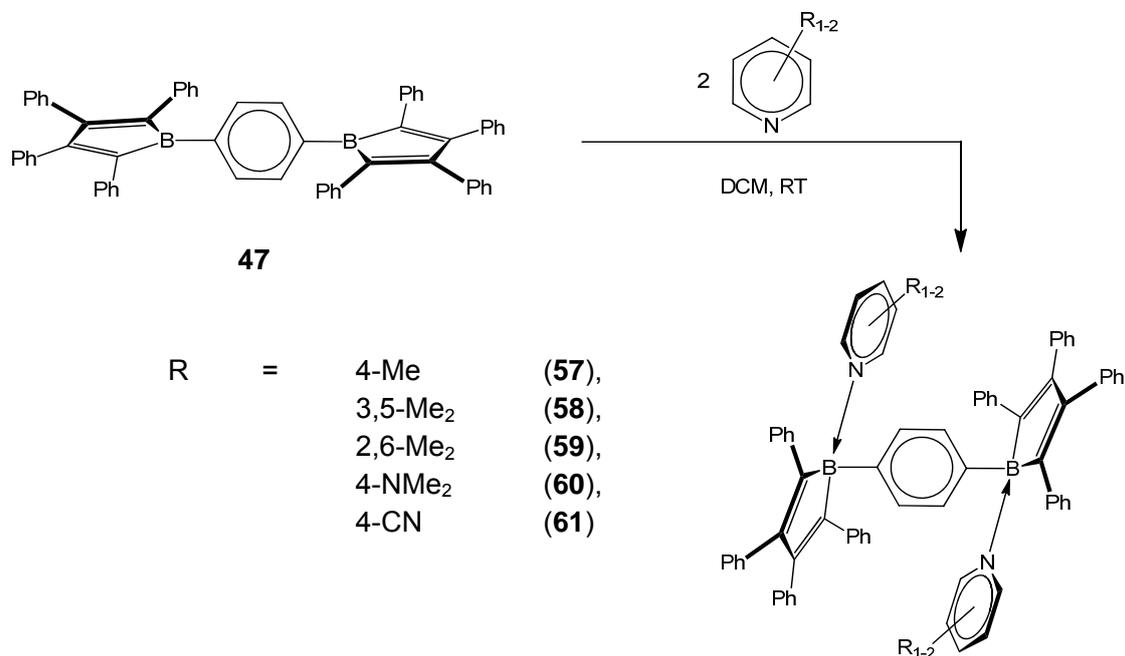
mit denen von **53** vergleichbar. Jedoch ist die Torsion der Borol-Ringe gegeneinander mit  $122.3^\circ$  (Torsion  $X_{B1}-B1-B2-X_{B2}$ ) deutlich kleiner als in **53**. Dies ist auf den geringeren sterischen Anspruch der Base zurückzuführen. Ein Vergleich der jeweiligen B1–N1-Bindungslängen zeigt, dass diese in **55** um ca. 2 pm kürzer als in **53** ist, was ebenfalls auf den kleineren sterischen Anspruch der Base und den größeren Elektronenreichtum zurückgeführt werden kann. Für **55** werden analog zu **53** relativ große Torsionswinkel innerhalb der Borol-Einheiten gefunden ( $-12.1(2) - 13.9(2)^\circ$  für Borol1;  $-8.9(2) - 8.4(2)^\circ$  für Borol2), da die sterische Spannung im Molekül durch die Koordination einer relativ großen Base wie DMAP zunimmt.



**Abbildung 25.** Molekülstruktur von 1,3-Bis[1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl]benzol (**55**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.594(2), B1–C1 1.639(2), B1–C4 1.623(2), B1–C5 1.637(2), C1–C2 1.363(2), C2–C3 1.491(2), C3–C4 1.351(2), B2–N2 1.605(2), B2–C6 1.631(2), B2–C9 1.624(2), B2–C10 1.627(2), C6–C7 1.361(2), C7–C8 1.497(2), C8–C9 1.361(2); C1–B1–C4 99.4(1), N1–B1–C1 116.8(1), N1–B1–C4 110.1(1), N1–B1–C5 109.7(1), C6–B2–C9 99.9(1), N2–B2–C6 110.6(1), N2–B2–C9 109.5(1), N2–B2–C10 114.5(1) C5–B1– $X_{B1}$  117.3, C10–B2– $X_{B2}$  119.9 ( $X_B$  = Zentroid des Borol-Ringes).

## II. Ergebnisse und Diskussion

### b. 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol

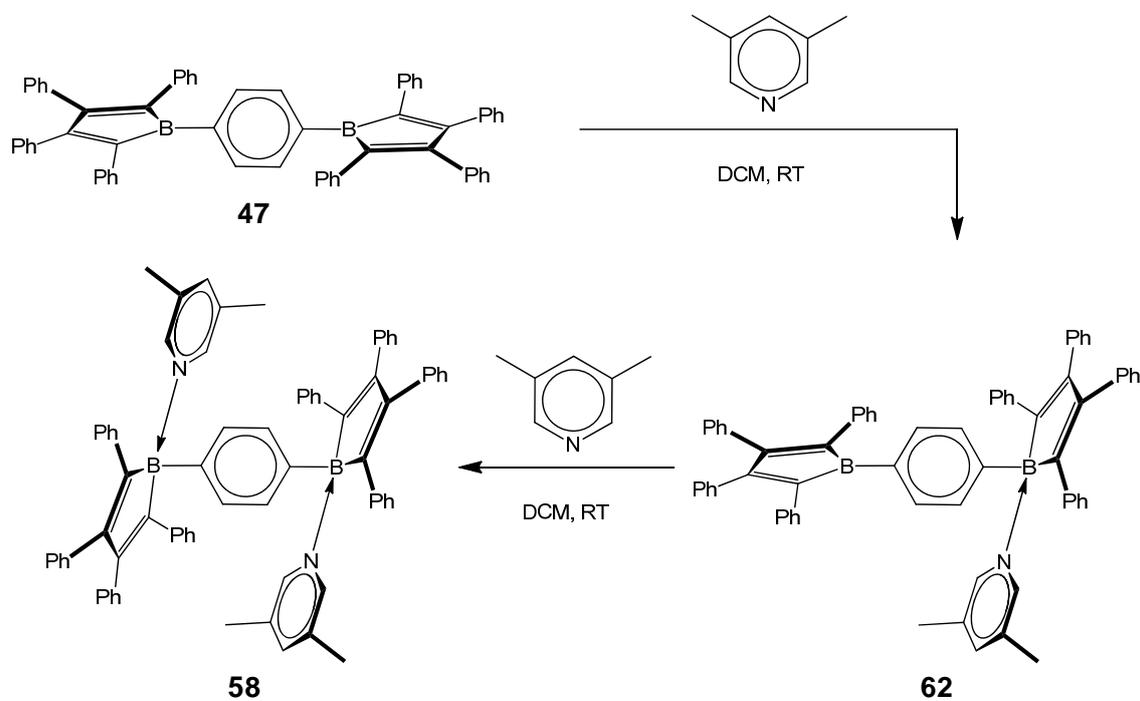


**Gleichung 17.** Darstellung der 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol Basen-Addukte **57–61** durch Umsetzung mit verschiedenen Pyridin-Derivaten.

Das *para*-bis-Borol **47** wurde mit den bereits für **51** verwendeten Basen umgesetzt. Dabei zeigten sich bei der Zugabe der Base zu einer Lösung aus **47** in DCM große Unterschiede zu den Addukten von **51**. Während die Addukte **52–56** in Lösungsmitteln wie DCM, Toluol und Benzol gute Löslichkeit zeigten, besaßen alle Addukte von **47**, mit Ausnahme der Addukte von 3,5-Lutidin und 2,6-Lutidin, sowohl in polaren als auch unpolaren organischen Lösungsmitteln (DCM, Benzol, Toluol, Hexan, THF, DEE, Fluorbenzol, Aceton) sehr schlechte Löslichkeiten (Abbildung 26). So liegt die Löslichkeit von **61** in etwa bei 0.1 g/L. Aufgrund dieser Tatsache konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Addukten **57**, **60** und **61** angestellt werden. Außerdem zeigten auch die beiden Addukte **58** und **59** Unterschiede im Löslichkeitsverhalten. Während **58** gut in DCM löslich war, ist **59** nur mäßig löslich in DCM. Die Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Addukt **59** sind bei Raumtemperatur analog zu **41** und **54** sehr stark verbreitert. Bei Abkühlung der Probe fiel das Addukt **59** jedoch als gelber Feststoff aus dem Lösungsmittel DCM aus, was eine

## II. Ergebnisse und Diskussion

genauere Auflösung der NMR-Spektren verhinderte. Addukt **58** war im Gegensatz zu den anderen Addukten von **47** sehr gut in DCM löslich und konnte daher auch NMR-spektroskopisch untersucht werden. Ein Signal bei  $\delta = 3.8$  ppm konnte im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum detektiert werden. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigte ein scharfes Singulett bei  $\delta = 2.25$  ppm, welches den Methylgruppen der beiden 3,5-Lutidin-Moleküle zugeordnet werden konnte. Zwei Multipletts bei  $\delta = 6.71\text{--}6.73$  und  $6.88\text{--}7.03$  ppm wurden für die 40 Phenyl-Protonen gefunden. Des Weiteren wurde ein scharfes Singulett bei  $\delta = 7.23$  ppm für die vier phenylischen Protonen des zentralen  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Ringes gefunden. Zwei Multipletts wurden bei  $\delta = 7.59$  und  $8.33$  ppm für die sechs aromatischen Protonen der beiden Basen detektiert.



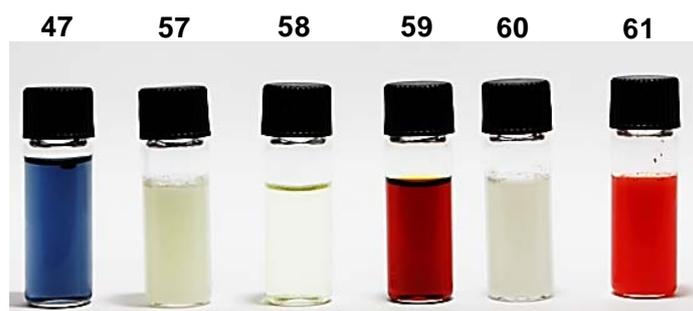
**Gleichung 18.** Stufenweise Umsetzung von 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**47**) mit 3,5-Dimethylpyridin.

Bei der Umsetzung von **47** mit 3,5-Lutidin konnte festgestellt werden, dass die Adduktbildung in diesem Fall stufenweise verläuft. Bei der Zugabe von nur einem Äquivalent Base wurde eine Farbänderung der Lösung von blau nach rotbraun beobachtet.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Zwei Signale im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum konnten für die beiden chemisch nicht äquivalenten Bor-Atome beobachtet werden. Dabei wurde eine breite Resonanz bei  $\delta = 67$  ppm dem Bor-Atom mit  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung zugeordnet. Das tetrakoordinierte Bor-Atom lieferte ein vergleichsweise schärferes Signal bei  $\delta = 3.7$  ppm. Im Gegensatz zu dem  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal von **47** ( $\delta = 71$  ppm) wird das  $\text{sp}^2$ -Bor-Atom in **62** leicht zu höherem Feld verschoben gefunden, was auf eine Kommunikation der Borol-Einheiten über den konjugierten „Spacer“ hinweisen kann. Auch die Bildung von **62** selbst ist ein Hinweis für eine solche Kommunikation da z. B. durch Zugabe von freiem Borol **47** die Verbindung **58** in **62** umgewandelt wurde. Dies bedeutet also, dass das unkoordinierte Borol in **62** weniger Lewis-acide ist als die Borol-Einheiten in **47**. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **62** kann die Verdopplung aller Borol-basierten Signale im Vergleich zu **47** beobachtet werden, was auf die Erniedrigung der Symmetrie zurückzuführen ist.



**Abbildung 26.** Lösungen und Suspensionen von 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (**47**) und Addukten mit 4-Picolin **57**, 3,5-Lutidin **58**, 2,6-Lutidin **59**, 4-Dimethylamino-pyridin **60** und Pyridin-4-carbonitril **61** in DCM.

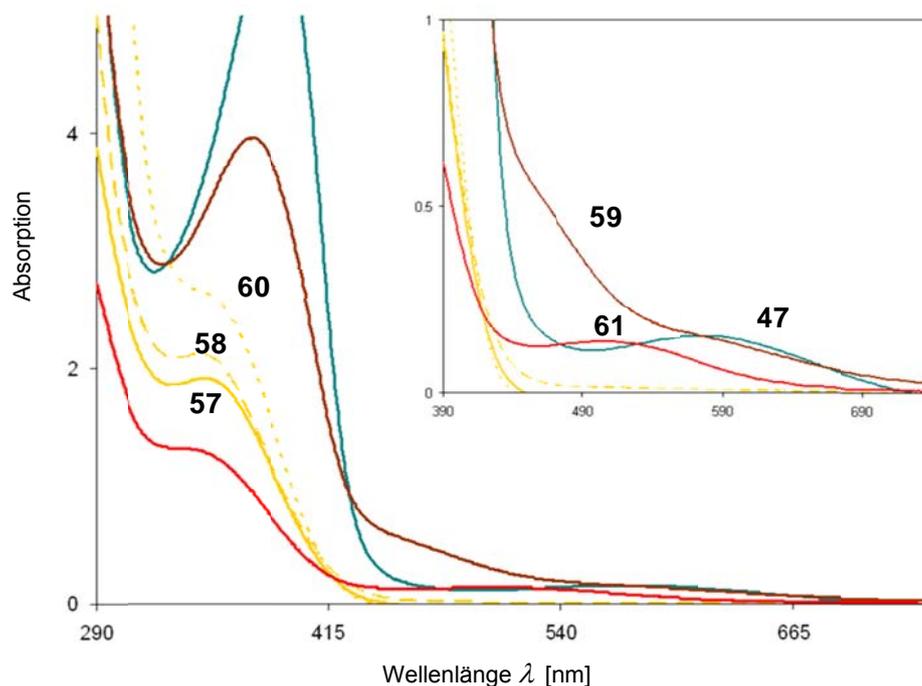
Wie Abbildung 26 zeigt, liegen die Addukte von **47** bei gleicher Konzentration ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/L) je nach Löslichkeit entweder als klare Lösung oder als Suspensionen vor. Trotz der schlechten Löslichkeit gelang es, UV-Vis-Spektren von allen fünf Addukten aufzunehmen. Analog zu den bereits beschriebenen Addukten zeigten die Verbindungen mit 4-Picolin, 3,5-Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin eine gelbe Farbe. Es wurde wieder jeweils eine Absorption um  $\lambda = 350$  nm gefunden (Tabelle 4). Diese sind jedoch im Vergleich zu den vorhergehenden weniger gut aufgelöst und erscheinen daher nicht als Maxima sondern als Absorptionsschultern. Dies zeigte sich besonders im Fall von **60**. Es

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

wurde festgestellt, dass die Absorption von **58** bei längeren Wellenlängen beginnt (Abbildung 27), was die stärkere Gelbfärbung von **58** im Vergleich zu **57** und vor allem **60**, welches fast farblos erscheint, erklärt. Die Farbe des Adduktes mit Pyridin-4-carbonitril **61** erscheint wiederum rot. Die langwelligste Absorption wurde bei  $\lambda_{\max} = 502$  nm detektiert. Eine zweite Absorption wurde als Schulter bei  $\lambda = 340$  nm gefunden. Größere Unterschiede zu den UV-Vis-Spektren von **51** wurden bei dem Addukt mit 2,6-Lutidin (**59**) gefunden. Auch hier wurde eine rotbraune Färbung bei Zugabe von zwei Äquivalenten Base zu einer Lösung aus **47** beobachtet. Im UV-Vis-Spektrum konnte jedoch kein vergleichbares Absorptionsmaximum (**54**:  $\lambda_{\max} = 552$  nm) gefunden werden, sondern lediglich ein breiter Fuß um  $\lambda = 550$  nm. Diese Absorption ist für die rote Färbung der Lösung verantwortlich. Eine zusätzliche Bande, welche in Addukt **54** nicht beobachtet wurde, konnte in **59** bei  $\lambda = 450$  nm gefunden werden. Ein Absorptionsmaximum, detektiert bei  $\lambda_{\max} = 371$  nm, ist im Vergleich zu **54** um 12 nm bathochrom verschoben. Die Unterschiede in den Spektren sind durch die unterschiedlichen elektronischen Situationen der Verbindungen zu erklären. Während in Addukt **54** durch die *meta*-Position der Borol-Einheiten zueinander keine Konjugation vorliegen sollte, kann man in Verbindung **59** davon ausgehen, dass diese aufgrund der *para*-Stellung der Borol-Einheiten möglich ist. Auch bei Addukt **59** wurde bei Abkühlung der Lösung ein Farbumschlag nach gelb beobachtet. Es konnte also davon ausgegangen werden, dass auch in diesem Fall bei Raumtemperatur ein schnelles Assoziationsgleichgewicht vorliegt

## II. Ergebnisse und Diskussion



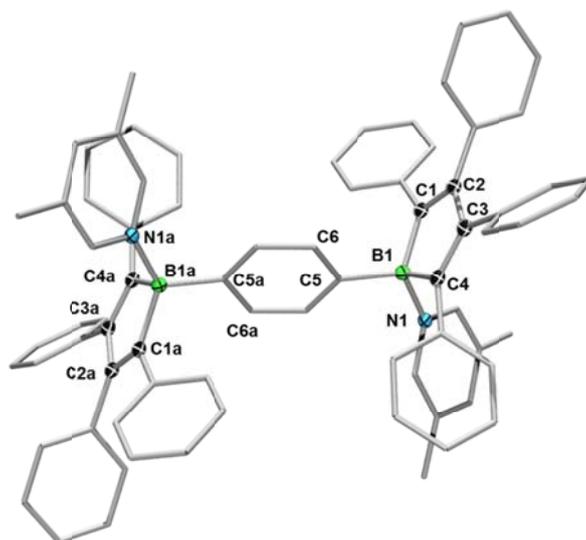
**Abbildung 27.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**47**) (blaugrün) ( $c = 2.6 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und Addukten mit 4-Picolin **57** (gelb, Linie) ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 3,5-Lutidin **58** (gelb, Striche) ( $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 2,6-Lutidin **59** (braun) ( $c = 2.4 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 4-Dimethylaminopyridin **60** (gelb, Punkte) ( $c = 1.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und Pyridin-4-carbonitril **61** (rot) ( $c = 9.8 \cdot 10^{-5}$  mol/L) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tabelle 4.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von 1,4-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**57**), 1,4-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**58**), 1,4-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**59**), 1,4-Bis{1-(4-dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**60**) und 1,4-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]benzol (**61**).

<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>
$\lambda_{\text{max}} = 348,$	$\lambda_{\text{max}} = 345,$	$\lambda = 550,$	$\lambda = 345,$	$\lambda_{\text{max}} = 502,$
$\varepsilon = 9430$	$\varepsilon = 9602$	Fuß	$\varepsilon = 13859$	$\varepsilon = 1176$
		$\lambda_{\text{max}} = 450,$		$\lambda = 340,$
		$\varepsilon = 4040$		$\varepsilon = 12392$
		$\lambda_{\text{max}} = 371,$		
		$\varepsilon = 19535$		

## II. Ergebnisse und Diskussion

Von den Verbindungen **58** und **59** konnten jeweils gelbe Einkristalle bei Raumtemperatur erhalten werden, die sich für röntgenkristallographische Untersuchungen eignen. Verbindung **58** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Wiederholungseinheit befinden sich jeweils ein halbes Molekül **58** und ein Lösungsmittelmolekül (DCM). Das vollständige Molekül wird durch ein Inversionszentrum symmetriert. Das Bor-Atom ist, wie schon in den anderen beschriebenen Addukten, auch hier verzerrt tetraedrisch umgeben. Die B–N-Bindungsabstände befinden sich mit 1.616(3) Å im erwarteten Bereich. Die Borol-Ringe zeigen alternierende Einzel- und Doppelbindungen sowie relativ kleine Torsionswinkel ( $-3.2(2)$ - $3.4(2)^\circ$ ) innerhalb der  $C_4B$ -Einheiten. Die beiden Borol-Einheiten stehen sich exakt gegenüber, was durch eine Torsion von  $180^\circ$  zwischen  $X_{B1}$ -B1-B2- $X_{B2}$  verdeutlicht wird. Dies ist auf das im Molekül enthaltene Inversionszentrum zurückzuführen. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Borol-Ringe annähernd senkrecht zu dem zentralen Benzol-Ring stehen, wie die relativ kleine Torsion von  $6.8^\circ$  zwischen  $X_{B1}$ -B1-C5-C6 zeigt.

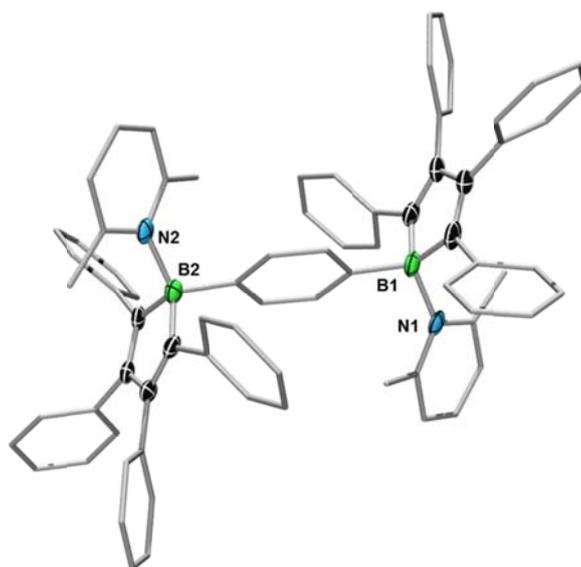


**Abbildung 28.** Molekülstruktur von 1,4-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborol}benzol (**58**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.616(3), B1–C1 1.628(3), B1–C4 1.627(3), B1–C5 1.619(3), C1–C2 1.361(3), C2–C3 1.500(3), C3–C4 1.353(3); C1–B1–C4 99.9(2), N1–B1–C1 112.7(2), N1–B1–C4 106.8(2), N1–B1–C5 110.9(2), C5–B1– $X_B$  126.0 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes).

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Verbindung **59** weist eine geringere Symmetrie als **58** auf. Die Verbindung **59** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Eine genauere Analyse der strukturellen Parameter kann aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Daten nicht durchgeführt werden. Die Gesamtkonstitution von **59** kann aber durchaus belegt werden (Abbildung 29). Außerdem kann festgestellt werden, dass die gefundenen B–N-Abstände (B1–N1 1.664(10) Å, B2–N2 1.657(11) Å) auch innerhalb der relativ großen Fehlerbereiche deutlich länger sind als die in **58**. Dies wurde schon im Vergleich von **41** mit anderen Addukten festgestellt und ist auf den größeren sterischen Anspruch der Base zurückzuführen.



**Abbildung 29.** Molekülstruktur von 1,4-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (**59**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt.



## II. Ergebnisse und Diskussion

---

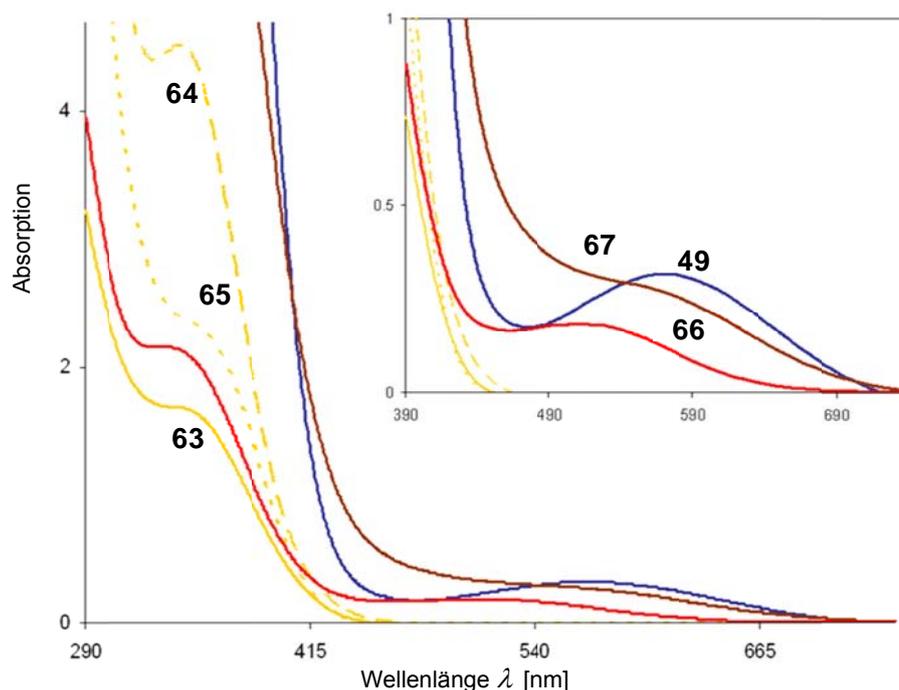
sowohl die einzelnen Moleküle des freien als auch des Basen koordinierten Borols in Schichten aneinander anlagern. Dies kann auf die weniger planare Geometrie von **49** im Vergleich zu **47** zurückgeführt werden. Es wurde jeweils ein scharfes Signal in den  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren der Addukte **63** ( $\delta = 4.0$  ppm), **64** ( $\delta = 4.3$  ppm) und **65** ( $\delta = 3.3$  ppm) gefunden, was eine weitere Bestätigung für die Assoziation von drei Äquivalenten der jeweiligen Base lieferte. Analog zu den Addukten **56** und **61** wurde auch bei der Umsetzung von **49** mit drei Äquivalenten Pyridin-4-carbonitril eine Farbänderung von blau nach rot festgestellt. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum konnte ein Signal bei  $\delta = 5.4$  ppm beobachtet werden.



**Abbildung 30.** Lösungen von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**) und Addukten mit 4-Picolin **63**, 3,5-Lutidin **64**, 2,6-Lutidin **67**, 4-Dimethylaminopyridin **65** und Pyridin-4-carbonitril **66** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die UV-Vis-Spektren der Addukte **63–66** sind vergleichbar mit den entsprechenden Addukten von **51** (Abbildung 31). Es konnte jedoch festgestellt werden, dass alle Extinktionskoeffizienten deutlich größer sind als bei den Addukten von **51** und **47**. Dies ist auf die Anwesenheit einer weiteren Borol-Einheit zurückzuführen, die wie bereits beschrieben als starker Chromophor wirkt. Diese Erhöhung ist besonders auffällig bei der zusätzlichen roten Absorptionsbande von **66**. Betrag der Extinktionskoeffizient des 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol Adduktes **61**  $\epsilon = 1176 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  und bei dem 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol Addukt **56**  $\epsilon = 1543 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ , so ist er in **67** mit  $\epsilon = 2215 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  noch einmal besonders im Vergleich zu **61** fast doppelt so groß.

## II. Ergebnisse und Diskussion



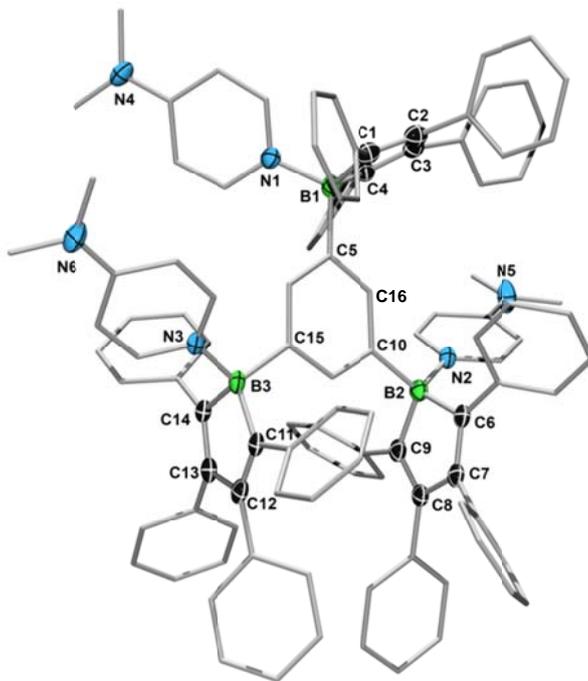
**Abbildung 31.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**49**) (blau) ( $c = 1.1 \cdot 10^{-3}$  mol/L (bei 2 mm Sichtdicke)) und Addukt mit 4-Picolin **63** (gelb, Linie) ( $c = 4.3 \cdot 10^{-4}$  mol/L (bei 2 mm Sichtdicke)), 3,5-Lutidin **64** (gelb, Striche) ( $c = 2.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 2,6-Lutidin **67** (braun) ( $c = 2.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 4-Dimethylamino-pyridin **65** (gelb, Punkte) ( $c = 4.3 \cdot 10^{-4}$  mol/L (bei 2 mm Sichtdicke)) und Pyridin-4-carbonitril **66** (rot) ( $c = 4.3 \cdot 10^{-4}$  mol/L (bei 2 mm Sichtdicke)) in DCM.

**Tabelle 5.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von 1,3,5-Tris(1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**63**), 1,3,5-Tris(1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**64**), 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}-5-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**67**), 1,3,5-Tris(1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**65**) und 1,3,5-Tris(1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**66**).

<b>63</b>	<b>64</b>	<b>67</b>	<b>65</b>	<b>66</b>
$\lambda_{\max} = 341,$ $\varepsilon = 19880$	$\lambda_{\max} = 342,$ $\varepsilon = 18150$	$\lambda_{\max} = 513,$ $\varepsilon = 2215$	$\lambda = 349,$ $\varepsilon = 27990$	$\lambda_{\max} = 540,$ $\varepsilon = 1208$
$\lambda_{\max} = 255,$ $\varepsilon = 69085$	$\lambda_{\max} = 260$	$\lambda_{\max} = 334,$ $\varepsilon = 25555$	$\lambda_{\max} = 276,$ $\varepsilon = 116335$	$\lambda = 360,$ $\varepsilon = 24416$
		$\lambda_{\max} = 255,$ $\varepsilon = 74935$		

## II. Ergebnisse und Diskussion

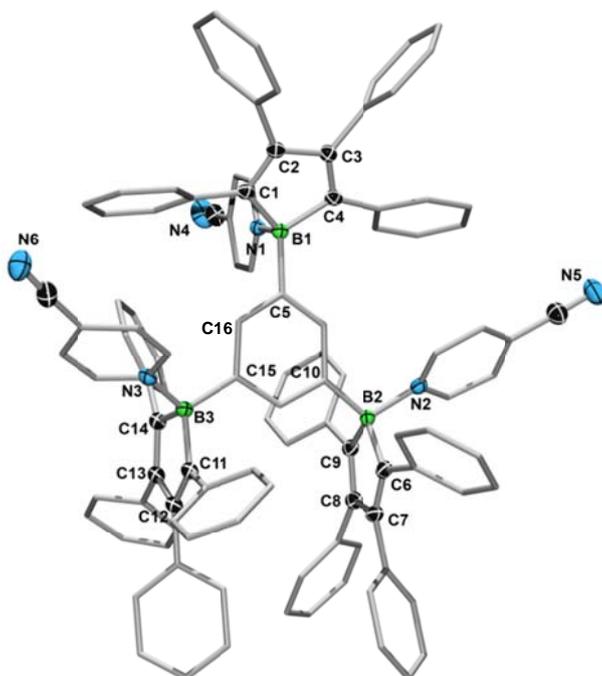
Von **65** konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet waren. Das 4-Dimethylamino-pyridin-Addukt von **49** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei in jeder Wiederholungseinheit vier Lösungsmittelmoleküle (DCM) enthalten sind. Die beiden Borol-Ringe (B2 & B3) sind aufeinander zugerichtet, da die Basen jeweils von den Seiten an die Bor-Atome koordiniert sind (Abbildung 32). Die Borol-Einheit (B1) wird ebenfalls, relativ zum inneren  $C_6H_3$ -Ring, seitlich von der Base koordiniert. Die B–N-Abstände sind mit denen der bereits besprochenen Addukte mit sterisch weniger anspruchsvollen Basen zu vergleichen (B1–N1 1.608(5) Å, B2–N2 1.603(5) Å, B3–N3 1.597(5) Å). Die Borol-Ringe weisen die üblichen kleinen Torsionswinkel auf. Auch die anderen bereits beschriebenen typischen strukturellen Aspekte konnten bei **65** wiedergefunden werden.



**Abbildung 32.** Molekülstruktur von 1,3,5-Tris{1-(dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**65**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.608(5), B1–C1 1.626(6), B1–C4 1.626(6), B1–C5 1.625(6), C1–C2 1.369(5), C2–C3 1.489(5), C3–C4 1.353(6), B2–N1 1.603(5), B2–C6 1.632(6), B2–C9 1.633(6), B2–C10 1.621(5), C6–C7 1.357(5), C7–C8 1.500(5), C8–C9 1.349(6), B3–N3 1.597(5), B3–C11 1.635(6), B3–C14 1.626(6), B3–C15 1.622(5), C11–C12 1.355(5), C12–C13 1.499(5), C13–C14 1.353(6); C1–B1–C4 99.4(3), N1–B1–C1 110.2(3), N1–B1–C4 111.4(3), N1–B1–C5 113.4(3) C6–B2–C9 99.6(3), N2–B2–C6 114.4(3), N2–B2–C9 105.3(3), N2–B2–C10 110.6(3), C11–B3–C14 99.3(3), N3–B3–C11 110.4(3), N3–B3–C14 110.2(3), N3–B3–C15 113.8(3).

## II. Ergebnisse und Diskussion

Rote Einkristalle des Adduktes **66** konnten zur Aufklärung der Festkörperstruktur verwendet werden. Die Verbindung **66** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In jeder Wiederholungseinheit wurde ein zusätzliches Lösungsmittelmolekül (DCM) gefunden. Analog zu **65** werden die Borol-Ringe B2 und B3 aufeinander zugeneigt vorgefunden (Abbildung 33). Es konnten jedoch Unterschiede zur Struktur von **65** festgestellt werden. Der gravierendste Unterschied ist in den B–N Abständen zu finden, die in den beiden Borol-Ringen B2 und B3 mit 1.614(4) und 1.608(4) Å zunächst mit denen von **65** vergleichbar sind. Im Gegensatz dazu wird der Abstand in der Borol-Einheit B1 mit 1.656(4) Å um ca. 4 pm länger gefunden.

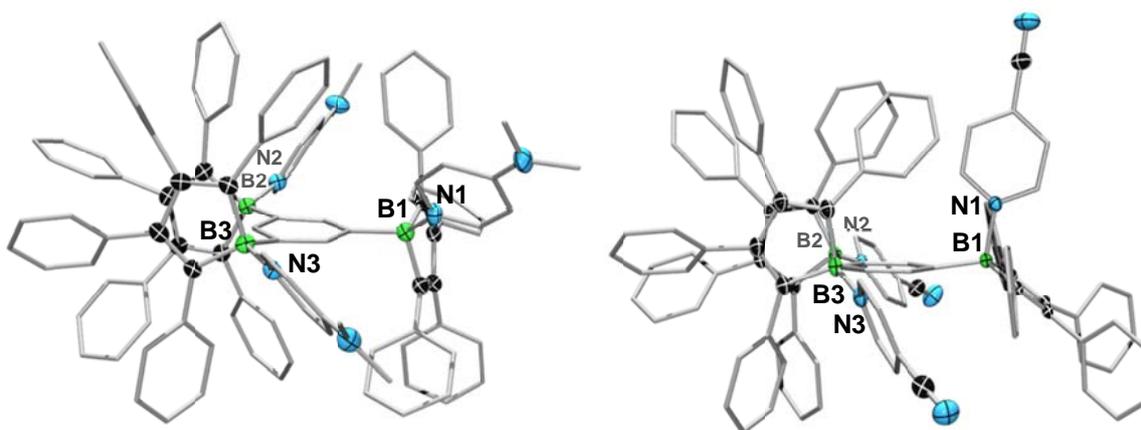


**Abbildung 33.** Molekülstruktur von 1,3,5-Tris[1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl]benzol (**66**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: B1–N1 1.656(4), B1–C1 1.631(4), B1–C4 1.646(4), B1–C5 1.619(4), C1–C2 1.365(4), C2–C3 1.490(4), C3–C4 1.356(4), B2–N1 1.614(4), B2–C6 1.637(4), B2–C9 1.621(4), B2–C10 1.606(4), C6–C7 1.354(4), C7–C8 1.493(4), C8–C9 1.365(4), B3–N3 1.608(4), B3–C11 1.621(4), B3–C14 1.630(4), B3–C15 1.615(4), C11–C12 1.350(4), C12–C13 1.488(4), C13–C14 1.363(4); C1–B1–C4 99.7(2), N1–B1–C1 108.0(2), N1–B1–C4 118.4(2), N1–B1–C5 106.5(4) C6–B2–C9 99.9(2), N2–B2–C6 103.0(2), N2–B2–C9 113.1(2), N2–B2–C10 111.5(2), C11–B3–C14 100.4(2), N3–B3–C11 105.5(2), N3–B3–C14 114.1(2), N3–B3–C15 110.6(2).

## II. Ergebnisse und Diskussion

Dies kann mit der abgeschwächte Lewis-Acidität von Pyridin-4-carbonitril im Vergleich zu 4-Dimethylaminopyridin erklärt werden. Die B1–N1-Bindung ist mit der Länge der B–N-Bindung in **41** (1.657(3) Å) vergleichbar, in welchem die sterisch sehr anspruchsvolle Base 2,6-Lutidin koordiniert wurde.

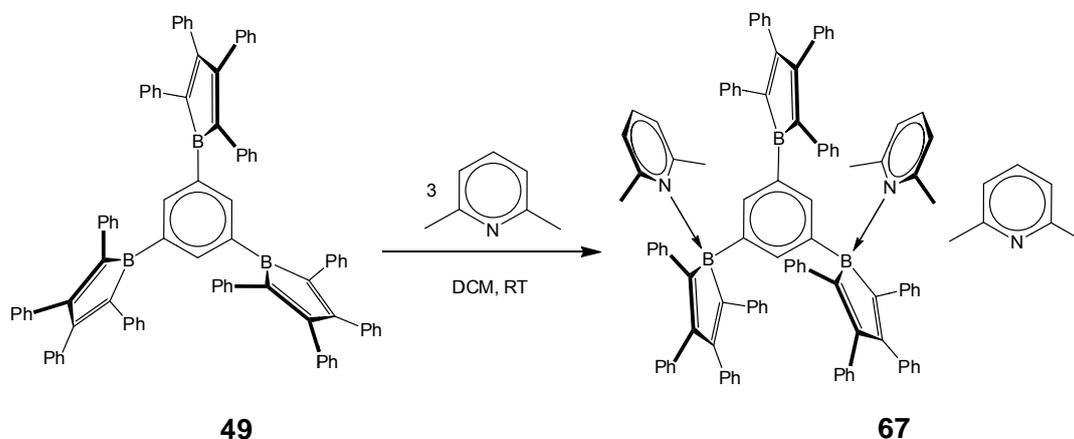
Neben der unterschiedlichen Bindungslänge können weitere Unterschiede zu **65** festgestellt werden. Zum besseren Vergleich sind die beiden Addukte **65** und **66** in Abbildung 34 direkt gegenübergestellt.



**Abbildung 34.** Molekülstruktur von 1,3,5-Tris{1-(dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**65**) (links) und 1,3,5-Tris{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (**66**) (rechts); seitliche Ansicht.

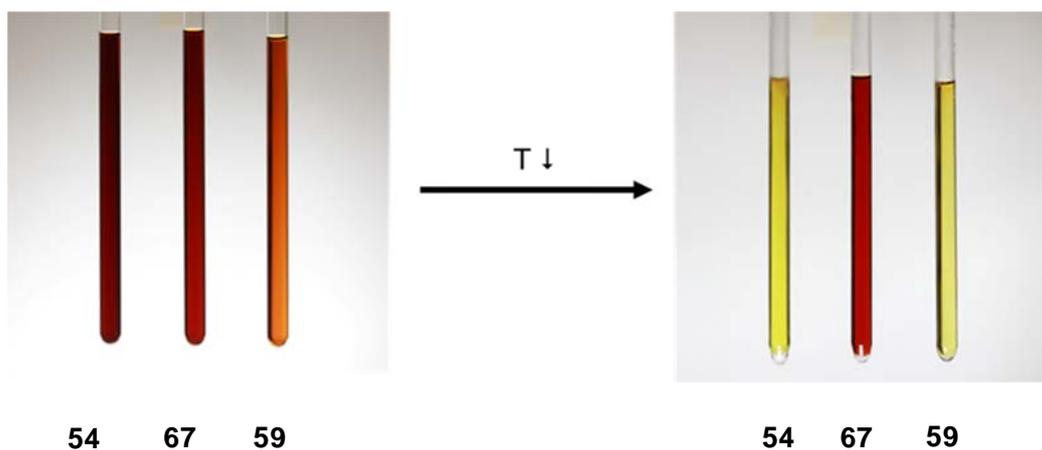
Auffällig hierbei ist, dass in **66** die Base, die an das Borol (B1) bindet, relativ zu der Ebene, die von dem zentralen C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Ring definiert wird, von vorn und nicht, wie in **65** von der Seite koordiniert. Der Torsionswinkel zwischen X<sub>B1</sub>-B1–C5–C16 beträgt in **66** 91.7°, wohingegen der entsprechende Winkel in **65** nur 33.4° beträgt. Auch die Verdrillung der beiden anderen Borole-Ringe zueinander ist in den beiden Verbindungen unterschiedlich. Die Torsion zwischen X<sub>B2</sub>-B2-B3-X<sub>B3</sub> wurde in **66** mit 16.8° bestimmt. Die Ringe stehen also annähernd ekliptisch zueinander. In **65** beträgt dies Torsion 35.9°, was einer gestaffelten Konformation der Ringe entspricht.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Gleichung 20.** Darstellung von 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}-5-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (**67**).

Zusätzlich wurde auch die Adduktbildung zwischen **49** und 2,6-Lutidin untersucht. Hierbei wurden jedoch, im Vergleich zu den anderen Addukten mit dieser Base, deutliche Unterschiede festgestellt. Abkühlung einer Lösung aus **49** und drei Äquivalenten 2,6-Lutidin führte nicht wie bei **54** und **59** zu einer Gelbfärbung der Lösung. Stattdessen blieb die rote Farbe erhalten (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Farbänderung von Lösungen (DCM) der Addukte **54**, **59** und **67** bei Abkühlung auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## II. Ergebnisse und Diskussion

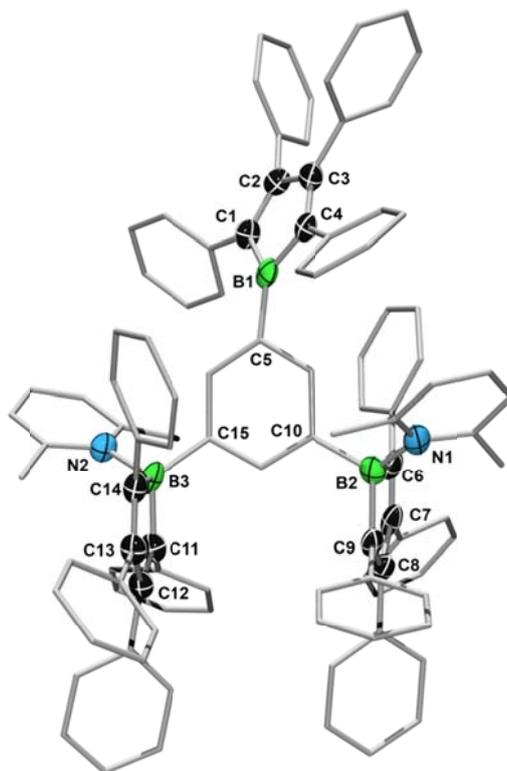
---

Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum der Lösung aus **49** und drei Äquivalenten 2,6-Lutidin wurden, im Gegensatz zu den andern Addukten, zwei Signale gefunden. Ein relativ scharfes Signal bei  $\delta = 4.0$  ppm und ein sehr stark verbreitertes Signal um  $\delta = 70$  ppm. Es konnte also angenommen werden, dass nicht alle Borol-Einheiten von einer Base koordiniert werden. Bei Verwendung von drei Äquivalenten Base konnte in Tieftemperatur-NMR-Studien zusätzlich zu den beiden Singulets bei  $\delta = 1.42$  und  $3.25$  ppm noch ein weiteres Signal bei  $\delta = 2.46$ , das dem unkoordinierten 2,6-Lutidin entspricht, gefunden werden. Der aromatische Bereich des Spektrums wies ebenfalls eine Vielzahl von Multipletts auf. Diese konnten aber nicht zur Zufriedenheit aufgelöst werden, was auf die höhere Dynamik innerhalb der Lösung zurückgeführt werden konnte, die durch die Anwesenheit des Basenüberschusses ausgelöst wird. Tieftemperatur  $^1\text{H}$  NMR-Spektren einer Lösung aus **49** und zwei Äquivalenten 2,6-Lutidin konnten bestätigen, dass zwei Basen koordiniert werden, was durch das bereits beschriebene charakteristische Aufspalten der Methylsignale der Base bestätigt wurde. Bei  $-30$  °C wurden zwei Singulets bei  $\delta = 1.42$  und  $3.25$  ppm gefunden, die auf jeweils sechs Methyl-Protonen integriert werden konnten. Eine Vielzahl von Multipletts wurde im aromatischen Bereich für die 63 Phenyl- und die sechs restlichen Basen-Protonen gefunden.

Der abschließende Beweis für die Koordination von nur zwei Äquivalenten Base konnte anhand einer Festkörperstruktur der Verbindung **67** geliefert werden. Aufgrund der geringen Qualität der erhaltenen Daten muss auf eine genaue Diskussion der Abstände und Winkel verzichtet werden. Die in Abbildung 36 angegebenen Längen und Winkel sind entsprechend mit einer relativ großen Standardabweichung behaftet. Es kann jedoch die bereits vermutete Konformation der Verbindung bestätigt werden. Der Borol-Ring (B1) bleibt unkoordiniert, wohingegen die beiden untern Borol-Einheiten B2 und B3, wie auch in **65** und **66**, aufeinander zu zeigen. In Anbetracht der langen B1–N1-Bindung in **66** scheint es, dass eine längere Bindung als  $1.656 \text{ \AA}$  kaum möglich ist. Eine der längsten literaturbekanntesten B(sp<sup>3</sup>)–N(sp<sup>2</sup>)-Bindungen war mit  $1.683(5) \text{ \AA}^{[141]}$  nur ca. 3 pm länger als die B1–N1-Bindung in **66**. Da in **67** aber eine Verlängerung dieser Bindung um weitere 4 pm bei der hypothetischen Koordination eines weiteren Äquivalentes 2,6-Lutidin durchaus erwartet werden kann, ist die Koordination dieses dritten Äquivalentes Base sehr unwahrscheinlich.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

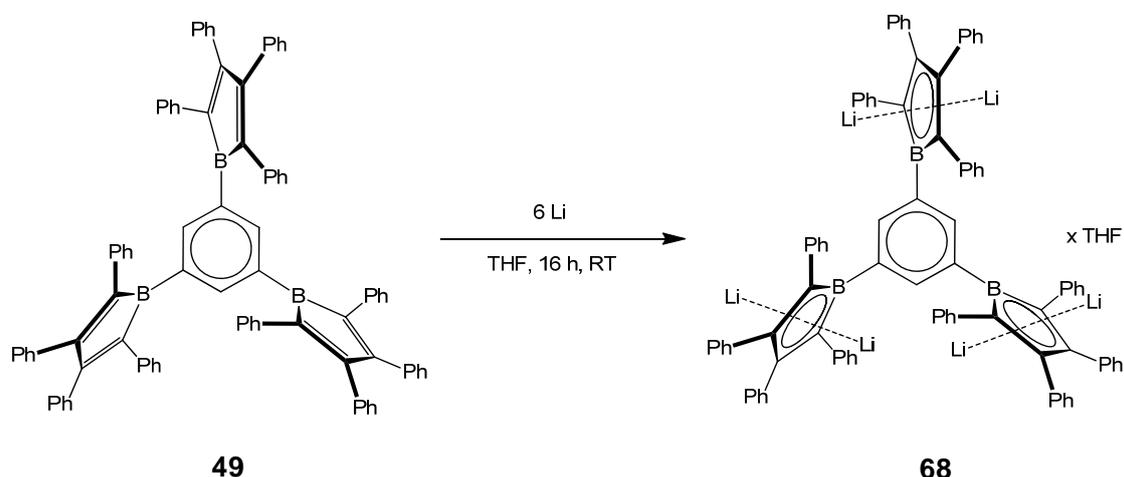


**Abbildung 36.** Molekülstruktur von

1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-5-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol (**67**)  
(thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.584(10), B1–C4 1.618(11), B1–C5 1.526(11), C1–C2 1.371(10), C2–C3 1.507(10), C3–C4 1.362(9), B2–N1 1.657(11), B2–C6 1.635(11), B2–C9 1.611(11), B2–C10 1.602(11), C6–C7 1.346(10), C7–C8 1.512(9), C8–C9 1.351(10), B3–N2 1.653(10), B3–C11 1.631(11), B3–C14 1.672(10), B3–C15 1.618(11), C11–C12 1.357(8), C12–C13 1.485(10), C13–C14 1.351(9); C1–B1–C4 104.2(6), C1–B1–C5 130.5(7), C4–B1–C5 124.9(6), C6–B2–C9 100.9(6), N1–B2–C6 117.5(6), N1–B2–C9 108.6(6), N1–B2–C10 111.0(6), C11–B3–C14 99.1(5), N2–B3–C11 104.3(6), N2–B3–C14 117.3(6), N2–B3–C15 111.8(5), C5–B1–X<sub>B1</sub> 170.4, C10–B2–X<sub>B2</sub> 118.1, C15–B3–X<sub>B3</sub> 124.5 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes).

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 2.3. Reduktion von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol mit Lithium und Magnesium



**Gleichung 21.** Reduktion von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**) mit Lithiumüberschuss zu Hexalithium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylborolylyl)benzol] (**68**).

Das antiaromatische  $4\pi$ -Elektronen-System des Borols kann aufgrund des energetisch relativ niedrigen LUMO zwei Elektronen aufnehmen. Das entstandene Borol-Dianion ist isoelektronisch zum Cyclopentadienyl-Anion. Genau wie dieses besitzen Borol-Dianionen  $6\pi$ -Elektronen und sind als aromatisch zu betrachten. Ein System mit mehreren Borol-Einheiten kann entsprechend mehr Elektronen aufnehmen. So wird das Trisborol **49** mit Alkali- oder Erdalkalimetallen zum Hexaanion **68** reduziert. Die Reaktion von **49** und elementarem Lithium wurde in THF durchgeführt. Die aufgrund der Koordination mit dem Lösungsmittel gelbe Lösung wurde bei der Zugabe von Lithium-Sand (fein dispergiertes Lithium) innerhalb von wenigen Sekunden rot. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das Hexaanion als gelbe Kristalle isoliert. Diese erwiesen sich als äußerst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Das Anlegen von Hochvakuum führte zur Zersetzung des Hexaanions, da hierbei höchstwahrscheinlich die im Kristall eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle entfernt werden. Diese sind jedoch zur Stabilisierung des Anions notwendig. Kristalline Proben von **68** zersetzten sich sowohl bei  $-30\text{ °C}$  als auch bei RT bereits nach wenigen Tagen. Dies geht mit einer Farbänderung von

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

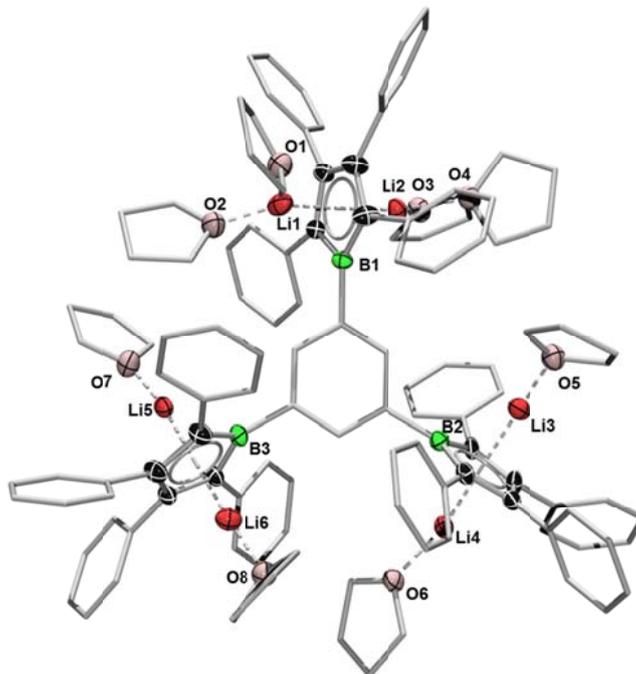
gelb nach rot einher, was für Borol-Systeme eher ungewöhnlich ist, da bei Zersetzung meist Farbänderungen nach gelb oder farblos beobachtet werden. Die Charakterisierung von **68** erfolgte anhand von Multikern-NMR-Spektroskopie. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei  $\delta = 25$  ppm. Dieses ist vergleichbar mit literaturbekannten Borol-Dianionen wie dem Pentaphenylborol Kalium-Dianion, welches ein Signal bei  $\delta = 26$  ppm zeigt.<sup>[125]</sup> Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wurde eine Reihe von gut aufgelösten Multipletts bei  $\delta = 6.47\text{--}6.50$ ,  $6.73\text{--}6.79$ ,  $6.83\text{--}6.87$  und  $6.99\text{--}7.01$  ppm für die 60 Phenyl-Protonen der Borol-Einheiten gefunden. Ein Tripletts bei  $\delta = 7.03\text{--}7.04$  ppm wurde für die drei Protonen des zentralen Phenylringes gefunden. Des Weiteren wurden zusätzliche Signale für THF beobachtet. Diese sind auf die im kristallinen Gefüge eingebauten Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen, sowie auf weitere Reste von THF, welche aufgrund der bereits beschriebenen Empfindlichkeit gegenüber Vakuum nicht entfernt werden konnten.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei RT konnten Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Daten ließen aufgrund ihrer geringen Qualität keine genauere Analyse der Bindungsverhältnisse zu und konnten daher nur als Konstitutionsbeweis dienen. Die Verbindung **68** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Wiederholungseinheit befanden sich neben dem Hexaanion noch weitere sieben THF Moleküle. Obwohl eine genauere Diskussion nicht vorgenommen werden wird kann jedoch festgestellt werden, dass jede Borol-Dianion-Einheit von zwei Lithium-Kationen koordiniert wird, welche sich jeweils unter und oberhalb der  $\text{C}_4\text{B}$ -Ringebene befinden. Die Lithium-Kationen werden von ein bis zwei THF Molekülen koordiniert, so dass sich in der Gesamtheit acht THF-Moleküle in einem Molekül von **68** befinden. Relativ zu dem inneren  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Ring sind die Borol-Dianion-Einheiten stark verdrillt. Dies steht im Kontrast zu der Molekülstruktur von **49**, in welcher die Borol-Einheiten relativ kleine Torsionen in Bezug auf den inneren Phenyl-Ring aufwiesen<sup>[140]</sup> und kann auf sterische oder Kristall-Packungs-Effekte zurückgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, dass die Besetzung der  $p_z$ -Orbitale in **68** im Gegensatz zu **49** Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System des  $\text{C}_6\text{H}_3$ -Rings und diesen Orbitalen verhindert, was eine Verdrillung der Borol-Dianion-Einheiten zur Folge hat. Diese Vermutung wird dadurch gestärkt, dass in der Festkörperstruktur von **15** eine noch kleinere Torsion gefunden wurde. Da hier nur ein Borol-Ring mit dem Phenylsubstituenten interagiert, kann

## II. Ergebnisse und Diskussion

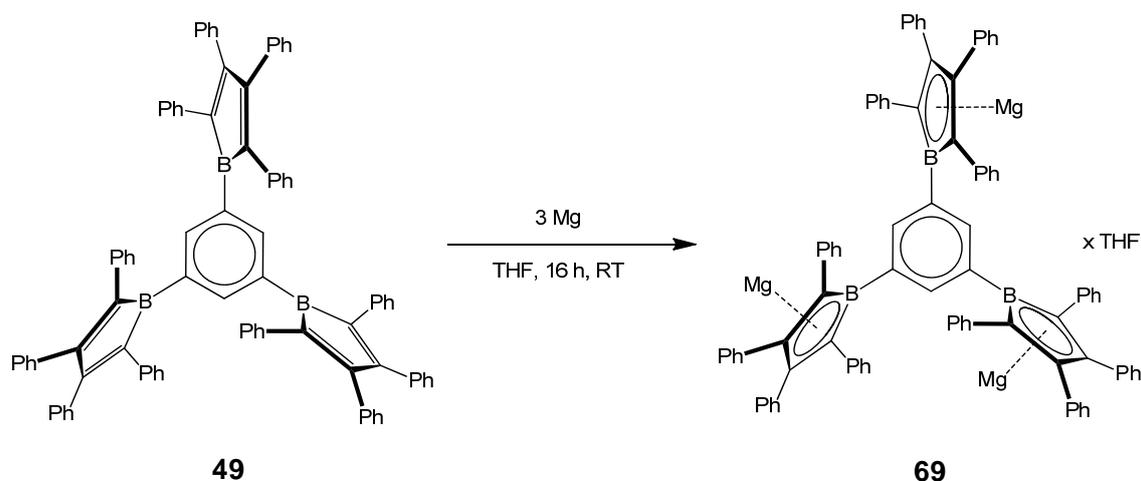
---

angenommen werden, dass eine stärkere Wechselwirkung vorhanden ist. Auch die B- $C_{ipso}$ -Bindungslängen sprechen für diese Theorie, da sie in **49** etwas länger (1.548(4), 1.545(4), 1.544(4) Å) vorgefunden werden als in **15** (1.515(2) Å).<sup>[39]</sup>



**Abbildung 37.** Molekülstruktur von Hexalithium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol] (**68**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Tetrahydrofuranmoleküle nicht gezeigt.

## II. Ergebnisse und Diskussion



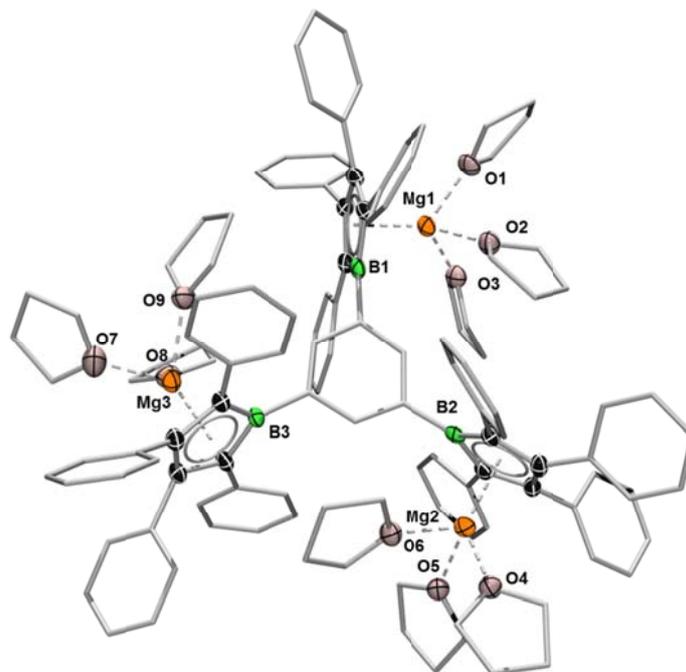
**Gleichung 22.** Reduktion von 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**49**) mit Magnesiumüberschuss zu Trimagnesium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol] (**69**).

Neben Lithium wurde auch die Reduktion mit elementarem Magnesium vorgenommen. Das so erhaltene Hexaanion **69** koordiniert pro Borol-Dianion-Einheit jeweils nur ein Magnesium-Dikation. Bei der Reaktionsdurchführung wurden sowohl elementares Magnesium als auch Magnesium-Antracen verwendet. Dabei wurde analog zu **68** die Farbänderung der gelben Lösung nach rot beobachtet. Nach Aufarbeitung konnte **69** als in organischen Lösungsmitteln mäßig lösliche gelbe Kristalle erhalten werden, welche analog zu **68** extreme Empfindlichkeit gegen Luft, Feuchtigkeit und Hoch-Vakuum aufwiesen. Die NMR-spektroskopischen Daten sind mit denen von **68** vergleichbar. So wird z. B. ein  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal bei  $\delta = 26$  ppm detektiert. Aufgrund der großen Empfindlichkeit der Verbindung mussten Einkristalle von **69**, die durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden konnten, bei tiefen Temperaturen gelagert ( $-30$  °C) und bei tiefen Temperaturen für die röntgendiffraktometrische Analyse präpariert werden. Auch hierbei konnte bereits Zersetzung beobachtet werden. Das Hexaanion **69** kristallisierte in einer triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befanden sich jeweils zwei unabhängige Moleküle in einer Wiederholungseinheit. Außerdem wurde eine Reihe von THF-Molekülen in der Elementarzelle gefunden. Aufgrund der starken Fehlordnung der Lösemittel-Moleküle, mussten diese aus dem Datensatz entfernt werden. Auch diese

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Maßnahme führte nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Daten. Daher war, wie in **68**, eine genauere Analyse der Festkörperstruktur nicht möglich.



**Abbildung 38.** Molekülstruktur von Trimagnesium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetrahydrofuryl)benzol] (**69**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Tetrahydrofurangruppen nicht gezeigt.

Die Festkörperstruktur von **69** zeigte, dass die Borol-Einheiten aus der Ebene des zentralen Phenylringes herausgedreht sind. Die Magnesium-Kationen sind jeweils so über den Borol-Dianion-Einheiten angeordnet, dass die kleinstmögliche sterische Wechselwirkung zwischen ihnen stattfindet. Jedes Magnesium-Atom wird von drei THF-Molekülen koordiniert, so dass neben den nicht koordinierten noch neun weitere THF-Moleküle in der Festkörperstruktur von **69** enthalten sind.

Die Kalium-Borol-Dianionen welche von *S. Yamaguchi et al.* untersucht wurden,<sup>[125]</sup> waren in der Festkörperstruktur über Kalium-Kationen miteinander verbrückt. Ähnliche Wechselwirkungen konnten in **69** und **68** nicht gefunden werden. Dies kann sich aus der sterisch überfrachteten Situation durch die Anwesenheit von drei Borol-Einheiten ergeben.

## II. Ergebnisse und Diskussion

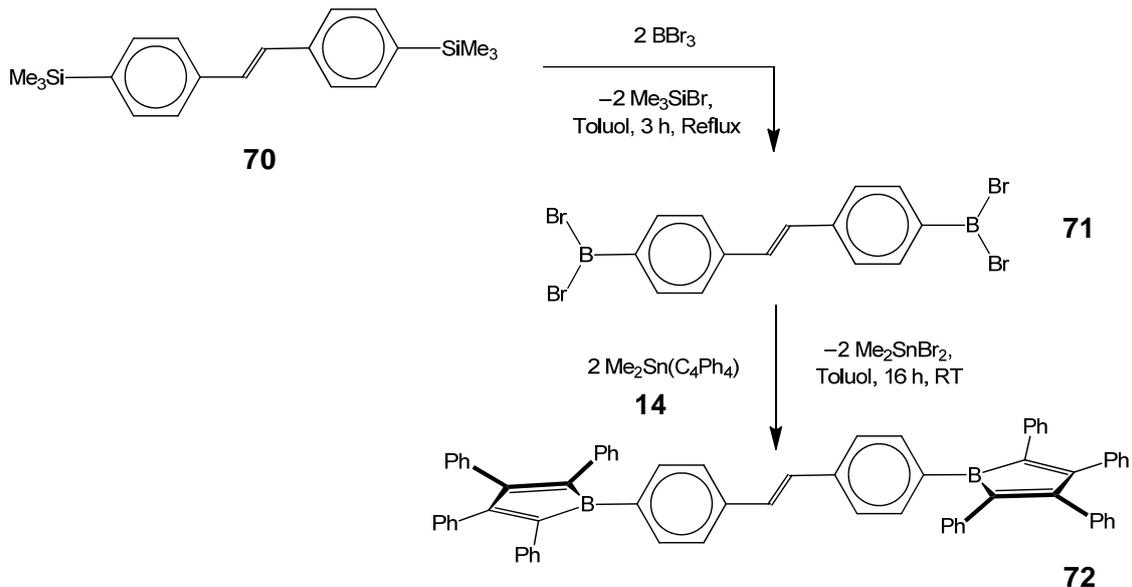
---

Offensichtlich führte die Reduktion des antiaromatischen Borols zum aromatischen Borol-Dianionen nicht zu einer Stabilisierung der Verbindungen, da diese noch empfindlicher gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff, Hochvakuum und höheren Temperaturen sind als die neutralen Borole. Im Fall von **68** und **69** führten vor allem die Anwesenheit von sechs negativen Ladungen in einem Molekül und der sterische Anspruch durch die Gegenkationen und die Lösungsmittelmoleküle zur extremen Labilität der Verbindungen.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 3. *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben

#### 3.1. Synthese und Eigenschaften

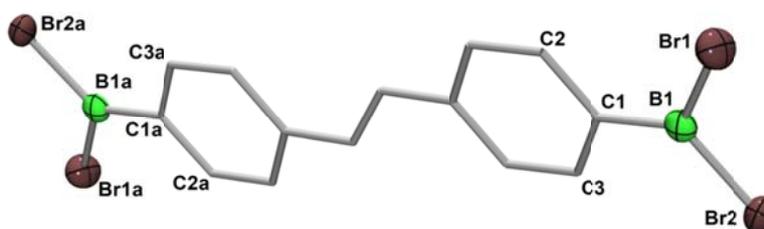


**Gleichung 23.** Darstellung von *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben (**72**) durch Umsetzung von *trans*-4,4'-Bis(dibromoboryl)stilbenyl (**71**) mit 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**).

Nach der erfolgreichen Synthese von Phenyl verlinkten Bis- und Trisborolen wurde die Darstellung eines Bisborols angestrebt, bei welchem die beiden Borol-Einheiten über einen ausgedehnteren konjugierten „Spacer“ verknüpft sind. Dazu wurde das *trans*-4,4'-Bis(dibromoboryl)stilbenyl (**71**) dargestellt, um im Anschluss über eine Zinn-Bor Austauschreaktion das Zielmolekül zu erhalten. Das Boran **71** wurde aus dem Silan **70** durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Bortribromid in Toluol als goldene Nadeln in Ausbeuten von 33% erhalten. Verbindung **72** erwies sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Geeignete Einkristalle für eine Festkörperstrukturanalyse mussten daher bei tiefen Temperaturen präpariert werden. Jede Wiederholungseinheit der Festkörperstruktur von **72** enthielt zwei halbe Moleküle welche durch ein

## II. Ergebnisse und Diskussion

Inversionszentrum vervollständigt wurden. Dabei kristallisierte die Verbindung in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden Phenylringe, die Dibromboryl-Gruppen sowie die C=C-Einheit sind in beiden Molekülen nahezu planar. Dies kann z. B. durch die Torsion der BBr<sub>2</sub>-Gruppen gegen die Phenylringe gezeigt werden. Die kleinen Torsionswinkel zwischen Br1–B1–C1–C2 und Br2–B1–C1–C3 (1.7(2)°, 2.3(2)°) beschreiben ebenfalls die Planarität der Verbindung (Abbildung 38).



**Abbildung 39.** Molekülstruktur des von *trans*-4,4'-Bis(dibromoboryl)stilbenyl (**71**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome nicht gezeigt. In einer Wiederholungseinheit befinden sich zwei Moleküle. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Br1 1.918(6)/1.917(6), B1–Br2 1.901(6)/1.913(6), B1–C1 1.520(7)/1.509(7), C1–B1–Br1 122.9(4)/122.2(4), C1–B1–Br2 121.6(4)/122.4(4), Br1–B–Br2 115.6(3)/115.4(3).

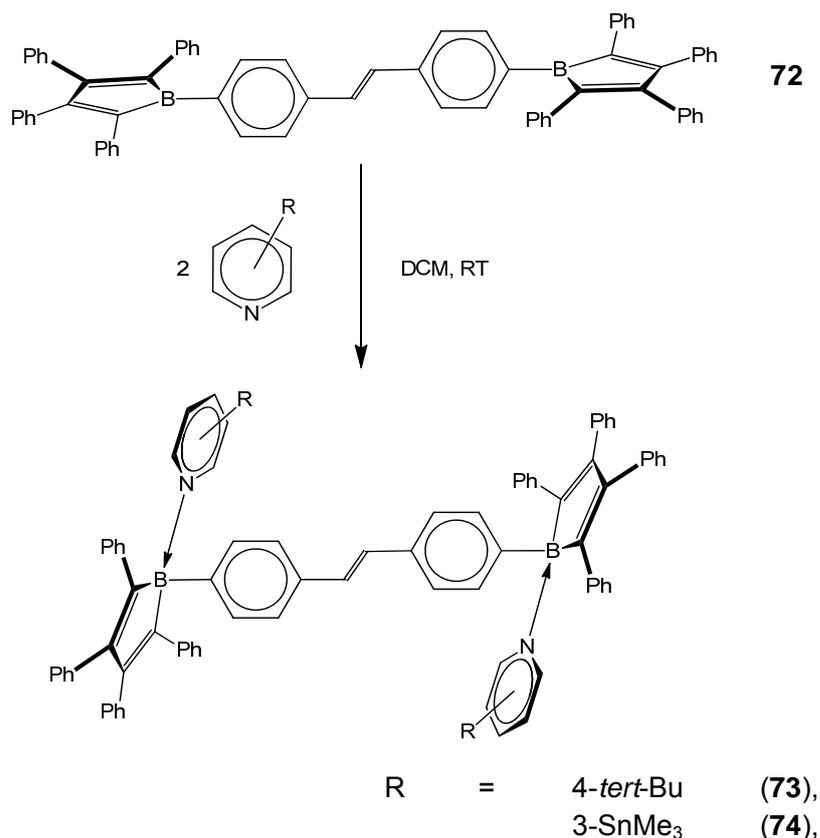
Das Borol **72** wurde durch Reaktion von **67** mit zwei Äquivalenten **14** in Toluol bei RT erhalten. Es fiel als olivgrüner, in allen gängigen nicht koordinierenden Lösungsmitteln sehr schlecht löslicher Feststoff an. Dies führte dazu, dass die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **72** nicht vollständig durchgeführt werden konnte. So war es nicht möglich, ein <sup>11</sup>B NMR-Signal zu detektieren. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigte ein breites Multiplett für die 50 Protonen im Bereich von  $\delta = 6.50\text{--}7.36$  ppm. Ein UV-Vis-Spektrum konnte in Fluorbenzol aufgenommen werden, wobei eine breite Schulter um  $\lambda = 560$  nm detektiert wurde, welche stark mit einer energetisch höherliegenden Bande überlappt.

Die schlechte Löslichkeit und hohe Empfindlichkeit von **72** verhinderte wie schon im Fall von **47** die Gewinnung von geeigneten Einkristallen für eine Röntgenstrukturanalyse. Auffällig ist, dass sich die Eigenschaften von **72** mit denen von **47** deckten. Auch dieses war äußerst schlecht löslich und fällt als grünlicher Feststoff an. Es ist anzunehmen, dass durch

## II. Ergebnisse und Diskussion

die Konjugation der beiden Borol-Einheiten relativ flache Moleküle entstehen, welche sich gut in Schichten übereinanderlagern können, was wiederum die schlechte Löslichkeit erklären kann.

### 3.2. Lewis-Säure-Base Addukte

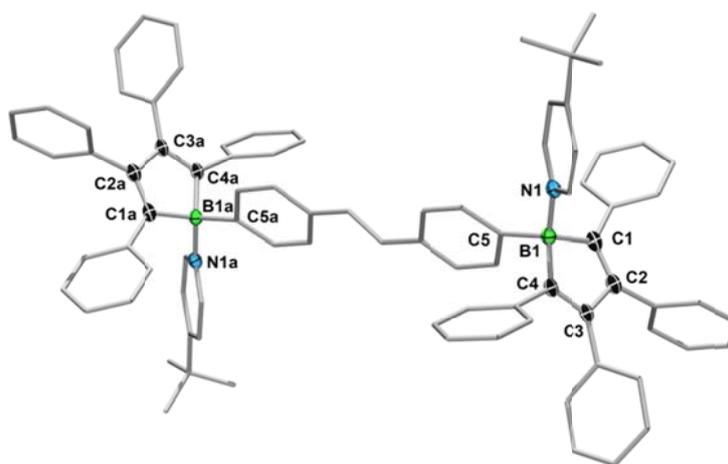


**Gleichung 24.** Darstellung der *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben Basen-Addukte **73** und **74** durch Umsetzung mit verschiedenen Pyridin-Derivaten.

Bei der Umsetzung von **72** mit verschiedenen Pyridin-Derivaten wurden im Vergleich zum freien Borol deutlich besser lösliche, gelbe Verbindungen erhalten. Diese konnten nun mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Lewis-Säure-Base-Adduktes von **72** mit 4-*tert*-Butylpyridin zeigte drei Multipletts bei  $\delta = 6.67\text{--}6.69$ ,  $6.86\text{--}6.93$  und  $6.96\text{--}7.04$  ppm, welche den 40 Phenyl-Protonen zugeordnet

## II. Ergebnisse und Diskussion

werden konnten. Ein Singulett bei  $\delta = 7.40$  ppm wird für die acht Phenyl-Protonen der *trans*-Stilben-Einheit gefunden. Die beiden Protonen der HC=CH-Einheit lieferten ein Singulett bei  $\delta = 7.12$  ppm. Die aromatischen Protonen der Base wurden als zwei Multipletts bei  $\delta = 7.46$ – $7.47$  und  $8.55$ – $8.57$  ppm detektiert. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei  $\delta = 3.0$  ppm, welches im erwarteten Bereich für vierfachkoordinierte Bor-Atome lag. Aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung von **73** konnten bei Raumtemperatur gelbe Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

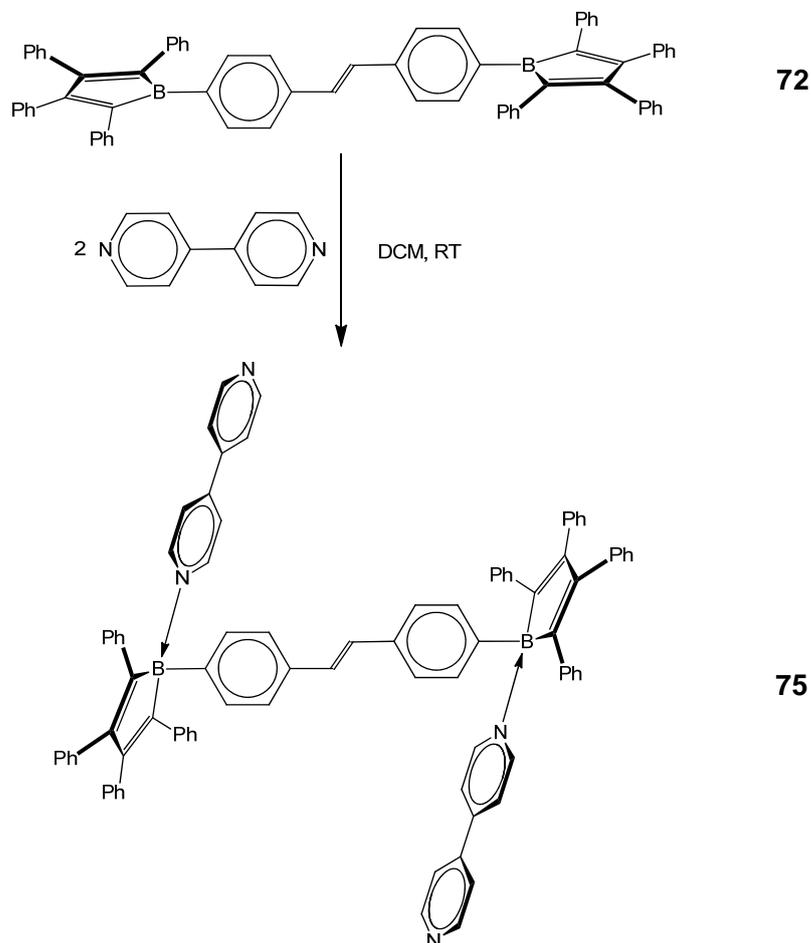


**Abbildung 40.** Molekülstruktur von *trans*-4,4'-Bis{1-(4-tert-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}stilben (**73**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Methylgruppen nicht gezeigt. Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: B1–N1 1.611(5), B1–C1 1.632(5), B1–C4 1.629(5), B1–C5 1.619(5), C1–C2 1.338(6), C2–C3 1.508(5), C3–C4 1.349(5); C1–B1–C4 99.7(3), N1–B1–C1 108.3(3), N1–B1–C4 111.9(3), N1–B1–C5 110.4(3), C5–B1–X<sub>B</sub> 126.3 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes).

Die Verbindung **73** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der Wiederholungseinheit sind zusätzlich zu **73** noch zwei DCM-Moleküle und ein Hexan-Molekül enthalten. Die Festkörperstruktur enthält ein Inversionszentrum, so dass das vollständige Molekül durch Symmetrioperationen erzeugt wird. Die strukturellen Parameter bewegen sich im erwarteten Bereich für Borol-Addukte (Abbildung 40). Da die verwendete Base sterisch wenig anspruchsvoll ist, ist der gefundene B-N-Abstand relativ kurz (1.611(5) Å). Der für **73** erhaltene Datensatz weist jedoch keine besonders hohe

## II. Ergebnisse und Diskussion

Qualität auf, was z. B. an den relativ großen Fehlergrenzen zu erkennen ist. Da schwerere Atome bei der Röntgenkristallstrukturanalyse die Strahlung besser streuen können, weil diese eine größere Elektronendichte besitzen, wurde **72** mit 3-Trimethylzinn-pyridin umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der erhaltenen Verbindung **74** deckt sich mit derjenigen von **72**. Aus einer konzentrierten Lösung von **74** in Dichlormethan konnten wie im Fall von **73** gelbe Einkristalle erhalten werden. Der bei der Röntgenstrukturanalyse erhalten Datensatz waren jedoch von noch geringerer Qualität als die für **73** erhaltenen Daten und daher nicht für genauere Untersuchungen geeignet.



**Gleichung 25.** Darstellung von *trans*-4,4'-Bis{1-(4,4'-bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}stilben (**75**).

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

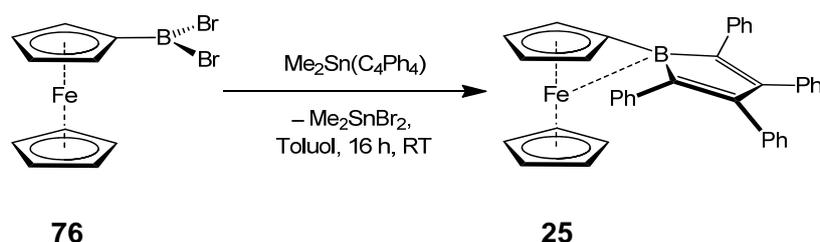
Bei der Umsetzung von **72** mit der zweizähligen Base 4,4'-Bipyridyl in DCM wurde die Bildung eines unlöslichen violetten Feststoffes beobachtet, bei dem es sich vermutlich um ein Oligo- oder Polymer handelte. In der Lösung konnte man das Addukt **75** detektieren. Dieses wies besonders im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum im Vergleich zu anderen Borol-Derivaten eine sehr gute Auflösung der einzelnen Multipletts auf. So war es z. B. möglich, auch die Phenylprotonen der Butadien-Einheiten zu Signalen im Spektrum zuzuordnen (siehe Experimentalteil). Die Verbindung fiel jedoch nach kurzer Zeit als gelber Feststoff aus der Lösung aus. Auch bei hohen Temperaturen konnte dieser nicht wieder in Lösung gebracht werden, so dass eine weitere Untersuchung z. B. durch  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren nicht erfolgen konnte.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 4. Borolyferrocene

#### 4.1. Synthese und Eigenschaften

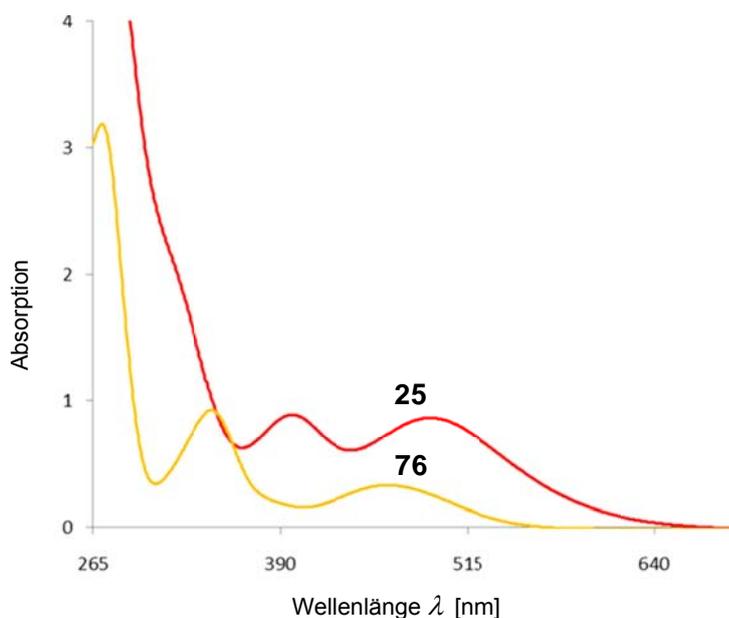
##### a. [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]



**Gleichung 26.** Darstellung [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**).

[1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) wurde 2008 im Arbeitskreis von *H. Braunschweig* synthetisiert. Dies gelang durch Umsetzung von [1-Ferrocenyl-dibromoboran] (**76**) mit einem Äquivalent 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**). Dabei fiel **25** als tiefroter mikrokristalliner Feststoff an.<sup>[39]</sup> UV-Vis-Spektren von **25** und **76** zeigen eine deutliche Veränderung des Absorptionsverhaltens bei der Umsetzung vom Boran zum Borol (Abbildung 41). Das erste Absorptionsmaximum von **25** bei  $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$  ist im Vergleich zu **76** um 29 nm rot verschoben (Tabelle 6). Ein zweites Maximum von **25** wurde bei  $\lambda_{\text{max}} = 398 \text{ nm}$  beobachtet. Dieses konnte dem Borol-Chromophor zugeordnet werden.<sup>[39]</sup> Ein vergleichbares Signal konnte in **76** nicht gefunden werden. Das zweite Absorptionsmaximum von **76** bei  $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$  wurde in **25** als Schulter um  $\lambda = 300 \text{ nm}$  beobachtet. Somit ist dieses um ca. 30 nm blau verschoben. Um  $\lambda = 270 \text{ nm}$  wurde in beiden Verbindungen ein Absorptionsmaximum detektiert.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 41.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) (rot) ( $c = 2.1 \cdot 10^{-4}$  mol/L) sowie von [Ferrocenyldibromboran] (**76**) (gelb) ( $c = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) in DCM.

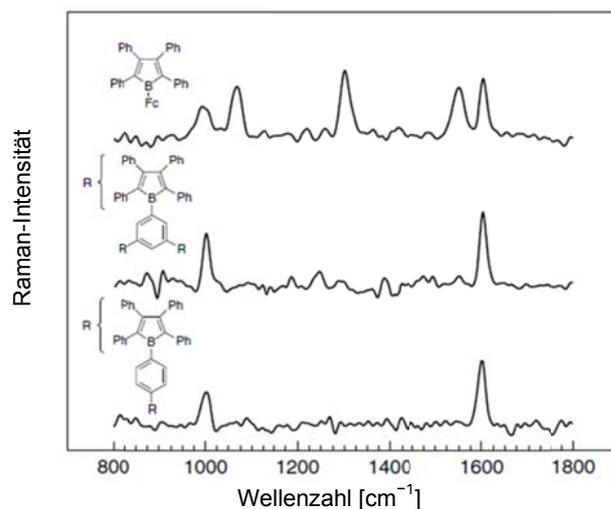
**Tabelle 6.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und [Ferrocenyldibromboran] (**76**).

<b>25</b>	$\lambda_{\max} = 490,$	$\lambda_{\max} = 398,$	$\lambda_{\max} = 266$
	$\varepsilon = 3791$	$\varepsilon = 3904$	
<b>76</b>	$\lambda_{\max} = 461,$	$\lambda_{\max} = 343,$	$\lambda_{\max} = 270,$
	$\varepsilon = 995$	$\varepsilon = 3031$	$\varepsilon = 10439$

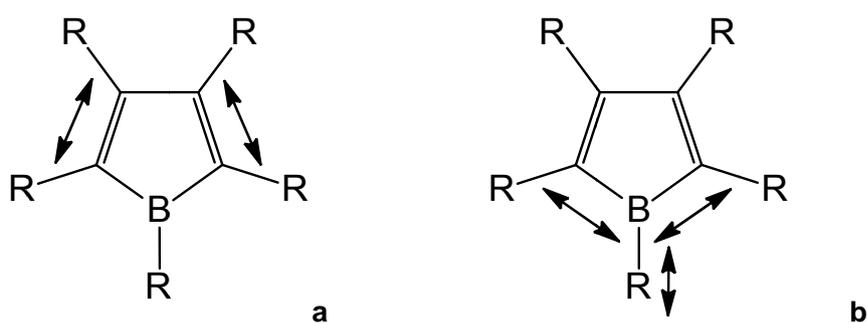
Bei der Aufklärung der Festkörperstruktur wurde eine starke Abwinkelung der Borol-Einheit zum Eisen-Atom beobachtet. Diese wird mit dem Winkel zwischen Bor-Atom, *ipso*-Kohlenstoff und dem Zentrum des Cp-Ringes („dip“-Winkel;  $\alpha^*$ ) beschrieben. Ähnliche Struktur motive wurden bereits für andere, von Boranen substituierte Ferrocene wie **76** ( $\alpha^* = 17.7/18.9^\circ$ ) gefunden.<sup>[142]</sup> Die bisher größte Abwinkelung wurde jedoch in **25**, mit einem Wert von  $29.4^\circ$  festgestellt. Es wird angenommen, dass eine Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten  $p_z$ -Orbital am Bor und den d-Orbitalen des Eisens existiert.<sup>[39]</sup> Diese konnte anhand von Berechnungen und Resonanz-Raman-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Resonanz-Raman-Spektroskopie eignet sich

## II. Ergebnisse und Diskussion

gut, um dynamische Prozesse innerhalb von Molekülen zu untersuchen, die direkt nach der Anregung in einem Zeitrahmen von unter 20 fs ablaufen. Wenn die Raman-Anregung resonant mit dem angeregten Zustand der zu untersuchenden Verbindung ist, werden die Moden des Grundzustandes, die mit der strukturellen Veränderung im angeregten Zustand assoziiert sind, verstärkt.<sup>[143,144]</sup>



**Abbildung 42.** Resonanz-Ramanspektren von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**), 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**) und 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**) in DCM bei Konzentrationen von  $1 - 3 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Angeregt wurde bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 514$  nm.



**Abbildung 43.** Durch Resonanz-Raman Experimente angeregt Moden.

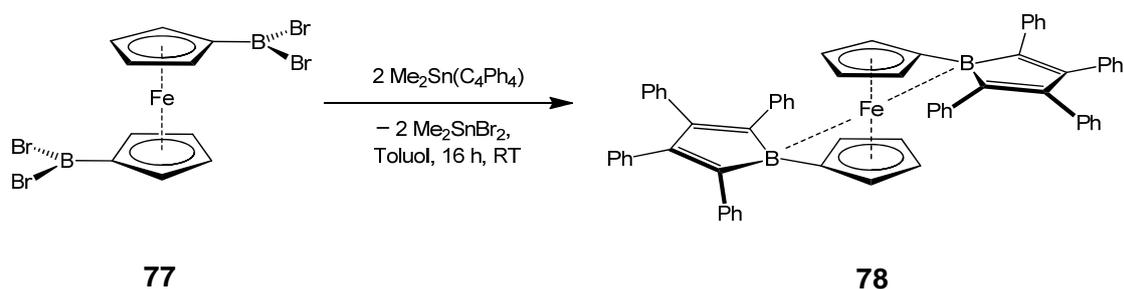
In Resonanz-Raman-spektroskopischen Experimenten an den Borolen **15**, **25** und **49** wurden zwei verschiedene Schwingungsmoden gefunden. Bei  $1598 \text{ cm}^{-1}$  wurde die

## II. Ergebnisse und Diskussion

Anregung aus dem  $\pi$  in das  $\pi^*$ -Orbital beobachtet (Abbildung 42). Diese ist mit einer symmetrischen Ringatmung, also der Aufweitung der C=C-Bindungen verbunden (Abbildung 43 a). In den beiden Arylborolen **15** und **49** wurden bei  $1298\text{ cm}^{-1}$  nur sehr schwache Banden gefunden, welche mit einer Aufweitung der B-C-Bindungen assoziiert werden können (Abbildung 43 b). Aufgrund der Schwäche der Signale ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Bor-Atom und dem exocyclischen Phenylring in **15** und **49** nicht sehr stark ausgeprägt sind. Im Gegensatz dazu wurde in **25** eine intensive Bande in diesem Bereich gefunden, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Bor und Ferrocen-Einheit hindeutete.

Da die Borol-Funktion eine besonders ausgeprägte Lewis-Acidität aufweist, wurde in **25** eine entsprechend stärkere Wechselwirkung als in dem korrespondierenden Boran **76** erwartet, was durch den größeren „dip“-Winkel belegt werden konnte. Durch Erhöhung der Anzahl an Borangruppen am Ferrocen wird der „dip“-Winkel verkleinert, da nun mehrere Lewis-acide Gruppen die gleiche Menge an Elektronendichte teilen. So fand man in 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**77**) deutlich reduzierte „dip“-Winkel von  $\alpha^* = 9.1^\circ$ . In 1,1',3,3'-Tetrakis(dibromboryl)ferrocen (**79**) wurden zwei Winkel  $\alpha^*$  mit  $6.8^\circ$  und  $0.1^\circ$  gefunden.<sup>[142]</sup>

### b. [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen]



Gleichung 27. Darstellung [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen] (**78**).

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

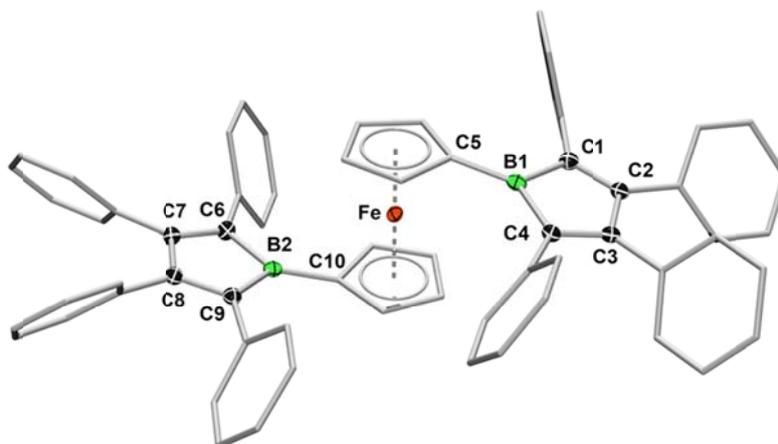
Auf der Grundlage der Synthese von **25** und den bereits bekannten Eigenschaften der Borane wurden die beiden Borole [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) und [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**82**) dargestellt.

Bei der Umsetzung von **77** mit zwei Äquivalenten **14** wurde die rote Lösung während der Zugabe des Stannols rotbraun. Durch Sublimation wurde ein Teil des entstandenen Dibrom(dimethyl)stannans abgetrennt und nach anschließender Umkristallisation aus Toluol bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) als rotbrauner mikrokristallinen Feststoff erhalten werden. Dieser zeigte sich sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, ließ sich aber ohne Anzeichen von Zersetzung unter Argonatmosphäre auch über längere Zeit lagern und handhaben. Die Charakterisierung von **78** erfolgte sowohl über NMR- und UV-Spektroskopie als auch über röntgenkristallographische Strukturanalyse an roten Einkristallen von **78**. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **78** zeigte ein breites Signal bei  $\delta = 56\text{ ppm}$ . Dieses ist im Vergleich zu Boran **77** um  $6\text{ ppm}$  tieffeld verschoben. Bei dem Vergleich von **25** ( $\delta = 47\text{ ppm}$ ) und **76** ( $\delta = 46\text{ ppm}$ ) ist im Gegensatz dazu kaum ein Unterschied festzustellen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in **78** zwei Borol-Einheiten um die Elektronendichte des Eisens konkurrieren und dass die Lewis-Acidität der Borole im Vergleich zu den  $\text{BBr}_2$ -Gruppen erhöht ist. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **78** wurden zwei Multipletts für die Protonen der Cp-Ringe bei  $\delta = 3.81\text{--}3.82$  und  $4.72\text{--}4.73\text{ ppm}$  sowie drei Multipletts im aromatischen Bereich ( $\delta = 6.85\text{--}6.87$ ,  $6.97\text{--}7.03$ ,  $7.11\text{--}7.17\text{ ppm}$ ) für die 40 Phenyl-Protonen gefunden.

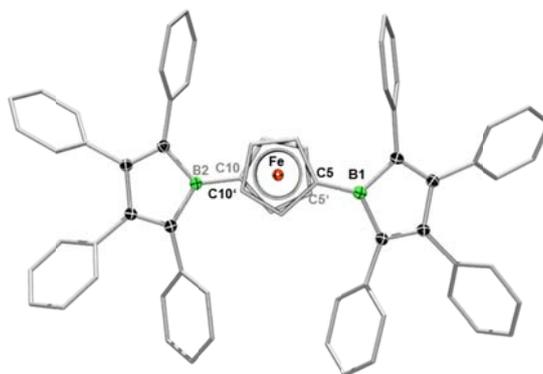
Die Festkörperstruktur von **78** (Abbildung 44) zeigt die zu erwartende deutliche Verringerung des „dip“-Winkels von  $\alpha^* = 29.4$  in **25** nach  $\alpha^* = 13.3$  und  $14.5^{\circ}$ . Die beiden Winkel betragen in etwa die Hälfte des Winkels in **25**. Dies zeigt, dass die Borol-Einheiten auch innerhalb des Festkörpers die Elektronendichte des Eisens gleichmäßig aufteilen. Daraus ergibt sich eine Konstitution, in der sich die Borol-Einheiten fast exakt gegenüberstehen. Die Torsion zwischen  $\text{B1-C5-C10-B2}$  beträgt  $\phi = 160.9^{\circ}$  (Abbildung 45), wodurch sich die beiden  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringe in einer gestaffelten Konformation befinden, was wiederum anhand der Torsionen  $\text{C5-X}_{\text{Cp1}}\text{-X}_{\text{Cp2}}\text{-C5}'$  von  $17.9^{\circ}$  und  $\text{C10-X}_{\text{Cp2}}\text{-X}_{\text{Cp1}}\text{-C10}'$  von  $17.8^{\circ}$  veranschaulicht werden kann. Im Boran **77** wurde im Vergleich dazu eine exakte

## II. Ergebnisse und Diskussion

*anti*-Konformation der BBr<sub>2</sub>-Gruppen mit  $\phi = 180^\circ$  gefunden,<sup>[142]</sup> wohingegen die Konformation in **78** zwischen *anti* und *gauche* ( $\phi = 107.7^\circ$ ) liegt. Des Weiteren wurden die für Borole typischen Strukturmerkmale wie die planaren C<sub>4</sub>B-Ringe (Torsion:  $-1.1(2) - 1.0(2)^\circ$ ;  $-2.7(2) - 2.5(2)^\circ$ ) und die propellerartige Anordnung der Phenyl-Ringe der Butadien-Einheiten festgestellt. Die Bor-Atome sind verzerrt trigonal-planar umgeben, was durch die Abweichung der Winkel um das Bor-Atom von dem Idealwert  $120^\circ$  beschrieben wird.

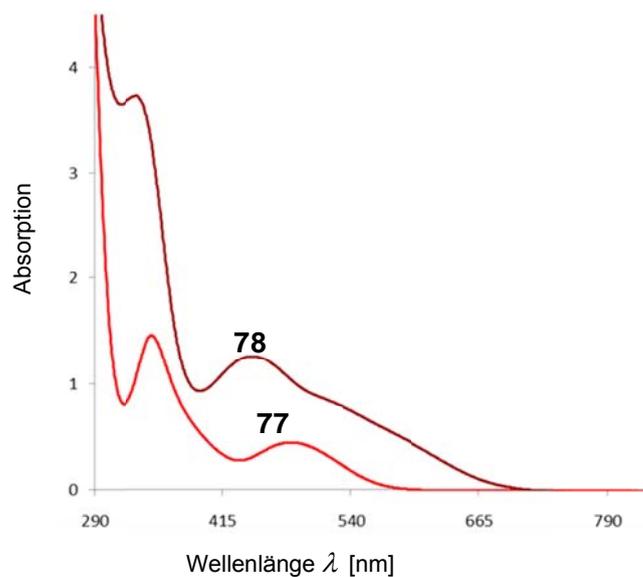


**Abbildung 44.** Molekülstruktur von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen] (**78**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen und der Ferrocenylinheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.585(2), B1–C4 1.589(2), B1–C5 1.518(2), C1–C2 1.354(2), C2–C3 1.585(2), C3–C4 1.356(2), B2–C6 1.582(2), B2–C9 1.584(2), B2–C10 1.520(3), C6–C7 1.351(2), C7–C8 1.522(2), C8–C9 1.356(2); C1–B1–C4 103.8(1), C1–B1–C5 126.8(2), C4–B1–C5 129.4(2), C6–B2–C9 103.7(2), C6–B2–C10 126.4(2), C9–B2–C10 129.8(2), X<sub>Cp1</sub>–C5–B1 166.7, X<sub>Cp2</sub>–C10–B2 165.5, C5–B1–X<sub>B1</sub> 177.0, C10–B2–X<sub>B2</sub> 175.8, X<sub>Cp1</sub>–Fe–X<sub>Cp2</sub> 178.2 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).



**Abbildung 45.** Molekülstruktur von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen] (**78**).

## II. Ergebnisse und Diskussion



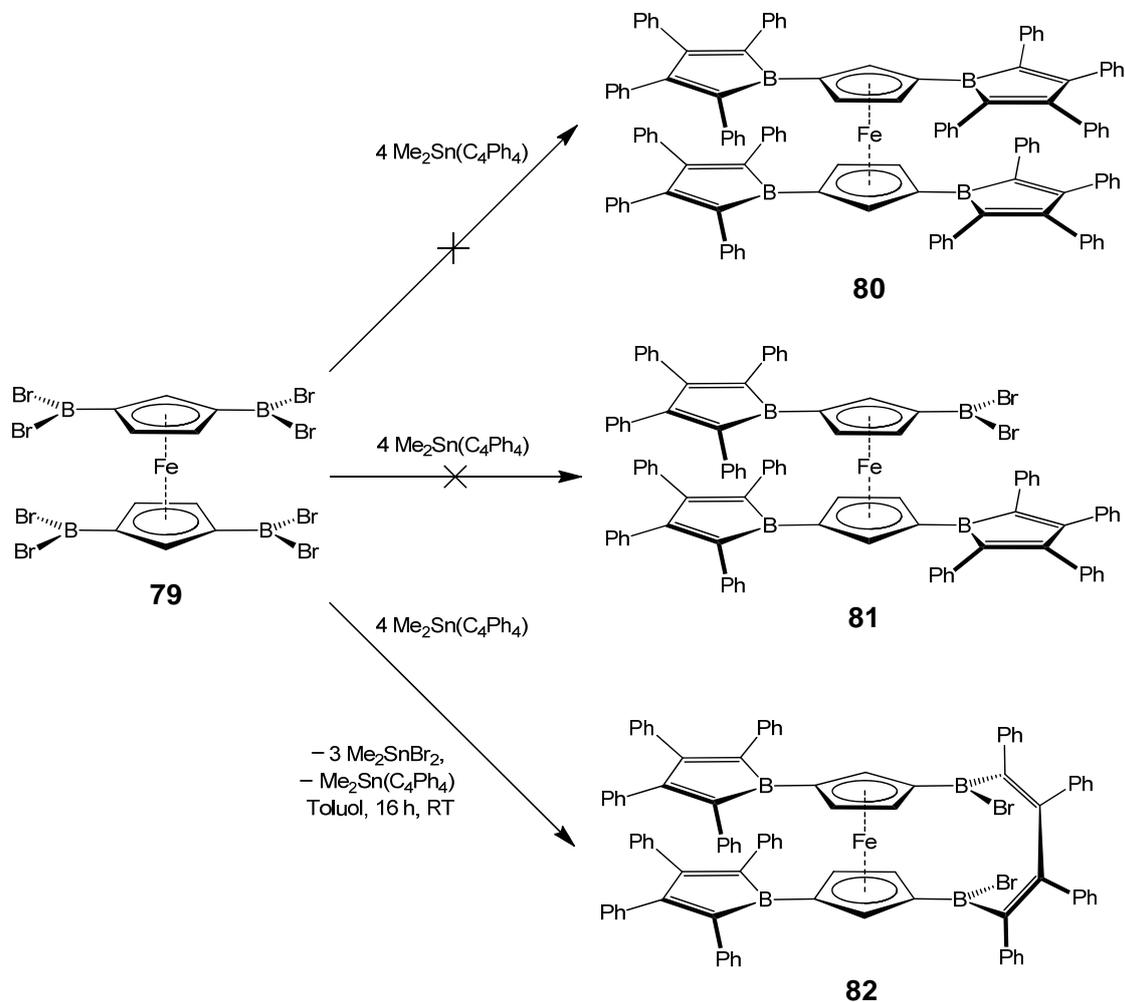
**Abbildung 46.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) (braun) ( $c = 2.1 \cdot 10^{-4}$  mol/L) [1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen] (**77**) (rot) ( $c = 4.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) in DCM.

**Tabelle 7.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) [1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen] (**77**).

<b>78</b>	$\lambda_{\max} = 444,$	$\lambda_{\max} = 331,$	$\lambda_{\max} = 260$
	$\varepsilon = 6901$	$\varepsilon = 17956$	
<b>77</b>	$\lambda_{\max} = 483,$	$\lambda_{\max} = 346,$	$\lambda_{\max} = 273$
	$\varepsilon = 1253$	$\varepsilon = 3744$	

## II. Ergebnisse und Diskussion

### c. [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetra-phenylboroly)]ferrocen]

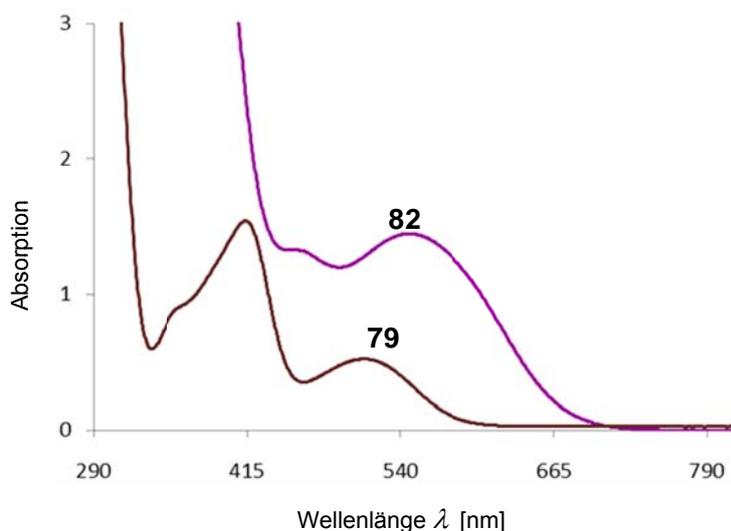


**Gleichung 28.** Darstellung von [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetra-phenylboroly)]ferrocen] (**82**)

Bei der Reaktion von [1,1',3,3'-Tetrakis(dibromoboryl)ferrocen] (**79**) mit vier Äquivalenten **14** konnte nach Aufarbeitung ein violetter Feststoff erhalten werden. Dieser zeigte im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum nur ein breites Signal bei  $\delta = 63$  ppm. Außerdem konnten im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum die sechs Protonen der  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Einheiten gegen 80 Phenyl-Protonen integriert werden. Diese beiden Befunde ließen die Annahme zu, dass die Synthese von **80** erfolgreich war. Charakteristische UV-Vis-Spektren zeigten eine Absorptionsbande bei

## II. Ergebnisse und Diskussion

$\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$  (Abbildung 47). Diese konnte im Boran **79** nicht gefunden werden und liegt im dem Bereich, in dem bei freien Borolen wie **15** ( $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$ ) Absorptionsbanden gefunden werden. Dies wies auf eine lediglich schwache Wechselwirkung zwischen Eisen und Bor hin, was auf den sterischen Anspruch der vier Borol-Einheiten zurückgeführt werden konnte.



**Abbildung 47.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**82**) (violett) ( $c = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) sowie [1,1',3,3'-Tetrakis(dibromboryl)ferrocen] (**79**) (braun) ( $c = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) in DCM.

**Tabelle 8.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**82**) und [1,1',3,3'-Tetrakis(dibromboryl)ferrocen] (**79**).

<b>82</b>	$\lambda_{\max} = 548,$	$\lambda_{\max} = 458,$	$\lambda_{\max} = 330,$	$\lambda_{\max} = 265$
	$\varepsilon = 7857$	$\varepsilon = 7040$	$\varepsilon = 36665$	
<b>79</b>	$\lambda_{\max} = 510,$	$\lambda_{\max} = 413,$	$\lambda_{\max} = 347$	$\lambda_{\max} = 278$
	$\varepsilon = 997$	$\varepsilon = 3957$		

Im Gegensatz zu diesen ersten Hinweisen auf **80** standen jedoch die Ergebnisse der Elementaranalyse, die nicht wie erwartet einen Kohlenstoffgehalt von 88.75% sondern nur 76.99% ergab. Daher wurde nun angenommen, dass nur drei der vier Boran-Gruppen durch den Zinn-Bor-Austausch zum Borol reagiert waren und eine BBr<sub>2</sub>-Gruppe verblieb. Dies

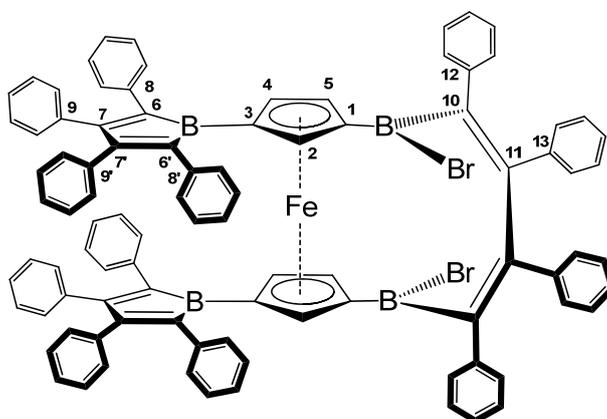
## II. Ergebnisse und Diskussion

---

hätte einen Kohlenstoffgehalt von 77.63% zur Folge. Bestätigung fand diese zweite Theorie durch ein MALDI-TOF Massenspektrum, welches ein M/Z-Verhältnis von 1453.59 g/mol lieferte. Die berechnete Masse für **81** betrug 1454.46 g/mol und stimmte daher gut mit dem gefundenen Wert überein. Auch das berechnete Isotopenmuster deckte sich in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten und konnte vor allem die Anwesenheit von Brom in dem Molekül bestätigen. Ebenfalls gelang dies durch einen positiven Nachweis von Bromid-Ionen mit  $\text{AgNO}_3$ . Dazu wurde eine Probe der Verbindung in Wasser teilweise hydrolysiert. Einige NMR-Daten standen jedoch im Widerspruch zu der vorgeschlagenen Struktur von **81**. Zum Einem konnte nur ein  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal gefunden werden, welches zwar relativ breit war, sich aber nicht im Bereich einer  $\text{BBr}_2$ -Gruppe befand ( $\delta = 56$  ppm). Des Weiteren konnte die Integration der sechs Cp-Protonen gegen die 80 Phenyl-Protonen nicht erklärt werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass Phenyl- und Cp-Protonen deutlich unterschiedliche Relaxationszeiten besitzen.<sup>[145]</sup> Ein quantitatives NMR-Spektrum, welches diesen Effekt einbezieht, konnte die Signale der sechs Cp-Protonen mit 60 Phenyl-Protonen in Relation setzen und lieferte somit einen weiteren Beweis, dass **80** nicht erhalten wurde. Bei genauerer Betrachtung der Cp-Bereiche im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum konnte ein ABX-System gefunden werden. Dies führte zur endgültigen Aufklärung der Konstitution des Moleküls **82**, das ein Konstitutionsisomer zu **81** darstellt. Es handelte sich tatsächlich um ein von einer  $\text{B}_2(\text{Br}_2)_2\text{C}_4\text{Ph}_4$ -Einheit verbrücktes Ferrocen, bei dem sich an jedem  $\text{C}_5\text{H}_3$ -Ring eine Borol-Einheit befindet. Das für **82** erwartete ABX-System wurde erfolgreich simuliert. Des Weiteren konnte nun auch die  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung erklärt werden da Verbindungen wie  $\text{Fc}(\text{BBrMe})_2$  oder  $\text{Fc}(\text{BClMe})$  Signale in diesem Bereich liefern.<sup>[142,146]</sup> Aufgrund dessen überlagert das  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal der  $\text{B}_2(\text{Br}_2)_2\text{C}_4\text{Ph}_4$  Einheit mit dem der Borol-Einheiten, welche im gleichen Bereich erwartet werden. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigte eine Aufspaltung der CH- und  $\text{C}_q$ -Signale der Borole. Dies ist durch das Fehlen einer Symmetrieachse in der Borol-Einheit zu erklären, die z. B. in **78** vorhanden ist. Die Verbrückung führt zu einer relativ starren Geometrie, in der Rotation oder ähnliche Bewegungen verhindert werden, was dazu führt, dass z. B. das Kohlenstoffatom **6** eine andere chemische Verschiebung besitzt als **6'** (Abbildung 48). Durch quantenmechanische Berechnung des  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrums von **82** war es möglich, eine Reihe von Signalen für die quartären Kohlenstoffatome genauer zuzuordnen. Dabei liegt die Übereinstimmung der

## II. Ergebnisse und Diskussion

experimentellen und der berechneten Werte teilweise in einem sehr guten Bereich (Abbildung 48).



Atom	1	2	3	4	5	6	6'	7	7'
$\delta_{\text{ber}}(^{13}\text{C})^{\text{a}}$	81.8	100.4	93.6	89.0	92.2	144.5	146.6	168.6	167.9
$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C})$	85.57	86.75	83.95	81.03	88.40	140.66	140.97	161.78	162.87

Atom	8	8'	9	9'	10	11	12	13
$\delta_{\text{ber}}(^{13}\text{C})^{\text{a}}$	144.1	146.0	138.0	138.3	153.7	162.5	146.3	143.2
$\delta_{\text{exp}}(^{13}\text{C})$	140.55, 141.21	136.79, 136.91	148.55	161.30	139.57	139.57		

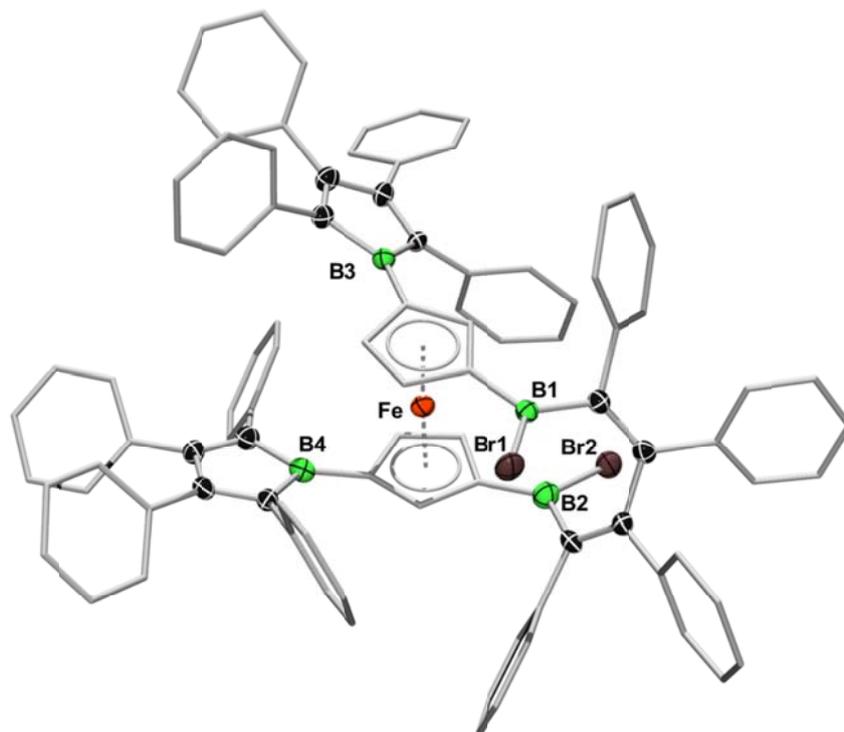
**Abbildung 48.** Berechnete und experimentelle  $^{13}\text{C}$  NMR-Verschiebungen von **82**.

Das für **82** erhaltene UV-Vis-Spektrum kann nun interpretiert werden. Es ist anzunehmen, dass nur eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen Eisen und Bor vorhanden ist. Die beiden Borol-Gruppen werden durch die Verbrückung auf dieselbe Seite des Moleküls gezwungen und behindern sich gegenseitig bei der Wechselwirkung mit dem Metall-Zentrum. Da bei keiner Reaktionsführung ein anders Produkt als **82** isoliert werden konnte, ist anzunehmen, dass aufgrund des sterischen Anspruchs der Borol-Einheiten die Entstehung von **80** nicht möglich ist. Dabei sind zwei Mechanismen vorstellbar. Zum einen

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

kann es zur Bildung von **81** kommen, welches dann im Anschluss zu **82** umlagert. Auch die sofortige Entstehung von **82** über eine offenkettige Zwischenstufe ist denkbar.



**Abbildung 49.** Molekülstruktur

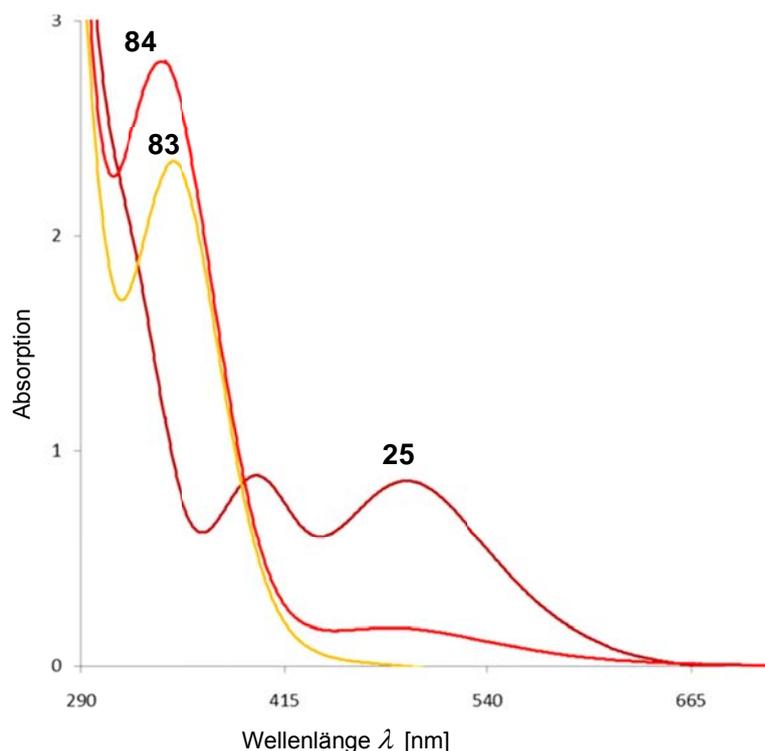
[*ansa*-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**82**).

Durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte Lösung von **82** in DCM konnten rote Einkristalle erhalten werden, welche sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Aufgrund des schlechten Streuverhaltens der Kristalle ( $R_1(\sigma > 3I) = 12.5\%$ ,  $R_1(\text{all}) = 37.1\%$ ,  $R_{\text{int}} = 13.0\%$ ,  $R_{\sigma} = 59.0\%$ ) können die erhaltenen Daten des röntgendiffraktometrischen Experiments (RAG 2 Min/frame) nur als Konstitutionsbeweis für **82** dienen.



## II. Ergebnisse und Diskussion

auf einen Dissoziationsprozess von **84** zurückzuführen. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **84** bestätigt durch ein Signal bei  $\delta = 3.2$  ppm, dass auch in Lösung das Addukt **84** vorlag. Dieses ist im Vergleich zu **83** leicht zu tiefem Feld verschoben, was auf die elektronenziehende CN-Gruppe zurückgeführt werden konnte. Auch das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigte im Gegensatz zu **41** keine verbreiterten Signale bei Raumtemperatur, was ebenfalls ein Hinweis auf die vollständige Adduktbildung war. Wie schon in den bereits diskutierten Addukten von Borolen und Pyridin-4-carbonitril, wurde auch im Fall von **84** im UV-Vis-Spektrum eine zusätzliche Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 485$  nm) beobachtet (Abbildung 49). Diese liegt genau in dem Bereich, in dem auch das erste Absorptionsmaximum von **25** beobachtet wurde ( $\lambda_{\text{max}} = 490$  nm) was dazu führt, dass keine Farbänderung bei der Adduktbildung beobachtet werden konnte. Des Weiteren wurde in den UV-Vis-Spektren der beiden Verbindungen **83** und **84** ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 345$  bzw. 337 nm gefunden. Diese sind, wie schon vorhergehend beschrieben, typisch für Borol-Basen-Addukte.



**Abbildung 49.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) (dunkelrot) sowie von Addukten mit 4-Picolin **83** (gelb) und Pyridin-4-carbonitril **84** (rot) in DCM mit Konzentrationen von jeweils  $c = 2.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

## II. Ergebnisse und Diskussion

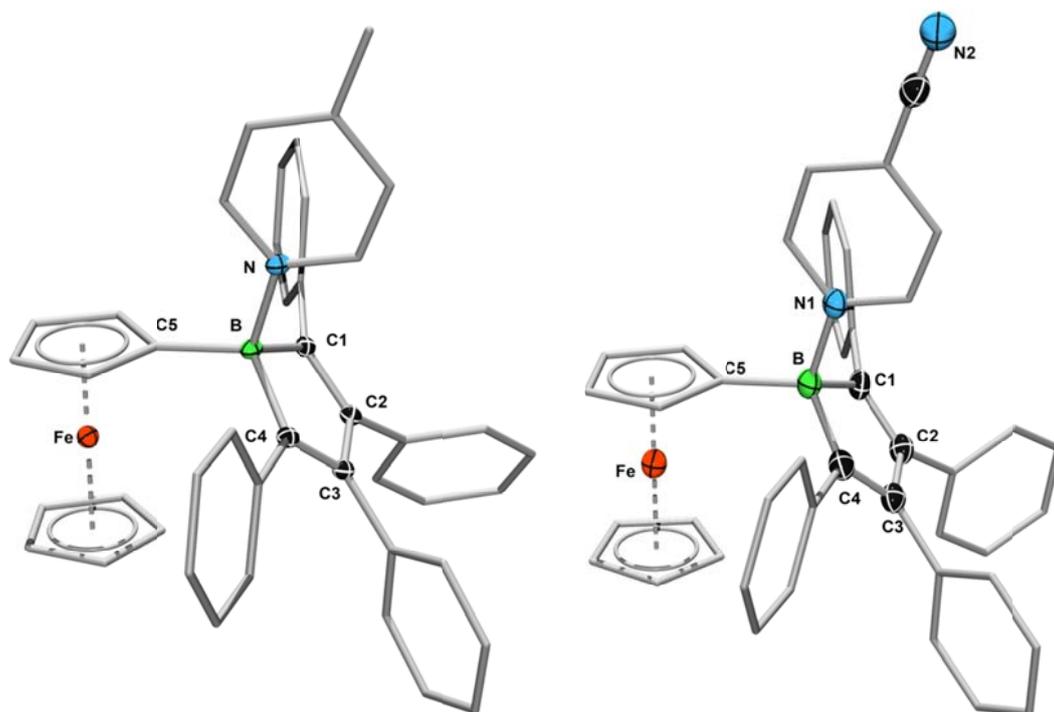
**Tabelle 9.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffiziente  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**), [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**83**) und [1-(Pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**84**)

<b>25</b>	<b>83</b>	<b>84</b>
$\lambda_{\max} = 490,$ $\varepsilon = 3791$	$\lambda_{\max} = 345,$ $\varepsilon = 8853$	$\lambda_{\max} = 485,$ $\varepsilon = 867$
$\lambda_{\max} = 398,$ $\varepsilon = 3904$	$\lambda_{\max} = 260$	$\lambda_{\max} = 337$
$\lambda_{\max} = 266$		

Durch Diffusion von Hexan in konzentrierte DCM-Lösungen oder langsames Verdampfen des Lösungsmittels war es möglich, bei Raumtemperatur von beiden Verbindungen **83** und **84** Einkristalle zu erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Addukt **83** fiel dabei als orangefarbene Nadeln an und kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Wiederholungseinheit befinden sich mehrere fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die Abwinkelung der Borol-Gruppe zum Eisen, die auf der Wechselwirkung zwischen Bor und Ferrocen beruht, wird nach der Koordination, wie eingangs beschrieben, vollständig gelöst. Dies kann man anhand des Winkels zwischen dem Mittelpunkt des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringes ( $X_{\text{Cp}}$ ), C5 und Bor-Atom („dip“-Winkel)  $\alpha^*$  zeigen. In **25** wurde ein Winkel von  $\alpha^* = 29.4^\circ$  gefunden, wohingegen in der Molekülstruktur von **83** ein Winkel von nur  $0.3^\circ$  vorlag. Aufgrund des Entstehens eines verzerrt tetrakoordinierten Bor-Zentrums wird die Borol-Gruppe jedoch wieder zum Ferrocen hin abgewinkelt. Der Winkel zwischen C5, dem Bor-Atom und dem Mittelpunkt des Borol-Rings betrug in **83**  $131.1^\circ$ , wohingegen in **25** ein Winkel von  $178.7^\circ$  bestimmt wurde und somit eine fast planare Geometrie vorlag. Wie schon in den bereits diskutierten Verbindungen sind auch in **83** die für Borol-Verbindungen typischen strukturellen Muster zu erkennen. Die propellerartige Anordnung der Phenylgruppen und die Planarität des Borol-Ringes, welche durch kleine Torsionswinkel von  $-3.8(2) - 3.1(2)^\circ$  beschrieben wird, sowie die Alternanz der Einzel- und Doppelbindung innerhalb der Borol-Einheiten, konnten beobachtet werden. Der B-N-Bindungsabstand liegt mit  $1.636(2) \text{ \AA}$  leicht verlängert vor, was sich im Vergleich mit **53** ( $1.618(2)/1.608(2) \text{ \AA}$ ), **55** ( $1.605(2)/1.594(2) \text{ \AA}$ ) und **58** ( $1.616(3) \text{ \AA}$ ) zeigt. Es wird außerdem eine Verlängerung

## II. Ergebnisse und Diskussion

aller B–C-Abstände nach Koordination der Base beobachtet. Dies kann auf die verringerte Lewis-Acidität des Borzentrums zurückgeführt werden. Verbindung **84** kristallisierte als dunkelrote Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Es befinden sich zwei Lösungsmittelmoleküle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) innerhalb der Wiederholungseinheit. Im Vergleich konnten keine großen Unterschiede in der Festkörperstruktur von **83** gefunden werden. Jedoch wird die B–N1-Bindung mit 1.651(6) Å noch länger vorgefunden. Dies ist auf die vergleichsweise niedrigere Basizität von Pyridin-4-carbonitril zurückzuführen.

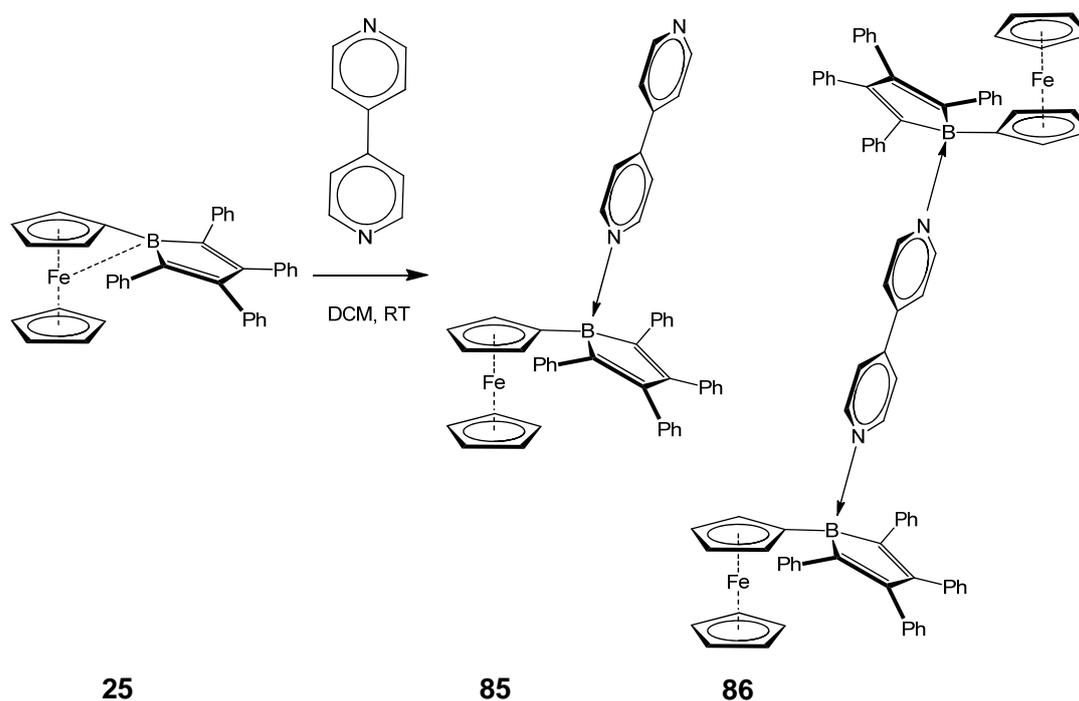


**Abbildung 50.** Molekülstruktur von [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**83**) (links) mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: B–N 1.636(2), B–C1 1.631(2), B–C4 1.633(2), B–C5 1.602(2), C1–C2 1.356(2), C2–C3 1.496(2), C3–C4 1.363(2); C1–B–C4 100.0(1), N–B–C1 108.1(1), N–B–C4 108.2(1), N–B–C5 108.9(1), C5–B– $X_B$  131.1,  $X_{Cp}$ –C5–B 179.7 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes).

Molekülstruktur von [1-(Pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**84**) (rechts) mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: B–N1 1.651(6), B–C1 1.630(6), B–C4 1.630(6), B–C5 1.594(6), C1–C2 1.344(5), C2–C3 1.505(5), C3–C4 1.361(5); C1–B–C4 100.0(3), N1–B–C1 108.1(3), N1–B–C4 108.2(3), N1–B–C5 108.9(3), C5–B– $X_B$  131.3,  $X_{Cp}$ –C5–B 178.5 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes).

Die thermischen Ellipsoiden liegen bei 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Ferrocenyleinheiten nicht gezeigt.

## II. Ergebnisse und Diskussion

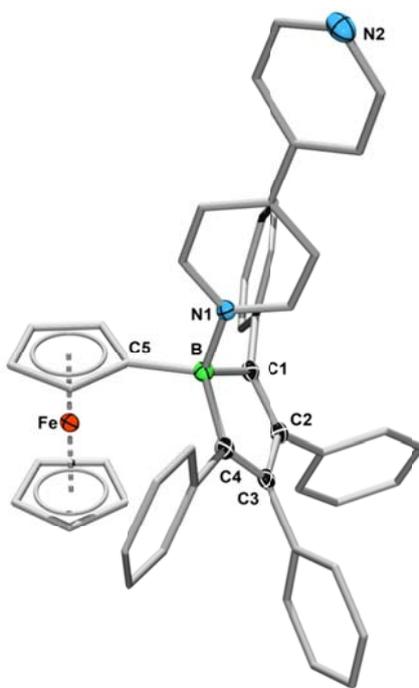


**Gleichung 30.** Darstellung der [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] Basen-Addukte **85** und **86** durch Umsetzung mit 4,4'-Bipyridyl.

Analog zu **72** wurde die Umsetzung von **25** mit der zweizähligen Base 4,4'-Bipyridyl untersucht. Hierbei wurde die Entstehung von zwei Produkten beobachtet, welche aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit voneinander abgetrennt werden konnten. Bei der Zugabe von 4,4'-Bipyridyl zu einer Lösung von **25** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Farbänderung von rot nach orangefarben und das Ausfallen eines rotbraunen Feststoffes beobachtet. Nach Filtration des Feststoffes wurde die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung langsam eingedunstet, wobei orangefarbene Nadeln entstanden. Diese konnten anhand von NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie als **85** identifiziert werden. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum wurde ein Signal bei  $\delta = 2.2$  ppm beobachtet, was für ein vierfach koordiniertes Boratom spricht. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wurden vier Multipletts bei  $\delta = 7.66\text{--}7.67$ ,  $7.87\text{--}7.88$ ,  $8.83\text{--}8.84$  und  $8.96\text{--}8.97$  ppm für die acht Protonen der Base beobachtet. Aufgrund der unsymmetrischen Koordination mit Borol-Gruppen sind jeweils nur zwei Protonen chemisch äquivalent. Im Gegensatz dazu sind in der freien Base jeweils vier Protonen chemisch äquivalent. Dadurch werden nur zu zwei Multipletts für die freie Base gefunden. Für die

## II. Ergebnisse und Diskussion

Cyclopentadienyl-Protonen wurden Signale bei  $\delta = 3.61\text{--}3.62$  (2H),  $4.08\text{--}4.09$  (2H) und  $4.13$  ppm (5H) gefunden. Die 20 Phenyl-Protonen wurden Multipletts bei  $\delta = 6.65\text{--}6.67$  (4H) und  $6.97\text{--}7.13$  ppm (16H) zugeordnet. Im Gegensatz dazu zeigte das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des rotbraunen Feststoffes sowohl durch die Integration als auch durch die Signalanzahl, dass in Verbindung **85** jeweils an beiden Stickstoffatomen eine Borol-Einheit gebunden ist. So findet man für die Basen-Protonen nur zwei Multipletts bei  $\delta = 6.46\text{--}6.47$  und  $8.95\text{--}8.96$  ppm, was wie im Fall des freien 4,4'-Bipyridyls, auf die höhere Symmetrie zurückzuführen ist. Neben diesen acht Protonen wurden noch 18 Protonen für die Cyclopentadienylringe und 40 Phenyl-Protonen gefunden, was die Koordination von zwei Äquivalenten **25** bestätigte. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **86** konnten keine weiteren NMR-Daten erhalten werden. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum musste in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $60^\circ\text{C}$  aufgenommen werden, um eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten. Weder ein  $^{11}\text{B}$  NMR- noch ein  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum konnte zur Zufriedenheit aufgelöst werden.



**Abbildung 51.** Molekülstruktur von [1-(4,4'-Bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen (**85**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. In einer Wiederholungseinheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N1 1.623(3)/1.633(3), B–C1 1.620(3)/1.625(3), B–C4 1.625(3)/1.625(3), B–C5 1.601(3)/1.597(3), C1–C2 1.357(3)/1.346(3), C2–C3 1.498(3)/1.501(3), C3–C4 1.353(3)/1.356(3); C1–B–C4 99.6(2)/99.5(2), N1–B–C1 110.3(2)/107.2(2), N1–B–C4 108.8(2)/107.3(2), N1–B–C5 108.1(2)/109.1(2), C5–B–X<sub>B</sub> 128.8/133, X<sub>Cp</sub>–C5–B 178.1/179.6 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).

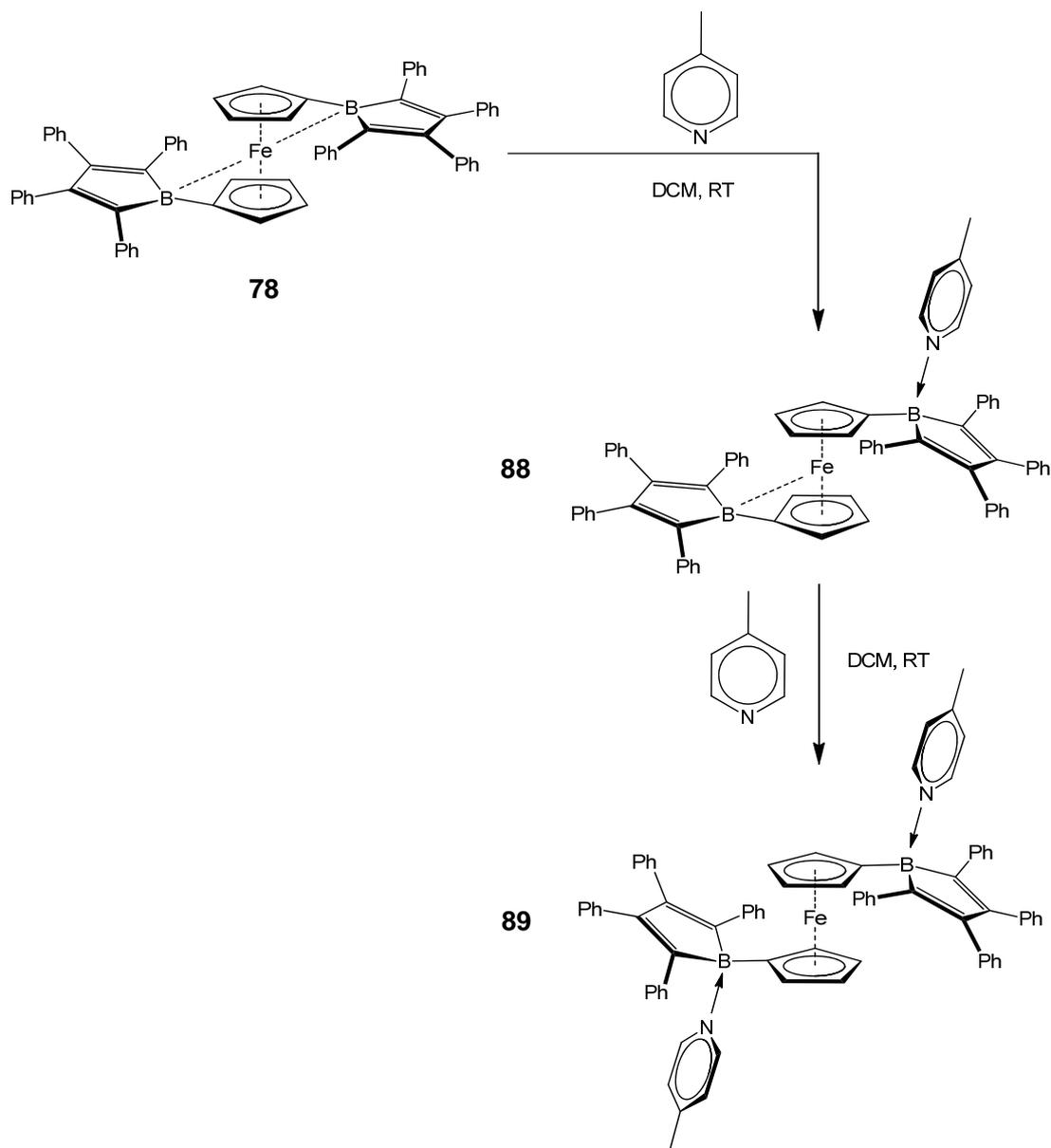
## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Von Verbindung **85** konnten orangefarbene Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei kristallisierte **85** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Wiederholungseinheit wurden mehrere Lösungsmittelmoleküle gefunden ( $C_6H_6$ ,  $C_4H_{14}$ ). Es bestätigt sich, dass nur ein Stickstoffatom an eine Borol-Einheit koordiniert. Es ist anzunehmen, dass die starke Lewis-Acidität des Borols Elektronendichte auch aus dem zweiten Stickstoffatom abzieht und somit dessen Basizität herabsenkt. Dies kann dazu führen, dass die Koordination eines zweiten Äquivalents **25** unterbunden wird, vor allem wenn ein Überschuss an Base vorliegt. Diese Argumentation wird auch von den strukturellen Charakteristika unterstützt. So ist die Torsion der beiden Pyridinringe im 4,4'-Bipyridyl mit  $18.2(3)/25.8(3)^\circ$  relativ klein und eine Konjugation der beiden Ringe kann angenommen werden, so dass auch das zweite freie Stickstoffatom von dem Borol beeinflusst werden kann. Vergleichbare Studien an Boranen zeigen ein deutlich anders Bild. Bei der Umsetzung von  $Fc(BMe_2)$  mit 4,4'-Bipyridyl konnte nur das zweifach koordinierte  $Fc(BMe_2)-NC_5H_4-C_5H_4N-(BMe_2)Fc$  (**87**) gefunden werden.<sup>[147-149]</sup> Auch die Zugabe eines Überschusses an Base führte nicht zur Bildung von einer zu **85** vergleichbaren Verbindung  $Fc(BMe_2)-NC_5H_4-C_5H_4N$ . Die Festkörperstruktur von **87** zeigte jedoch im Unterschied zu **85** eine vollständig planare Base. Ein weiteres auffälliges Merkmal der Struktur war in den B-N-Abständen zu finden. In **85** wurden Längen von  $1.623(3)/1.633(3)$  Å gefunden, wohingegen in **87** wesentlich längere Abstände von  $1.682(5)$  und  $1.689(4)$  Å festgestellt wurden. Dies zeigt die deutlich höhere Lewis-Acidität der Borole, die zu einer stärkeren B-N-Bindung führt. Alle weiteren Strukturmerkmale der Verbindung **85** sind mit den bereits beschriebenen Addukten zu vergleichen. Alle Versuche, geeignete Kristalle für die strukturelle Analyse von **86** zu erhalten, schlugen fehl, was vor allem der schlechten Löslichkeit von **86** zugeschrieben werden kann.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### b. [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen]



**Gleichung 31.** Stufenweise Umsetzung von **78** mit 4-Picolin.

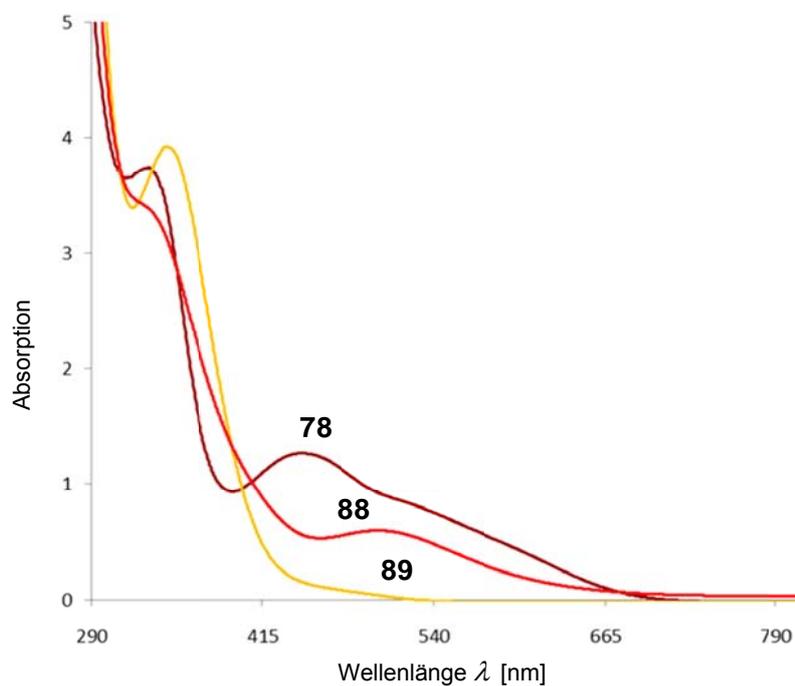
Die Koordination von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) mit 4-Picolin verläuft in zwei isolierbaren Stufen. Bei der Zugabe von einem Äquivalent Base wurde **88**

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

gebildet. Auch die Umsetzung von **89** mit einem Äquivalent **78** führte zur Bildung von **88**. Dies ist auf die Wechselwirkung zwischen dem Eisenatom und dem unkoordinierten Borol zurückzuführen. Müssen sich die beiden Borol-Einheiten in **78** die Elektronendichte des Ferrocens teilen, so ist in **88** ein Borol vierfach koordiniert und somit abgesättigt. Die andere Borol-Gruppe kann nun ungehindert mit dem Eisenzentrum wechselwirken. Dies kann auch anhand der NMR-spektroskopischen Daten bestätigt werden. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **88** zeigt zwei Signale. Ein relativ scharfes Signal bei  $\delta = 1.1$  ppm konnte dem tetrakoordinierten Bor-Atom zugeordnet werden. Das unkoordinierte Borol liefert ein Signal bei  $\delta = 45$  ppm, welches mit der  $^{11}\text{B}$  NMR-Resonanz in **25** ( $\delta = 47$  ppm) vergleichbar ist. Somit bestätigt sich die bereits beschriebene Situation in **88**. Auch die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren unterstreichen die Bildung von **88**, da für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen nicht zwei, sondern vier Signale gefunden wurden, was auf die geringere Symmetrie von **88** im Vergleich zu **25** und **89** zurückgeführt werden konnte. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigte im Vergleich mit **78** die Verdopplung aller Signale, die auf die Borol-Einheiten bezogen werden konnten. Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes 4-Picolin lieferte **89**. Hier wurde erwartungsgemäß nur ein Signal im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.7$  ppm gefunden. Für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen wurden zwei Multipletts gefunden und auch das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigte deutlich weniger Signale auf, was aus der Erhöhung der Symmetrie folgt. Die Bildung von **88** und **89** konnte auch anhand der UV-Vis-Spektren der beiden Verbindungen verfolgt (Abbildung 53) werden. Eine vergleichbare Absorption zu dem langwelligsten Absorptionsmaximum von **78** bei  $\lambda_{\text{max}} = 444$  nm wurde in **88** nicht detektiert. Dafür wird eine deutlich Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 500$  nm beobachtet, welche in **89** nicht mehr gefunden wird. Eine vergleichbare Absorption um  $\lambda = 331$  nm, die in **25** beobachtet wurde, kann auch in **88** gefunden werden. Hier war diese jedoch deutlich intensiver. In **89** wird ein ähnliches Signal bei  $\lambda_{\text{max}} = 344$  nm beobachtet, welches mit den Absorptionsmaxima von anderen Borol-Basen-Addukten vergleichbar ist.

## II. Ergebnisse und Diskussion



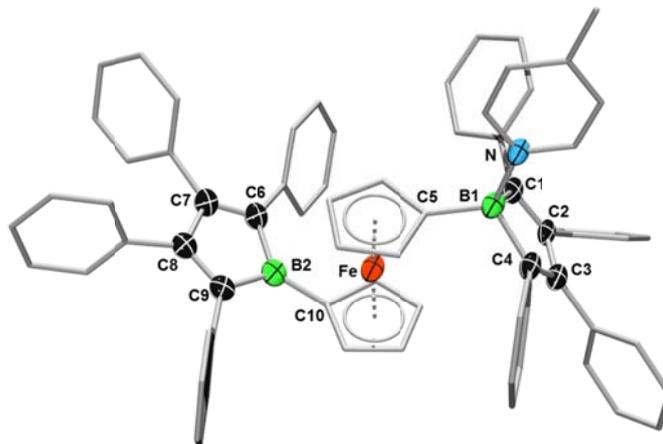
**Abbildung 52.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) ( $c = 2.1 \cdot 10^{-4}$  mol/L) sowie von Addukten mit einem Äquivalent 4-Picolin **88** ( $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und zwei Äquivalenten 4-Picolin **89** ( $c = 2.6 \cdot 10^{-4}$  mol/L) in DCM.

**Tabelle 10.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**), [1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**88**) und [1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**89**)

<b>78</b>	<b>88</b>	<b>89</b>
$\lambda_{\max} = 444,$ $\varepsilon = 6901$	$\lambda_{\max} = 500,$ $\varepsilon = 2817$	$\lambda_{\max} = 344,$ $\varepsilon = 15101$
$\lambda_{\max} = 331,$ $\varepsilon = 17956$	$\lambda_{\max} = 331,$ $\varepsilon = 15602$	$\lambda_{\max} = 259,$ $\varepsilon = 46492$
$\lambda_{\max} = 260$	$\lambda_{\max} = 261$	

## II. Ergebnisse und Diskussion

Sowohl von Verbindung **88** als auch von **89** konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten.



**Abbildung 53.** Molekülstruktur von

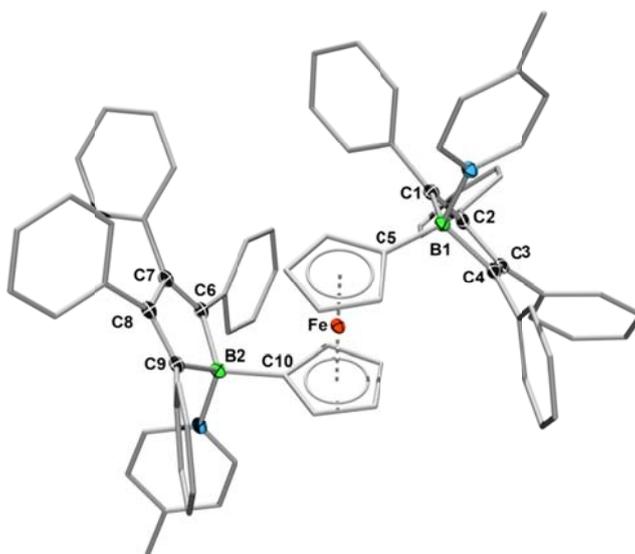
[1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)ferrocen] (**88**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Ferrocenyleinheiten nicht gezeigt. In einer Wiederholungseinheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

B1–N	1.626(5)/1.640(4),	B1–C1	1.618(5)/1.633(5),	B1–C4	1.633(5)/1.625(5),								
B1–C5	1.617(5)/1.603(5),	C1–C2	1.356(5)/1.349(5),	C2–C3	1.495(5)/1.500(5),	C3–C4	1.359(5)/1.357(5),						
B2–C6	1.596(5)/1.591(5),	B1–C4	1.604(5)/1.596(5),	B1–C5	1.499(5)/1.519(5),	C1–C2	1.344(5)/1.347(5),	C2–C3	1.521(5)/1.514(5),	C3–C4	1.351(5)/1.357(5);	C1–B1–C4	100.3(3)/100.4(3),
N1–B1–C1	110.0(3)/108.3(3),	N1–B1–C4	108.6(3)/108.9(3),	N1–B1–C5	107.0(3)/107.3(3),	C5–B1–X <sub>B</sub> (β)	130.9/132.1,	X <sub>Cp</sub> –C5–B1 (α*)	178.2/174.9,	C6–B2–C9	102.9(3)/103.2(3),		
C6–B2–C10	128.7(4)/129.0(3),	C9–B2–C10	128.4(4)/127.6(3),	C5–B1–X <sub>B</sub> (β)	179.8/173.6,	X <sub>Cp</sub> –C5–B1 (α*)	155.5/154.0 (X <sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X <sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -Ringes).						

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte **88** als rote Plättchen erhalten werden. Das Addukt kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Innerhalb der Wiederholungseinheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Die deutliche Verstärkung der Wechselwirkung zwischen dem Bor-Zentrum des freien Borols und dem Eisen konnte auch in der Festkörperstruktur von **88** nachgewiesen werden. Der charakteristische Winkel  $\alpha^*$  beträgt in **88** 24.5° für das unkoordinierte Borol und ist somit mit dem in **25** erhalten Wert von  $\alpha^* = 29.4^\circ$  vergleichbar. Erwartungsgemäß wird für die koordinierte Borol-Einheit ein sehr kleiner Winkel  $\alpha^*$  von 0.2° gefunden. Des Weiteren konnten große Unterschiede in den B–C-Bindungsabständen beobachtet werden. In der freien

## II. Ergebnisse und Diskussion

Borol-Einheit sind diese Bindungen deutlich kürzer, was auf die höhere Lewis-Acidität dieser Borol-Einheit zurückgeführt werden kann. Wie die Abbildung 56 zeigt, wird die Torsion zwischen den Borol-Einheiten in **88** im Vergleich zu **89** reduziert. Die Winkel  $\phi$  zwischen den Borol-Einheiten und den Zentren der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringe betragen nur noch 152.3/153.3°. Auch die Torsion zwischen den Cp-Ringen wurde von 17° in **78** auf 8° in **88** reduziert. Es kann angenommen werden, dass kaum noch Kommunikation zwischen den beiden Borol-Einheiten stattfindet, nachdem ein Äquivalent Base koordiniert wurde.

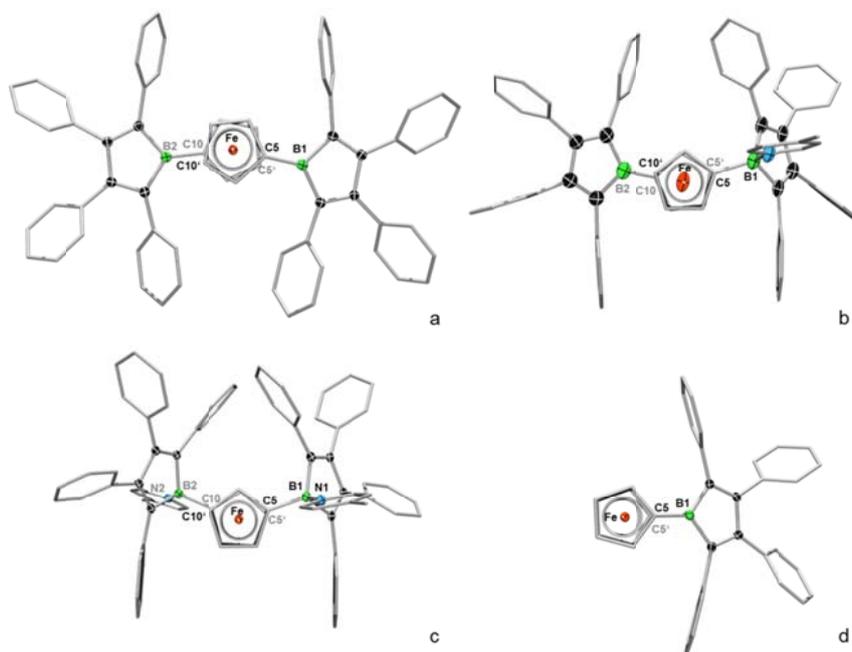


**Abbildung 54.** Molekülstruktur von [1,1'-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}ferrocen] (**89**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Ferrocenyleinheiten nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.639(4), B1–C1 1.623(4), B1–C4 1.630(4), B1–C5 1.599(4), C1–C2 1.353(4), C2–C3 1.500(4), C3–C4 1.368(4), B2–N2 1.633(4), B2–C6 1.629(4), B2–C9 1.637(4), B2–C10 1.605(4), C6–C7 1.344(4), C7–C8 1.506(4), C8–C9 1.355(4); C1–B1–C4 99.9(2), N1–B1–C1 108.1(2), N1–B1–C4 109.7(2), N1–B1–C5 108.7(2), C6–B2–C9 99.9(2), N2–B2–C6 108.7(2), N2–B2–C9 110.5(2), N2–B2–C10 108.6(2), X<sub>Cp1</sub>–C5–B1 177.4, X<sub>Cp2</sub>–C10–B2 177.9, C5–B1–X<sub>B1</sub> 129.4, C10–B2–X<sub>B2</sub> 128.2 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).

Die Verbindung **89** kristallisierte als orangefarbene Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die strukturellen Merkmale wie die Bindungslängen innerhalb der Butadien-Einheiten sowie die B–N-Abstände sind mit denen von **83** und **84** vergleichbar. Außerdem wird nun im Vergleich zu **88** eine Abwinkelung beider Borol-Einheiten zum

## II. Ergebnisse und Diskussion

Eisen hin beobachtet. Die Abwesenheit von Bor-Eisen-Wechselwirkungen wird von den kleinen „dip“-Winkeln reflektiert ( $\alpha^* = 2.6^\circ$ ). Im Unterschied zu **78**, bei dem eine Torsion der beiden Borol-Gruppen zueinander von (B1–C5–C10–B2)  $\phi = 160.9^\circ$  gefunden wurde, beträgt die Verdrillung in **89** nur  $128.3^\circ$  (Abbildung 55). Außerdem wurde festgestellt, dass die beiden  $C_5H_4$ -Ringe der Ferrocenyl-Einheit nahezu exakt ekliptisch zueinander stehen, was ebenfalls im Kontrast zu **78** steht. Durch die Abwesenheit von Eisen-Bor-Wechselwirkungen kann das Molekül die sterisch und elektronisch günstigste Konformation eingehen. Auch die Addukte von **25** sowie das Borol selbst zeigen diese.

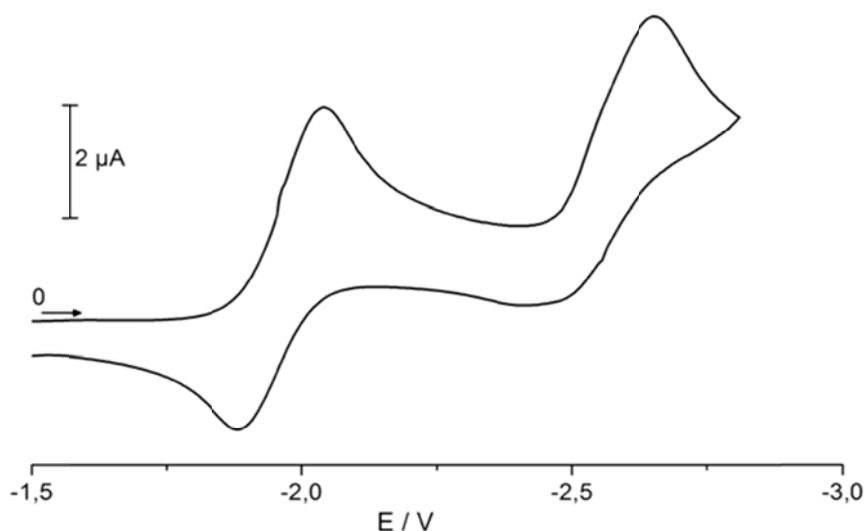


**Abbildung 55.** Molekülstruktur von a) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] (**78**),  
b) [1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)]ferrocen] (**88**)  
c) [1,1'-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]ferrocen] (**89**) und  
d) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**).

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 4.3. Elektrochemische und chemische Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]

#### a. Kaliumgraphit

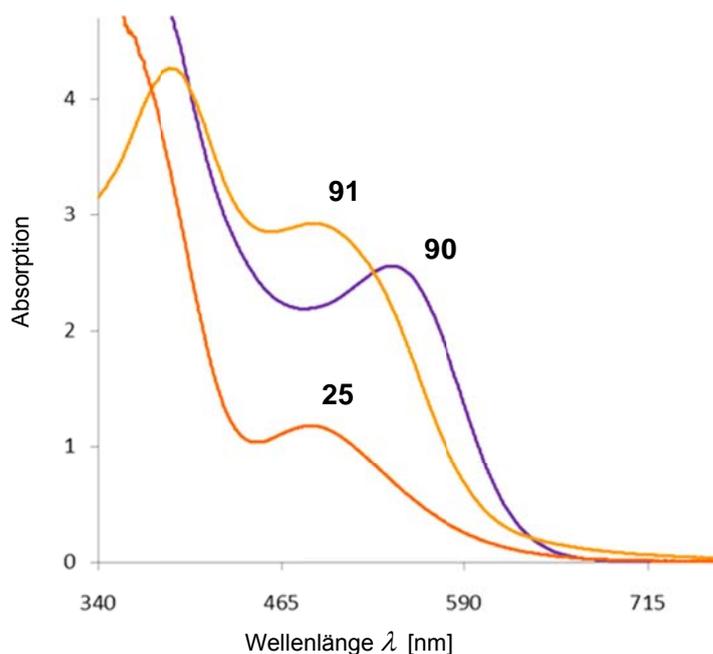


**Abbildung 56.** Cyclovoltammogramm von **25** bei RT in THF. Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , Pt/[*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]/Ag, Potential gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als interner Standard. Beide Reduktionsprozesse zeigen das gleiche Verhalten bei einem zweiten CV-Zyklus; nur ein Zyklus ist dargestellt. Zusätzlich konnte ein Oxidationsprozess geringer Intensität bei ca.  $-1,3 \text{ V}$  im Potentialrücklauf beobachtet werden, möglicherweise als Resultat der Bildung von Zersetzungsprodukten.

Betrachtet man das Cyclovoltammogramm der chemischen Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) in THF (Abbildung 56), kann man zwei klar voneinander getrennte Reduktionswellen erkennen. Das erste Elektron wird bei einer Spannung von  $E^{0}_{1/2} = -1,96 \text{ V}$  reversibel auf den Borol-Ring übertragen, wodurch sich ein persistentes Radikal bildet. Dieser erste Reduktionsprozess erfolgt hierbei verglichen mit Triarylboranen ( $E^{0}_{1/2} = -2,7 \text{ V}$ )<sup>[150]</sup> in einem deutlich positiveren Potentialbereich, was auf den deutlich größeren Elektronenmangel des Borzentrums aufgrund des antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronen-Systems zurückzuführen ist. Des Weiteren wurden auch verwandte Systeme

## II. Ergebnisse und Diskussion

wie 9-(2,4,6-Tris-*tert*-butylphenyl)borafluoren ( $E_{1/2}^0 = -2.2 \text{ V}$ )<sup>[151]</sup> bei negativeren Potentialen reduziert. Dies zeigt den Unterschied in der Stärke der Antiaromatizität auf, welche bei **25** deutlicher stärker ausgeprägt ist. Das Radikal **90** konnte weder isoliert noch strukturell charakterisiert werden. Es war jedoch möglich, einige spektroskopische Daten zu erhalten, z. B. durch die Umsetzung von **25** mit einem Äquivalent Kalium-Graphit. Dabei zeigte sich ein sofortiger Farbumschlag der orangefarbenen THF Lösung nach violett.



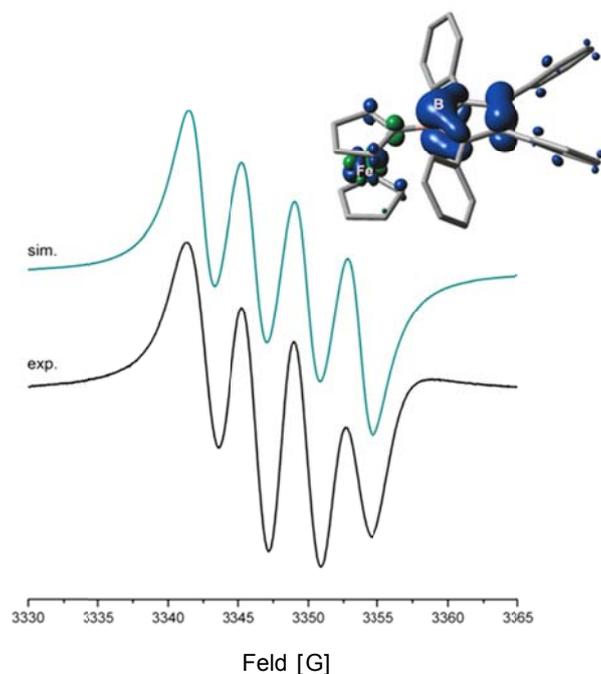
**Abbildung 57.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) (orangefarben) ( $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) sowie von dessen Monoanion **90** (violett) ( $c = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) und Dianion **91** (gelb) ( $c = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) in THF.

**Tabelle 11.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**), Monokalium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen (**90**) und Dikalium[{ $\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylboroly)}( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] (**91**).

<b>25</b>	<b>90</b>	<b>91</b>
$\lambda_{\text{max}} = 484,$	$\lambda_{\text{max}} = 541,$	$\lambda_{\text{max}} = 489,$
$\varepsilon = 1185$	$\varepsilon = 2558$	$\varepsilon = 9746$
		$\lambda_{\text{max}} = 388,$
		$\varepsilon = 14218$

## II. Ergebnisse und Diskussion

Das UV-Vis-Spektrum von **90** zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 541$  nm, welches im Vergleich zu **25** in THF um 57 nm bathochrom verschoben und somit im Bereich freier Borole wie **15** ( $\lambda_{\max} = 562$  nm (in DCM)) vorliegt (Abbildung 57). Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass in **90** keine Eisen-Bor-Wechselwirkung mehr vorliegt.



**Abbildung 58.** Experimentelles (exp.) ESR-Spektrum von **90** in THF bei 200 K und simuliertes (sim.) ESR-Spektrum von **90**. Einschub: Berechnete Spindichteverteilung (IsoWert = 0.004) der optimierten Struktur von **90**.

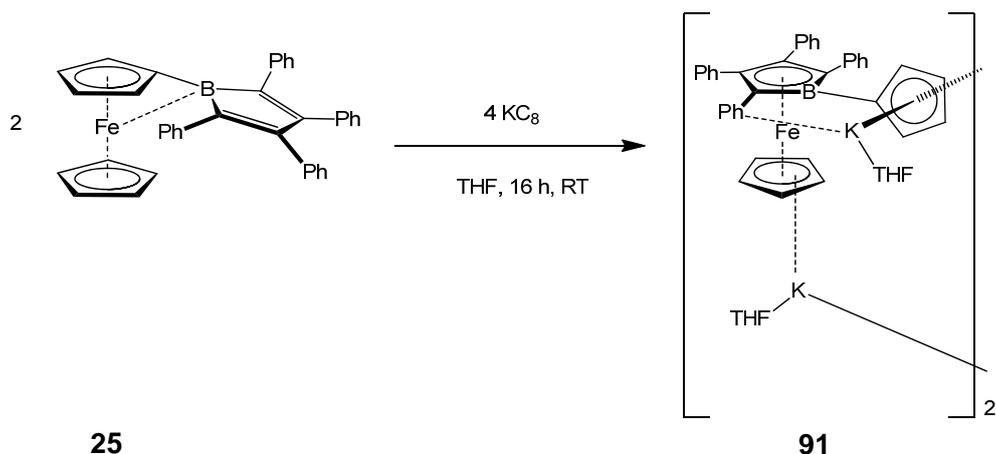
Es gelang zudem, **90** anhand von ESR-Messungen zu identifizieren. Hierzu wurde eine Lösung von **25** in THF bei 200 K in einem verschließbaren ESR-Röhrchen, an dessen oberen Ende sich ein Kalium-Spiegel befand, kurz mit diesem in Kontakt gebracht. Direkt im Anschluss wurde die ESR-Messung durchgeführt. Es zeigte sich ein Signal bestehend aus vier Linien (Abbildung 59). Dies ist ein Hinweis auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Bor-Atom, da der  $^{11}\text{B}$ -Kern einen Kernspin von  $\frac{3}{2}$  besitzt, was im ESR-Spektrum ein Signal mit vier Linien liefert. Mittels Simulation wurde die Kopplungskonstante auf  $A(^{11}\text{B}) = 3.73$  G bestimmt. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der für 9-Arylboraflourenradikalanionen (3.1–4.5 G) gefunden wurde.<sup>[151]</sup> Deutliche größere Werte wurden für Triarylboran-Anionen wie  $[\text{Ph}_3\text{B}]^{\bullet-}$  (7.84 G) oder  $[\text{Mes}_3\text{B}]^{\bullet-}$  (10.32 G)

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

gefunden.<sup>[151-153]</sup> Dies ist vermutlich auf eine größere Delokalisation des ungepaarten Elektrons innerhalb des Borol-Rings zurückzuführen, da kleinere Werte von  $A$  auch eine kleinere Wechselwirkung mit dem Bor-Atom bedeuten. Außerdem kann von der relativ kleinen Kopplungskonstante darauf geschlossen werden, dass die Elektronendichte mit einem  $2p$ -Orbital des Boratoms assoziiert wird und zudem eine planare Geometrie wahrscheinlicher ist, als eine pyramidale.<sup>[154]</sup> Weitere Belege für die Abwesenheit einer signifikanten Eisen-Bor-Wechselwirkung konnten anhand von dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen an **90** auf dem B3LYP-(6-31g\* für C, B und H; Stuttgart ECP für Fe) und BP865/def2-TZVP-Niveau erhalten werden. Aus den Strukturparametern der optimierten Struktur von **90** geht hervor, dass die Abwinkelung der Borol-Einheit zum Eisen nahezu  $0^\circ$  beträgt. Der erhaltene Eisen-Bor-Abstand für das Radikal **90** (3.334 Å) ist deutlich länger als der Wert, der bei der röntgenkristallographischen Untersuchung von **25** (2.664 Å) erhalten wurde. Außerdem befindet sich das Bor-Atom in einer trigonal-planaren Umgebung. Die Berechnung der Spindichte zeigt eine hauptsächliche Lokalisierung des ungepaarten Elektrons innerhalb des Borol-Ringes (Abbildung 58 Einschub). Die *Mulliken*-Spindichte am Borzentrum und am Butadien-Rückgrat wurde übereinstimmend mit den ESR-spektroskopischen-Daten auf 0.39 bzw. 0.45 bestimmt. Wie das Cyclovoltammogramm von **25** zudem zeigte, wird ein zweites Elektron bei  $E^{0,1/2} = -2.56$  V auf **90** übertragen und das Dianion **91** gebildet. Dieses besitzt  $6\pi$ -Elektronen in der Borol-Einheit und gilt somit nach *Hückel* als Aromat. Interessanterweise ist der zweite Reduktionsprozess im Gegensatz zum Ersten nicht reversibel, sondern wird als irreversibel angesehen. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass die Bildung des Dianions **91** mit erheblichen strukturellen Veränderungen einhergeht.

## II. Ergebnisse und Diskussion



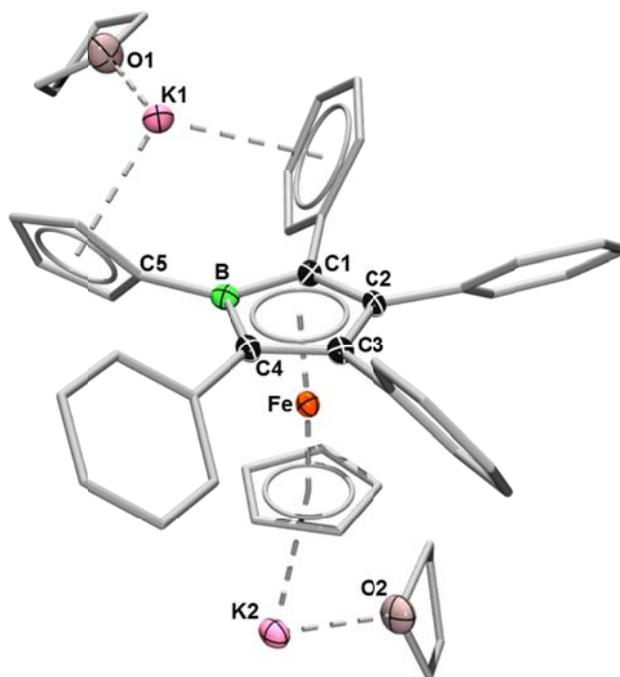
**Gleichung 22.** Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit Kalium-Graphit Überschuss.

Die chemische Reduktion mit überschüssigem Kalium-Graphit lieferte **91** in Ausbeuten von 61% als orangefarbenen kristallinen Feststoff (Gleichung 22). Anhand der  $^{11}\text{B}$  NMR-spektroskopischen Daten, die ein Signal bei  $\delta = 11.7$  ppm für **91** lieferten, konnte verdeutlicht werden, dass ein Umlagerungsprozess stattfindet, da die Resonanz im Unterschied zu anderen Borol-Dianionen wie dem Dianion von Pentaphenylborol ( $\delta = 26$  ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben ist.<sup>[125]</sup> Das Signal befand sich in einem Bereich, der für Übergangsmetall koordinierte Borol-Dianionen gefunden wurde, die eingehend von *G. E. Herberich* untersucht wurden. So erhält man für den Metall-Komplex  $[\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]$  (**24**) ein  $^{11}\text{B}$  Signal bei  $\delta = 13.8$  ppm.<sup>[113,123]</sup> Es konnte also angenommen werden, dass nach der Übertragung des zweiten Elektrons auf **25** eine Umlagerung stattfindet, bei der das Borol-Dianion an das Metallzentrum  $\eta^5$ -artig koordiniert wird. Ein deutlicher Unterschied zu anderen Dianionen des Borols ist auch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zu sehen. So findet eine signifikante Verschiebung der Protonen-Signale des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringes von  $\delta = 4.20$  und  $4.75$  ppm (in  $\text{D}_8$ -THF) nach  $\delta = 5.77$ – $5.78$  und  $6.34$ – $6.35$  ppm statt. Dieser wird, wie später gezeigt werden kann, bei nicht umgelagerten Dianionen nicht beobachtet. Von **91** gelang es, rote Einkristalle zu erhalten, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Dieser letzte Beweis bestätigte die Annahme der zuvor beschriebenen ungewöhnlichen reduktionsinduzierten Migration der Borol-Einheit auf das

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

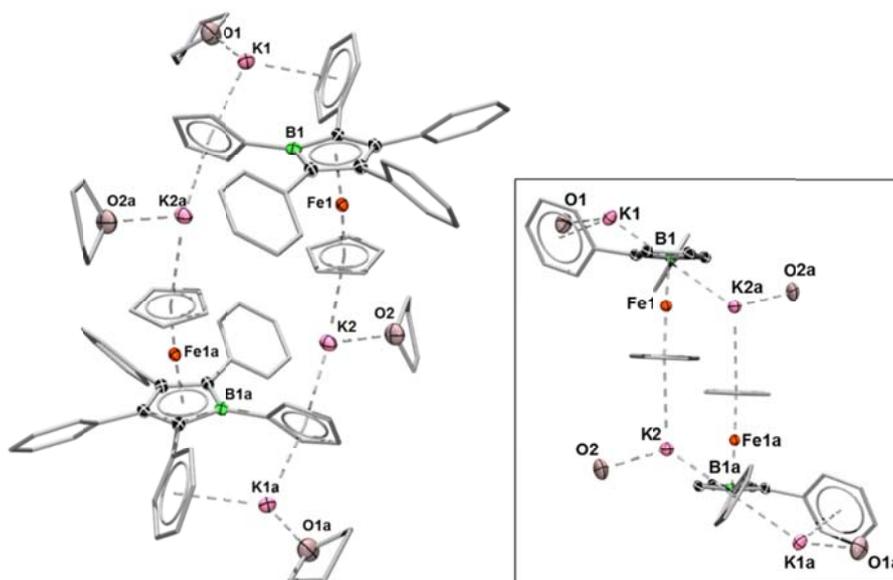
Metallfragment (Abbildung 60). Die Verbindung **91** kristallisierte in der Form eines Kalium-verbrückten Dimeres in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .



**Abbildung 59.** Molekülstruktur von

Dikalium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolyl})\}\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl}\text{eisen}]$  (**91**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. Gezeigt wird nur eine Hälfte des Dimers von **91**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.553(4), B–C4 1.537(4), B–C5 1.581(4), C1–C2 1.448(3), C2–C3 1.440(3), C3–C4 1.455(3); C1–B–C4 102.1(2), C1–B–C5 127.4(2), C4–B–C5 130.5.

## II. Ergebnisse und Diskussion



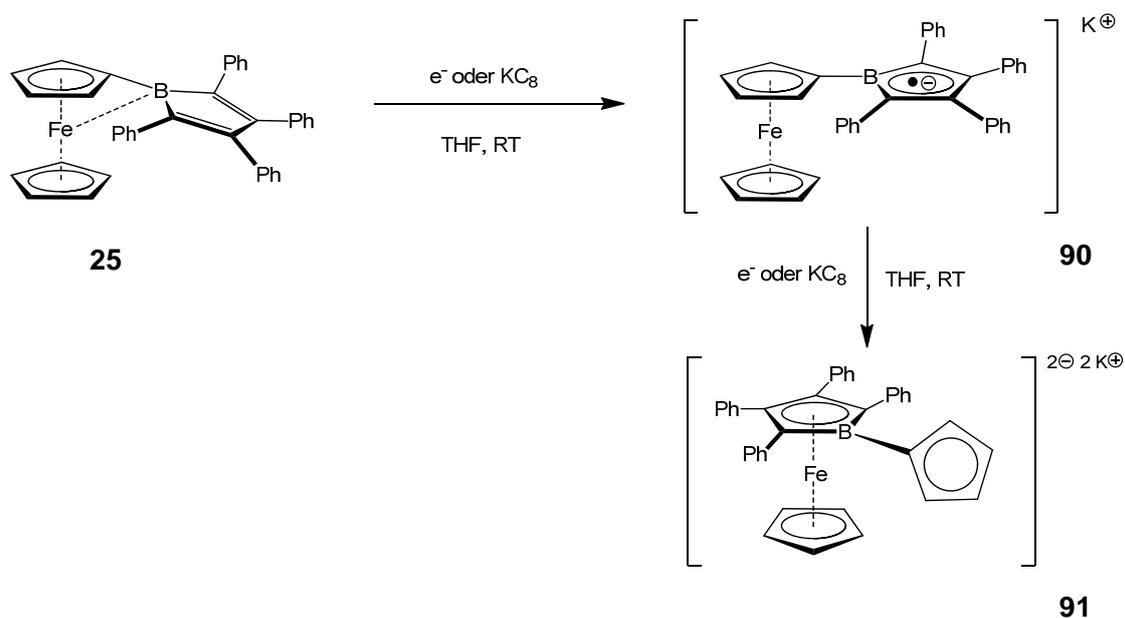
**Abbildung 60.** Molekülstruktur des

Dikalium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolyl})\}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)eisen}\text{-Dimeres (91)}$ ].

Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Kasten: Seitliche Ansicht ohne freie Phenyl-Ringe und Tetrahydrofuran-Kohlenstoffe. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $X_B\text{-Fe}$  1.663,  $\text{Fe-X}_{C_5H_5}$  1.648,  $X_{C_5H_5}\text{-K2}$  3.025,  $\text{K2-X}_{Cp}$  2.750,  $X_{Cp}\text{-K1}$  2.744,  $\text{K1-X}_{C_6H_5}$  2.971;  $X_B\text{-Fe-X}_{Cp}$  175.9,  $\text{Fe-X}_{Cp}\text{-K2}$  168.1,  $X_{Cp}\text{-K2-X}_{C_5H_5}$  124.0,  $\text{K2-X}_{C_5H_5}\text{-K1}$  170.7,  $X_{C_5H_5}\text{-K1-X}_{C_6H_5}$  113.0, ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes,  $X_{C_5H_5}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_5$ -Ringes,  $X_{C_6H_5}$  = Mittelpunkt des  $C_6H_5$ -Ringes).

Dabei wird ein Kalium-Ion K1 von einem Phenylring und dem  $C_5H_4$ -Ring koordiniert. Das zweite Kalium-Ion K2 befindet sich unterhalb des  $C_5H_5$ -Ringes und wird außerdem von dem  $C_5H_4$ -Ring des Nachbarmoleküls koordiniert (Abbildung 60). Auffällig ist, dass die Abstände zwischen den Kalium-Ionen und dem  $C_5H_4$ -Ring im Vergleich zu dem Abstand zwischen K2 ( $X_{C_5H_5}\text{-K2}$  3.025 Å) und dem  $C_5H_5$ -Ring signifikant verkürzt sind ( $\text{K2-X}_{Cp}$  2.750 Å,  $X_{Cp}\text{-K1}$  2.744 Å). Des Weiteren wird jedes Kalium-Atom von einem THF-Molekül koordiniert. Der Borol-Ring liegt in der erwarteten  $\eta^5$ -Koordination am [CpFe]-Fragment vor.

## II. Ergebnisse und Diskussion

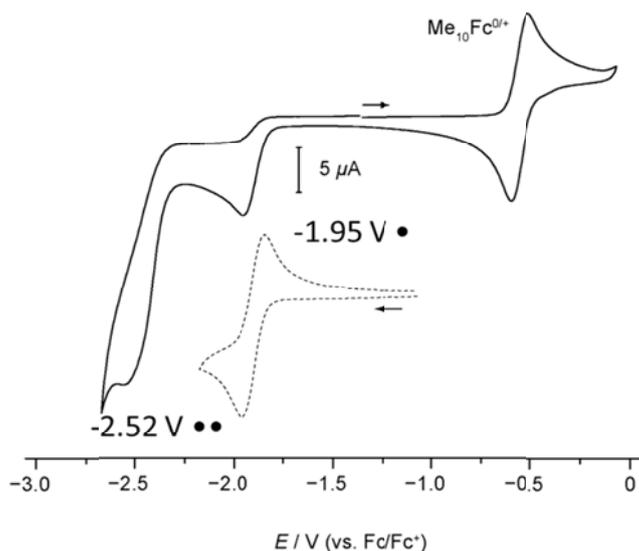


**Gleichung 23.** Stufenweise elektronische bzw. chemische Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**).

Es konnte darüber hinaus anhand von weiteren DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die Umlagerung zu **91** erst nach der Übertragung des zweiten Elektrons stattfindet, was die Irreversibilität der zweiten Reduktionswelle bereits zeigte. Der nichtkoordinierte C<sub>4</sub>B-Ring d.h. [CpFe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)]<sup>•-</sup> (**90**) ist um 41.6 kJ·mol<sup>-1</sup> energetisch günstiger als die isomere Form [CpFe( $\eta^5$ -BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>•-</sup> (**90'**) eines  $\eta^5$ -koordinierten Borol-Monoanions. Aufgrund dessen konnte angenommen werden, dass bei der Reduktion von **90** anfänglich eine Spezies der Form [CpFe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup> gebildet wird, die im Anschluss zu **91** umlagert (Gleichung 23).

## II. Ergebnisse und Diskussion

Um im späteren Verlauf dieser Arbeit bessere Vergleiche anstellen zu können, wurde ein CV-Spektrum von **25** auch in DCM aufgenommen. Dieses lieferte ähnliche Potentiale ( $E^{0}_{1/2} = -1.95 \text{ V}$ ,  $-2.52 \text{ V}$ ) wie sie in THF gefunden wurden ( $E^{0}_{1/2} = -1.96 \text{ V}$ ,  $-2.56 \text{ V}$ ). Außerdem wurde auch hier das erste Reduktionsereignis als reversibel und das zweite als irreversibel gefunden (Abbildung 62).

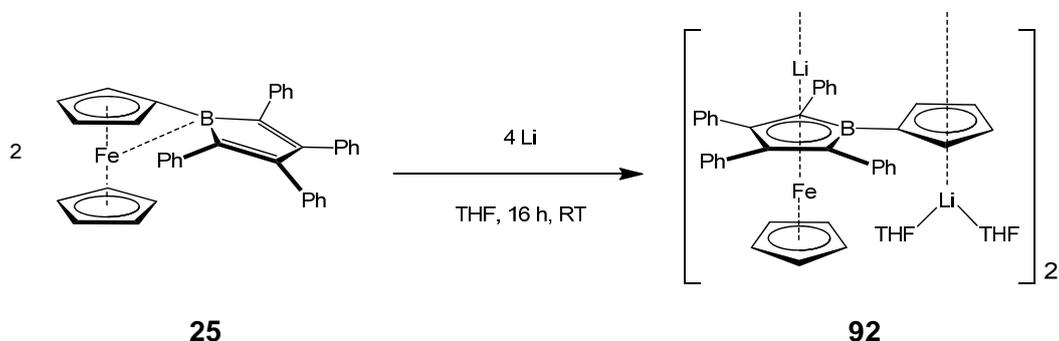


**Abbildung 61.** Cyclovoltammogramm von **25** in DCM/0.1 mol/L  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  mit Scan Raten von  $800 \text{ mVs}^{-1}$  und  $10 \text{ Vs}^{-1}$  (gepunktete Linie). Die Potentiale wurden gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  als internem Standard kalibriert.

Nach diesen ersten Untersuchungen zur Reduktion von **25** sollte nun durch die Wahl geeigneter anderer Reduktionsmittel und unterschiedlicher Reaktionsverhältnisse ein genauerer Einblick in den Prozess der Umlagerung und Dimerisierung von Borol-Dianionen gewonnen werden. Hierzu wurden kleinere Kationen wie Lithium und Natrium verwendet. Natrium konnte außerdem in verschiedenen Stöchiometrien eingesetzt werden. Auch die Reduktion mit dem zweiwertigen Magnesium wurde untersucht.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### b. Lithium-Sand

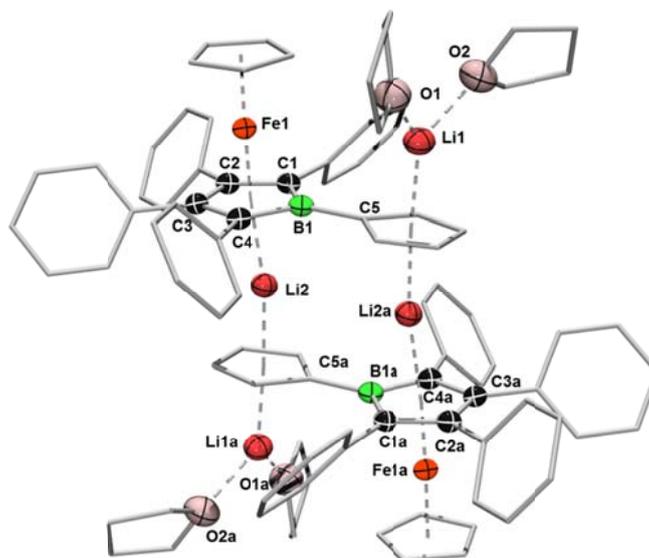


**Gleichung 34.** Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit Lithium-Überschuss.

Die Reduktion von **25** mit Lithium erfolgte über die Suspension von **25** und einem Überschuss an fein dispergiertem Lithium (Lithium-Sand) in THF. Dabei konnte ein langsamer Farbumschlag von rot nach violett und anschließend wieder nach rot beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass erst das Monoanion gebildet wird, welches nach einiger Zeit zum Dianion weiterreagierte. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die heterogenen Reduktionsbedingungen zu erklären. Das Lithium-Dianion konnte nach Aufarbeitung als gelber Feststoff isoliert werden. Dieser zeigte eine extreme Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Außerdem wurde Zersetzung der Verbindung im Hochvakuum beobachtet, was wahrscheinlich auf die Entfernung der stabilisierenden Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen ist. Daher war es nicht möglich, eine genaue Ausbeute oder eine Elementaranalyse zu erhalten. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **92** enthielt ein Signal bei  $\delta = 6.8$  ppm. Dieses ist im Vergleich zu **91** deutlich zu abgeschirmt. Es kann angenommen werden, dass diese Verschiebung durch die geringere Größe des Lithium-Kations ( $r = 76$  pm) im Vergleich zum Kalium-Kation ( $r = 138$  pm) verursacht wird. Dennoch konnte, analog zu **91**, von einer Migration des Borol-Dianions zum Eisenzentrum ausgegangen werden, da wie bereits beschrieben auch hier im Vergleich zu klassischen Borol-Dianionen eine deutliche Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals vorliegt. Außerdem wurde die charakteristische Tieffeldverschiebung der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von  $\delta = 4.20$  und  $4.75$  ppm (in  $\text{D}_8$ -THF) nach  $\delta = 5.81$  und  $6.14$  ppm beobachtet. Von Verbindung **92** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels

## II. Ergebnisse und Diskussion

bei Raumtemperatur gelbe Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung **92** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei sich in jeder Wiederholungseinheit neben zwei unabhängigen Molekülen von **92** noch vier THF Moleküle befanden.



**Abbildung 62.** Molekülstruktur des

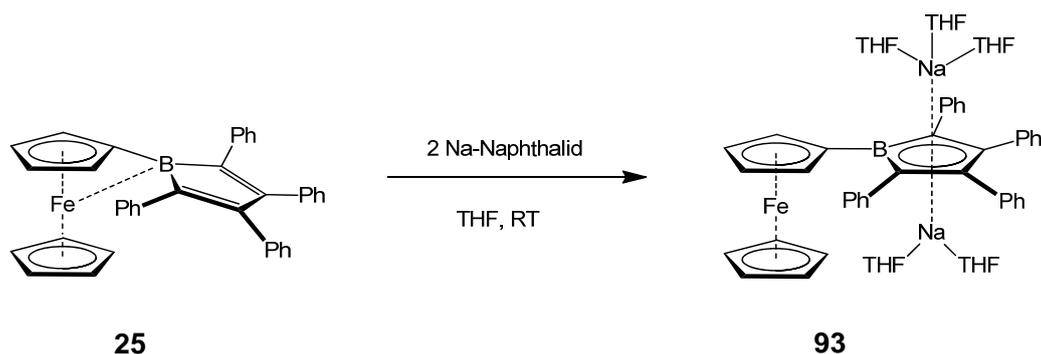
Dilithium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolyl})\}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}\}$ -Dimers (**92**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheiten nicht gezeigt. Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der Wiederholungseinheit. Symmetrie-verwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.563(5)/1.552(5), B1–C4 1.551(5)/1.565(5), B1–C5 1.581(5)/1.578(5), C1–C2 1.464(5)/1.457(5), C2–C3 1.445(5)/1.448(5), C3–C4 1.459(5)/1.464(5), Li1–X<sub>Cp</sub> 1.985/2.003, Li2–X<sub>Cp</sub> 1.909/1.920, Li2–X<sub>B</sub> 2.086/2.055; Li1–X<sub>Cp</sub>–Li2a 177.2/176.0, X<sub>B</sub>–Li2–X<sub>Cp</sub> 171.0/170.4. (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes)

Die Festkörperstruktur zeigt, dass die erwartete Umlagerung des Borol-Dianions in der Tat stattgefunden hat. Wie im Fall des Kalium-Dianions konnte auch bei **92** eine Dimerisierung der Dianionen im Festkörper beobachtet werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die Kationen in **92** direkt über den Borol-Dianionen und den C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ring angeordnet sind und diese jeweils miteinander verbrücken (Abbildung 62). Im Fall von **91** wurde dies nicht beobachtet. Hier waren jeweils die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringe über Kalium-Kationen verbrückt. Der bestehende Unterschied kann auf die bereits erwähnte unterschiedliche Größe der Kationen zurückgeführt werden. Das deutlich kleinere Lithium-Kation kann das

## II. Ergebnisse und Diskussion

Borol-Dianion koordinieren, was im Fall von Kalium wahrscheinlich durch sterische Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen verhindert wird. Dies konnte vor allen an den kürzeren Li-X-Abständen (Li-X<sub>B</sub> 2.055/2.086 Å, Li-X<sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></sub> 1.985/2.003, 1.909/1.920 Å) im Vergleich zu den K-X-Abständen (K1-X<sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></sub> 2.744 Å, K2-X<sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub></sub> 2.750 Å, K2-X<sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub></sub> 3.025 Å) verdeutlicht werden. Des Weiteren wurden deutliche Unterschiede bei den Torsionen der Borol-Dianion-Ebenen gegen die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ebene im Vergleich von **92** und **91** gefunden. Betrug die Torsionswinkel bei **91** ca. 60°, wurden die beiden Ringe in **92** fast planar zueinander gefunden. Die Torsion beträgt hier nur ca. 5 bzw. 7°. Alle anderen strukturellen Merkmale von **92** sind mit denen von **91** oder anderen bereits diskutierten Borol-Dianionen vergleichbar.

### c. Natrium-Naphthalid

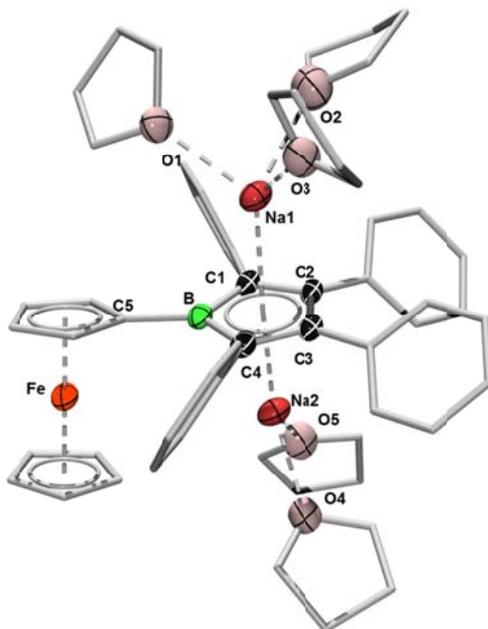


**Gleichung 35.** Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit zwei Äquivalenten Natrium-Naphthalid.

Wird **25** mit zwei Äquivalenten Natrium-Naphthalid Lösung umgesetzt, erhielt man im <sup>11</sup>B NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 20$  ppm, welches im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dianionen von **25** signifikant entschirmt vorlag. Da die Resonanz sich im selben Bereich befindet wie die Dianionen von Arylborolen, konnte angenommen werden, dass keine Migration des Dianions stattgefunden hat. Einen weiteren Hinweis darauf lieferten die <sup>1</sup>H NMR-Signale der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen, welche im Vergleich zu den Signalen der vorherigen Dianionen bei deutlich höherem Feld ( $\delta = 3.83, 4.20$  ppm) gefunden wurden.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Von Dianion **93** konnten nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur tiefrote Einkristalle für eine röntgendiffraktometrische Analyse gewonnen werden. Diese bestätigte die vorgeschlagene Geometrie der Verbindung. Das Natrium-Dianion **93** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei neben **93** noch ein freies THF-Molekül in der Wiederholungseinheit gefunden wurde.

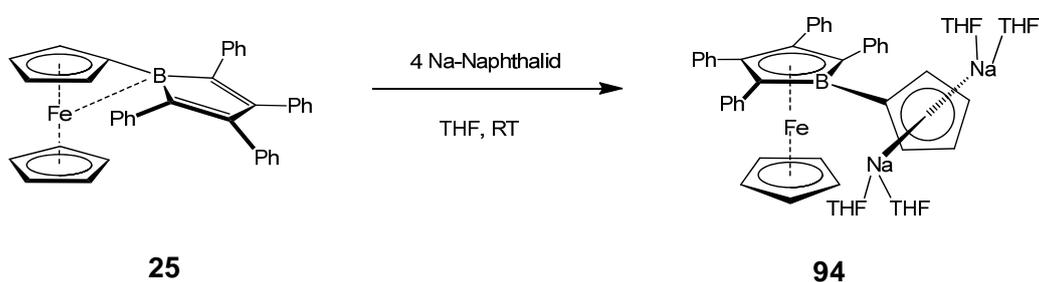


**Abbildung 63.** Molekülstruktur des Dinatrium[2,3,4,5-tetraphenylborolylylferrocen] (**93**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.531(4), B1–C4 1.526(5), B1–C5 1.584(4), C1–C2 1.455(4), C2–C3 1.438(4), C3–C4 1.450(4), Na1– $X_B$  2.460, Na2– $X_B$  2.348 ; Na1– $X_B$ –Na2 173.5. ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes)

In der Festkörperstruktur von **93** befinden sich die beiden Natrium-Kationen ober- und unterhalb der Ebene, die von den Borol-Dianionen definiert wird. Die Abstände der Kationen zu der Ringmitte des Borol-Dianions liegen mit 2.460 und 2.348 Å zwischen den Abständen, die für **91** und **92** gefunden wurden. Dies kann nicht nur auf die unterschiedliche Geometrie, sondern auch auf die unterschiedliche Größe der Kationen zurückgeführt werden, da auch die Größe des Natrium-Kations ( $r = 102$  pm) zwischen denen von Kalium und Lithium liegt. Des Weiteren zeigte die Molekülstruktur von **93** eine

## II. Ergebnisse und Diskussion

relativ kleine Torsion der Borol-Dianion-Ebene zur Ebene, die durch den C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ring definiert wird (12°). Dies kann vor allem auf sterische Wechselwirkungen zurückgeführt werden, da sich bei einer größeren Verdrillung die Cp-Fe-Einheit und die Phenyl-Reste der Borol-Einheit räumlich sehr nahe kommen würden. Ebenfalls wird, wahrscheinlich aus sterischen Gründen das Natrium-Kation, welches sich unterhalb der Borol-Dianion-Ebene und somit näher an der Cp-Fe-Einheit befindet, im Gegensatz zu dem oberhalb der Ebene nur von zwei THF Molekülen koordiniert.

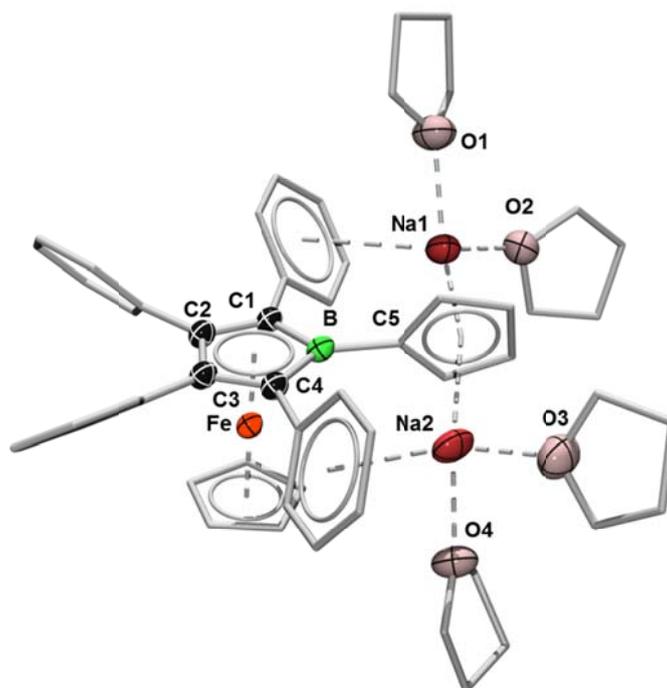


**Gleichung 36.** Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit Natrium Naphthalid Überschuss.

Ein anderes Bild bietet sich, wenn **25** mit vier Äquivalenten Natrium-Naphthalid umgesetzt wird. Für Verbindung **94** konnte im <sup>11</sup>B NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 10$  ppm beobachtet werden. Außerdem wurden die C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Protonen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bei  $\delta = 5.88\text{--}5.89$  und  $6.36\text{--}6.37$  ppm also im Kontrast zu **93** deutlich tieffeldverschoben, gefunden. Dies sind die charakteristischen Hinweise für eine Migration des Borol-Dianions. Dabei waren keine Unterschiede in der Farbigkeit der Verbindung im Vergleich zu **93** zu erkennen. Beide Dianionen liegen sowohl in Lösung als auch im Feststoff tief rot vor. Auch von **94** konnten bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten und die Festkörperstruktur bestimmt werden, wobei **94** in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  kristallisierte. In der Wiederholungseinheit befand sich ein zusätzliches freies THF-Molekül.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 64.** Molekülstruktur des Dinatrium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol})\}\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl}\text{eisen}\}$ ] (**94**) mit thermischen Ellipsoiden bei 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.540(4), B–C4 1.535(4), B–C5 1.571(4), C1–C2 1.443(4), C2–C3 1.458(4), C3–C4 1.447(4) Na1–X<sub>Cp</sub> 2.403 Na–X<sub>Cp</sub> 2.475; C1–B–C4 102.3(2), C1–B–C5 129.1(2), C4–B–C5 128.6(2), Na1–X<sub>Cp</sub>–Na2 164.9, C5–B–X<sub>B</sub> 177.8, X<sub>Cp</sub>–C5–B 177.8 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).

In der Molekülstruktur von **94** bestätigte sich die bereits vermutete Umlagerung des Dianions. Die strukturellen Parameter unterschieden sich deutlich von **93**. Am auffälligsten ist hierbei die Torsion der C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ebene gegen die Borol-Dianion-Ebene. Mit einem Winkel von 73.0° ist diese um ca. 60° größer als im Fall von **93**. Der kleinere sterische Anspruch des Cp-Rings im Vergleich zum Borol-Ring ist für diesen Unterscheid verantwortlich, da dieser sich aus der Borol-Ebene herausdrehen kann, ohne ungünstige Wechselwirkungen mit anderen Gruppen zu verursachen. Es sollte ebenfalls darauf hingewiesen werden, dass in **94** eine ungewöhnliche Koordination der Natrium-Kationen vorliegt. Diese sind beide ober- und unterhalb des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ring angeordnet. Außer der Koordination von lediglich zwei THF-Molekülen konnte auch eine Wechselwirkung zwischen den Natrium-Kationen und den zum Bor-Atom *ortho*-ständigen Phenylresten festgestellt werden. Die Art der

## II. Ergebnisse und Diskussion

Koordination der Natrium-Kationen in **94** erscheint ungewöhnlich, da der  $C_5H_4$ -Ring nur eine negative Ladung tragen sollte. Es lagerten sich aber zwei positive Kationen an, die keine weiteren Wechselwirkungen mit anderen Molekülen zeigen. So werden im Gegensatz zu den Lithium- und Kalium-Dianionen keine Dimere gebildet. Auch die Koordination des Natrium-Kations zum Borol-Dianion findet nicht statt, obwohl die Größe des Natriumions dies nicht verhindern sollte, da eine derartige Koordination in **93** bereits beobachtet wurde.

### d. Magnesium oder Magnesium-Anthracen (*Bogdanović-Magnesium*)

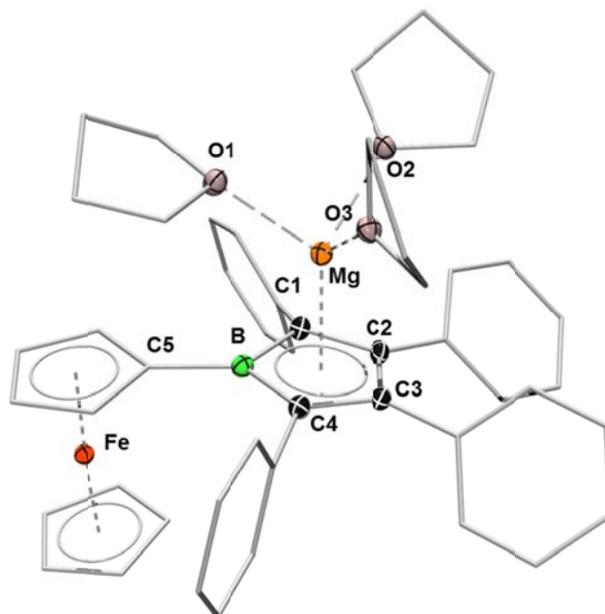


**Gleichung 37.** Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit elementarem Magnesium oder Magnesium-Anthracen (Bogdanović-Magnesium) im Überschuss.

Die Reduktion von **25** mit dem zweiwertigen Magnesium wurde entweder mit einem Überschuss an Magnesiumspänen oder mit Magnesium-Anthracen (Bogdanović-Magnesium) durchgeführt. In beiden Fällen wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Das  $^{11}B$  NMR-Signal des Magnesium Dianions **95** wurde bei  $\delta = 23$  ppm detektiert, was auf ein klassisches, nicht umgelagertes Borol-Dianion schließen lässt. Im Gegensatz zu den Natrium- und Kalium-Dianionen wurde **95** als orangefarbener Feststoff isoliert. Bei der Aufarbeitung konnten orangefarbene, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die zur Aufklärung der Festkörperstruktur geeignet waren. Das Magnesium-Dianion **95** kristallisierte analog zu **93** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei in der Wiederholungseinheit zusätzlich zwei freie THF-Moleküle gefunden wurden.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 65.** Molekülstruktur von Magnesium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen (**95**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.538(3), B–C4 1.536(3), B–C5 1.576(3), C1–C2 1.455(3), C2–C3 1.430(3), C3–C4 1.453(3) Mg–X<sub>B</sub> 2.068; C1–B–C4 103.6(2), C1–B–C5 129.0(2), C4–B–C5 127.4(2), B–X<sub>B</sub>–Mg 59.8. (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).

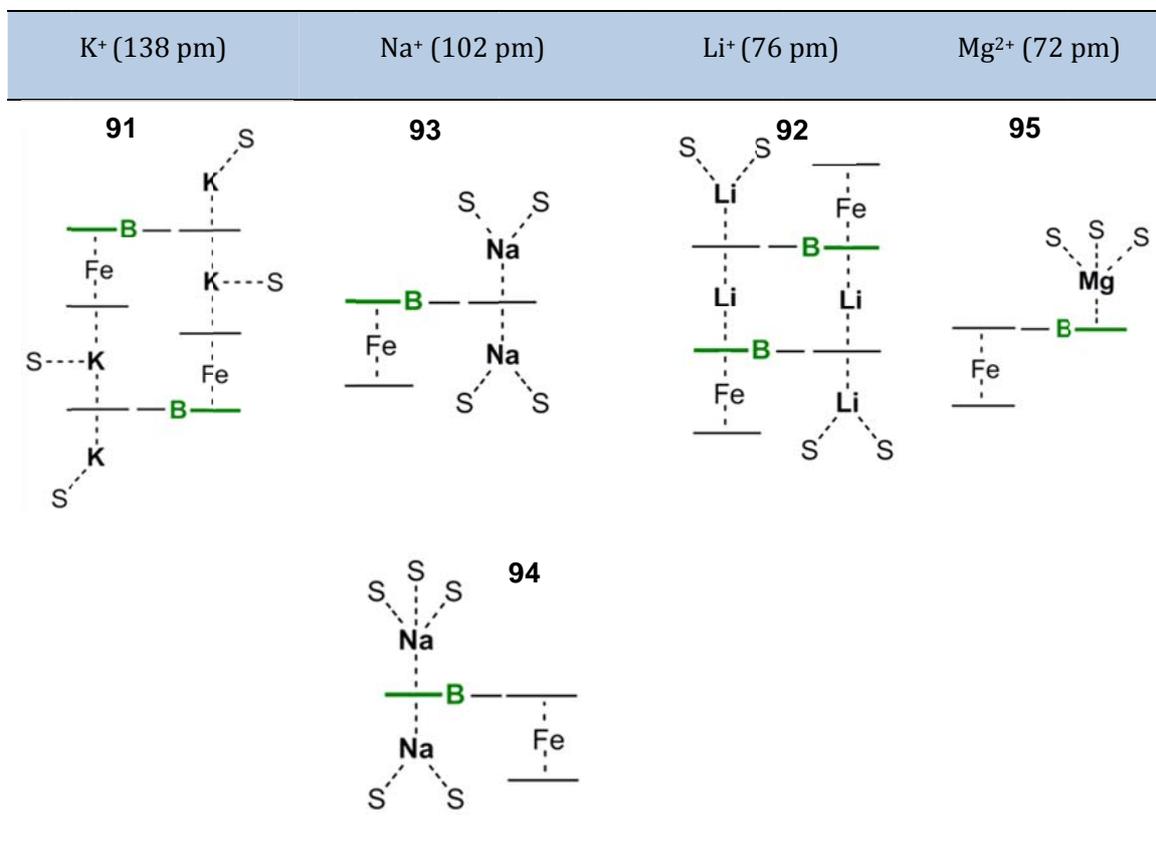
Die Molekülstruktur von **95** ist weitestgehend mit der von **93** vergleichbar. Da das Magnesium-Kation zweifach positiv geladen ist, wird nur eines oberhalb der Borol-Dianion-Ebene koordiniert. Es kann vermutet werden, dass diese Eigenschaft des Magnesiums eine Migration des Borol-Dianions verhindert, da auch ein Überschuss an Reduktionsmittel keine Umlagerung bedingt. Die Variationsmöglichkeiten der Koordination nach einer Migration des Borol-Dianions sind für das Magnesium-Kation wesentlich weniger variabel als für die einfach positiven Kationen.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Reduktion von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit verschiedenen Hauptgruppenmetallen (Tabelle 12) zu einer Reihe von strukturell unterschiedlichen Dianionen führte. Bei der Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel wurde in den Fällen von einwertigen Metallen eine Migration des Borol-Dianions zum Eisen-Zentrum beobachtet. Bei stöchiometrischen

## II. Ergebnisse und Diskussion

Bedingungen oder zweiwertigen Kationen kann keine Umlagerung beobachtet werden. Je nach Größe der Kationen wurden Unterschiede in den Festkörperstrukturen festgestellt, wobei sowohl Dimere als auch Monomere gefunden wurden. Kleine Kationen wie  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  sind in der Lage, an das Borol-Dianion zu koordinieren, wohingegen das größere Kalium wahrscheinlich durch die Phenylreste des Borol-Rückgrates an der Koordination zum Dianion gehindert wird.

**Tabelle 12.** Schematische Darstellung der [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]-Dianionen **91**, **92**, **93**, **94** und **95** mit verschiedenen Hauptgruppenmetallen, Ionenradien in Klammern, S: THF.

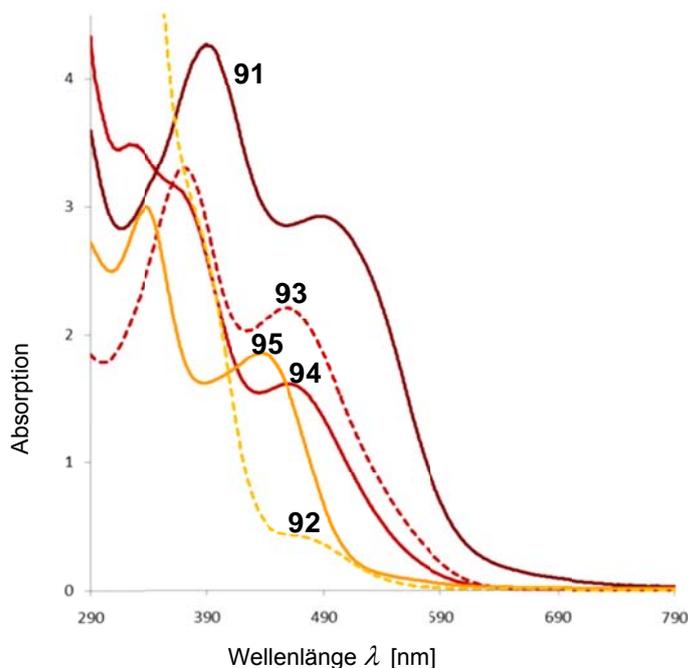


Durch Aufnahme der UV-Vis-Spektren der fünf Borol-Dianionen konnten außerdem ein Einfluss der Kationgröße auf das Absorptionsverhalten beobachtet werden (Abbildung 66 und Tabelle 13). Hierbei wurde das erste Absorptionsmaximum des Dianions **91** mit Kalium als Gegenion bei  $\lambda_{\text{max}} = 489 \text{ nm}$  gefunden. Mit den kleineren Natrium-Kationen wurden für

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

**93** und **94** Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 459$  und  $458$  nm gefunden. Es scheint also kein Einfluss auf das Absorptionsverhalten vorzuliegen, wenn eine Umlagerung des Borol-Dianions stattfindet. Diese drei Verbindungen haben eine charakteristische, tiefrote Färbung. Eine weitere hypsochrome Verschiebung der Absorption erfolgt bei dem noch einmal deutlich kleineren Magnesium-Kation. Diese Verbindung ist im Vergleich zu den erstgenannten orangefarben. Das erste Absorptionsmaximum von **92**, welches das ebenfalls kleine Lithium als Gegenion enthält, überlappt stark mit einer zweiten Absorptionsbande und erscheint nur als breite Schulter. Eine genaue Bestimmung des Maximums ist daher nicht möglich. Aufgrund der besonderen Empfindlichkeit der Verbindungen war es in den meisten Fällen nicht möglich, einen Extinktionskoeffizienten für die Absorptionen zu bestimmen.



**Abbildung 66.** UV-Vis-Spektren von Dikalium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylboroly})\}\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl}\text{eisen}\}$ ] (**91**), Dinatrium[2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**93**), Dinatrium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylboroly})\}\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl}\text{eisen}\}$ ] (**94**), Dilithium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylboroly})\}\{\eta^5\text{-cyclopentadienyl}\text{eisen}\}$ ] (**92**) und Magnesium[2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**95**) in THF.

## II. Ergebnisse und Diskussion

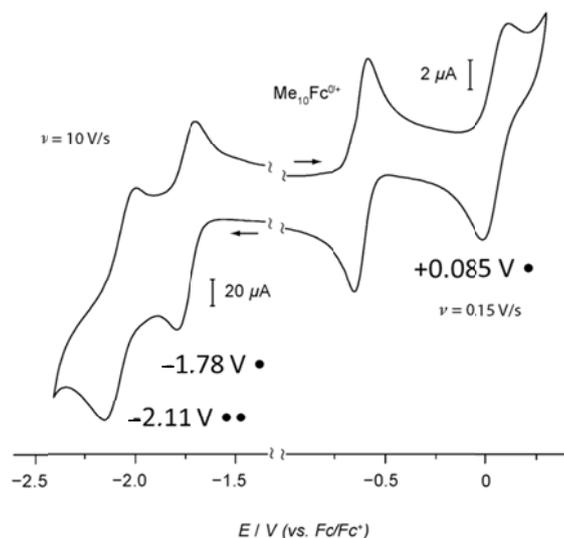
---

**Tabelle 13.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] von Dikalium[ $\{\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolylyl) $\}(\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] (**91**), Dinatrium[2,3,4,5-tetraphenylborolylylferrocen] (**93**), Dinatrium[ $\{\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolylyl) $\}(\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] (**94**), Dilithium[ $\{\eta^5$ -(1-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolylyl) $\}(\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] (**92**) und Magnesium[2,3,4,5-tetraphenylborolylylferrocen] (**95**) in THF.

<b>91</b>	<b>93</b>	<b>94</b>	<b>92</b>	<b>95</b>
$\lambda_{\max} = 489$	$\lambda_{\max} = 459$	$\lambda_{\max} = 458$	$\lambda = 455$	$\lambda_{\max} = 436$
$\lambda_{\max} = 388$	$\lambda_{\max} = 370$	$\lambda = 353$		$\lambda_{\max} = 337$
		$\lambda_{\max} = 323$		

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 4.4. Elektrochemische und chemische Reduktion von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] mit Lithium-Naphthalid, Natrium-Naphthalid oder Kalium-Graphit

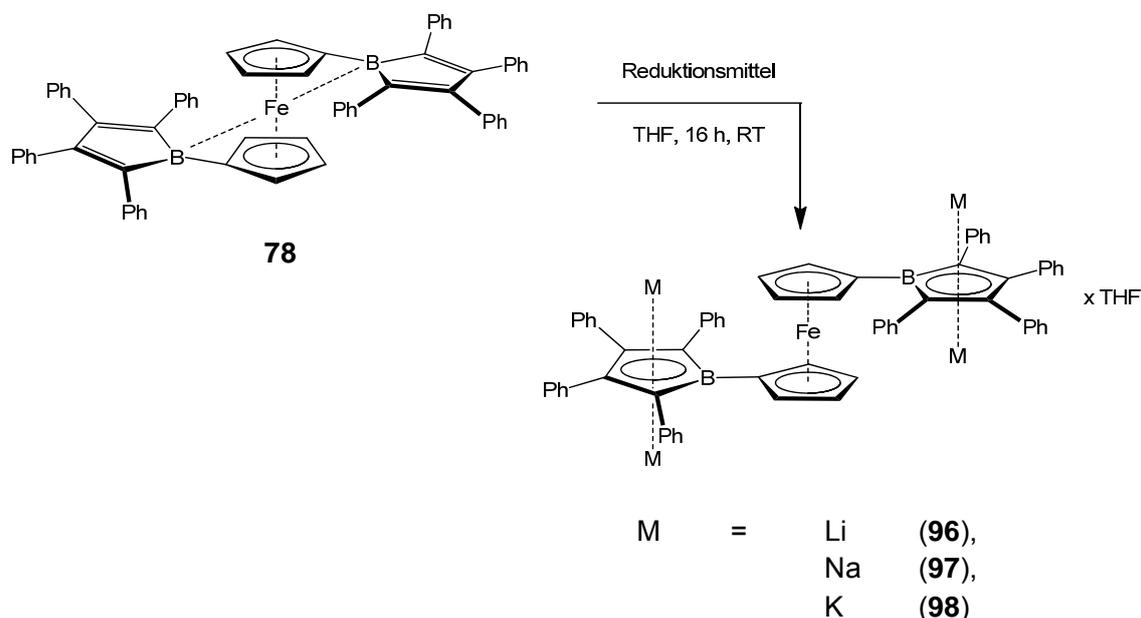


**Abbildung 67.** Cyclovoltammogramm von **78** in DCM/0.1 mol/L  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAR}^f]$  mit  $10 \text{ Vs}^{-1}$  (Reduktion) und  $150 \text{ mVs}^{-1}$  (Oxidation) Scan-Raten. Die Potentiale wurden gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  als internen Standard kalibriert.

Anhand der elektrochemischen Reduktion von **78** sollten Vergleiche zur Reduktionschemie von **25** gezogen werden. Hierzu wurde ein Cyclovoltammogramm von **78** in DCM aufgenommen. Es konnten zwei Reduktionswellen bei  $E_{1/2}^0 = -1.78 \text{ V}$  und  $E_{1/2}^0 = -2.11 \text{ V}$  beobachtet werden. Beide Reduktionen wurden bei extrem hohen Vorschubgeschwindigkeiten von bis zu  $10 \text{ V/s}$  als reversibel bestimmt. Die erste Reduktionswelle wird im Vergleich zu **25** bei einem positiveren Potential gefunden. Dies verdeutlicht die bereits beschriebene geringere Elektronendichte an den Bor-Zentren von **78**, was durch die Anwesenheit von zwei Borol-Einheiten bedingt wird. Auffallend ist, dass der zweite Reduktionsprozess von **78** relativ zu der ersten Welle bei einem naheliegenden Potential gefunden wurde. Dies steht im starken Kontrast zu **25**, bei dem zwischen den beiden Reduktionen  $570 \text{ mV}$  lagen. In **78** beträgt diese Differenz nur  $330 \text{ mV}$ . Es konnte daher angenommen werden, dass die Reduktion von **78** zum Monoradikal-Mono-Anion und

## II. Ergebnisse und Diskussion

zum Diradikal-Dianion beobachtet wird. Weitere Reduktionen können aufgrund des Reduktionspotentials des Lösungsmittels nicht detektiert werden. Im oxidativen Bereich wird eine reversible Welle bei  $E^{0}_{1/2} = +850$  mV beobachtet, die höchstwahrscheinlich das  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  Paar widerspiegelt. Diese Welle wurde mit einer deutlich langsameren Vorschubgeschwindigkeit von 150 mV/s gemessen, da sie nur bei diesen Scan-Raten als reversibel vorgefunden wurde.



**Gleichung 38.** Reduktion von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen] (**78**) mit Lithium-Naphthalid, Natrium-Naphthalid oder Kalium-Graphit Überschuss.

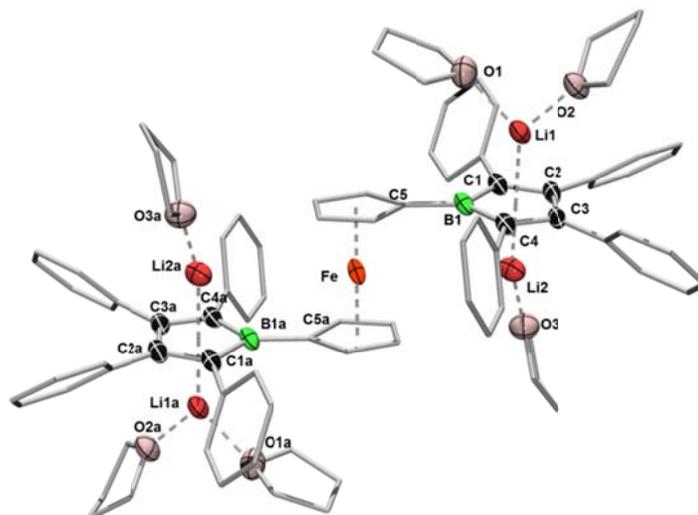
Analog zu den Reduktionen von **25** wurde auch die chemische Umsetzung von **78** zu den entsprechenden Tetraanionen untersucht, vor allem im Hinblick auf mögliche Umlagerungen. Dazu wurde das Bisborol **78** mit einer Lithium-Naphthalid-Lösung, einer Natrium-Naphthalid-Lösung oder Kalium-Graphit umgesetzt. Bei der Reduktion mit Lithium wurde dieses im leichten Überschuss von 4.2 Äquivalenten eingesetzt, wohingegen mit Natrium stöchiometrisch gearbeitet wurde. Im Gegensatz dazu erfolgte der Einsatz von Kaliumgraphit im doppelten Überschuss. Bei keiner der Umsetzungen konnten die typischen Charakteristika für eine Migration beobachtet werden. So wurden die

## II. Ergebnisse und Diskussion

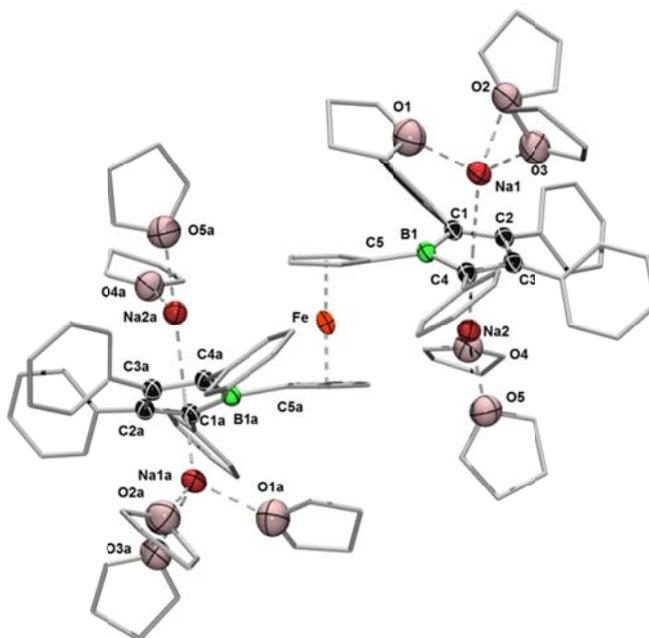
---

$^{11}\text{B}$  NMR-Resonanzen der Tetraanionen im Bereich für nicht von Übergangsmetallen komplexierten Borol-Dianionen gefunden (**96**:  $\delta = 20$  ppm; **97**:  $\delta = 21$  ppm; **98**:  $\delta = 23$  ppm). Alle drei Verbindungen erwiesen sich als äußerst empfindlich gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Hochvakuum, was für alle bereits beschriebenen Borol-Dianionen festgestellt werden konnte. Von den Verbindungen **96** und **97** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur jeweils rote Einkristalle erhalten werden. Die, bei den durchgeführten röntgendiffraktometrischen Experimenten, erhaltenen Daten für das Natrium-Tetraanion **97** waren von zu geringer Qualität, so dass eine genauere Analyse der Festkörperstruktur nicht vorgenommen werden kann. Die erhaltene Molekülstruktur konnte jedoch als Konstitutionsbeweis gelten und zeigt, dass es sich bei dem Tetraanion tatsächlich um ein „klassisches“ Borol-Polyanion handelt. Im Gegensatz dazu konnten die für **96** erhaltenen Daten für eine detailliertere Analyse der Festkörperstruktur verwendet werden. Das Tetraanion kristallisierte in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Wiederholungseinheit befand sich ein halbes Molekül, da **96** ein Inversionszentrum besitzt. Außerdem wurden vier zusätzliche THF-Moleküle gefunden. Auch bei **96** handelte es sich um ein nicht umgelagertes Tetraanion. Die Borol-Dianionen werden jeweils von zwei Lithium-Kationen koordiniert, die über- und unterhalb der Dianion-Ebenen angeordnet sind. Die Kationen werden von einem oder zwei THF-Molekülen koordiniert, was auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Das Lithium-Ion, welches sich in der Nähe zu der Ferrocen-Einheit befindet, wird nur von einem THF koordiniert, wohingegen das andere mehr Raum hat und daher zwei THF-Moleküle koordinieren kann. Die Borol-Dianion-Ebenen weisen kleine Torsionswinkel bezogen auf die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ebenen auf ( $8^\circ$ ). Dies wurde schon bei den anderen nicht umgelagerten Ferrocenylborol-Dianionen **93** und **95** beobachtet. Die Abstände zwischen den Lithium-Ion und den Zentren der Borol-Ringe sind erwartungsgemäß kurz ( $\text{Li1-X}_{\text{B1}}$  1.931 Å,  $\text{Li2-X}_{\text{B1}}$  1.780 Å), was auf die relativ kleinen Lithium-Kationen zurückgeführt werden kann. Die Abstände, die hier gefunden wurden, sind jedoch noch einmal kürzer als bei Verbindung **92** ( $\text{Li-X}_{\text{B}}$  2.055/2.086 Å,  $\text{Li-X}_{\text{C}_5\text{H}_4}$  1.985/2.003, 1.909/1.920 Å). Im Gegensatz zu **78** und den bereits diskutierten korrespondierenden Addukten, ist in **96** das Eisenatom ein Inversionszentrum, so dass zwischen den Borol-Dianionen-Einheiten ein Winkel  $\phi$  von genau  $180^\circ$  entsteht. Daher werden die beiden  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringe in einer gestaffelten Konformation gefunden.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 68.** Molekülstruktur von Tetralithium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**96**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt. Symmetrieverwandte Atompositionen sind mit a gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.544(5), B–C4 1.538(5), B–C5 1.570(5), C1–C2 1.457(5), C2–C3 1.435(5), C3–C4 1.443(3) Li1–X<sub>B</sub> 1.931, Li2–X<sub>B</sub> 1.780; Li1–X<sub>B</sub>–Li2 178.3 (X<sub>B</sub> = Mittelpunkt des Borol-Ringes, X<sub>Cp</sub> = Mittelpunkt des C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Ringes).

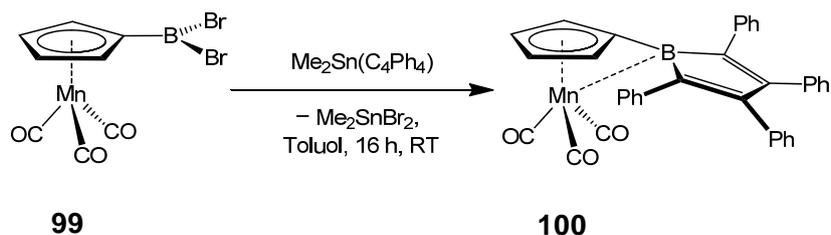


**Abbildung 69.** Molekülstruktur von Tetranatrium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**97**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen, Tetrahydrofuranmoleküle und der Ferrocenyleinheit nicht gezeigt.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 5. Borolycymantrene

#### 5.1. Synthese und Eigenschaften

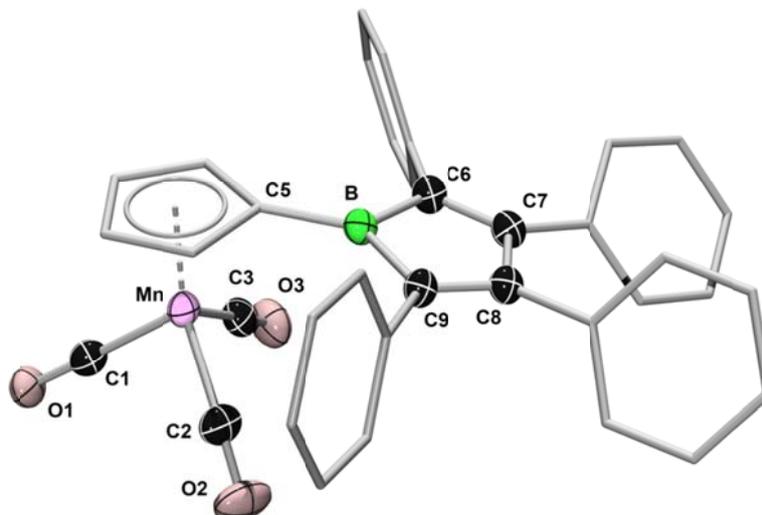


**Gleichung 39.** Darstellung von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**).

Die Darstellung von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) gelingt ebenfalls über einen Zinn-Bor-Austausch. Bei Zugabe des Stannols **14** zu dem Boran **99** in Toluol konnte eine sofortige Farbänderung der Reaktionslösung von hellgelb nach dunkel orange beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur entfernt. Um das entstandene  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  teilweise zu entfernen wurde bei RT eine Sublimation für 3 h bei  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar durchgeführt. Nach Umkristallisation des braunen Rückstandes aus Toluol konnte **100** analysenrein als orangefarbener Feststoff erhalten werden. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal von **100** wurde bei  $\delta = 58$  ppm als typische breite Resonanz detektiert. Im Vergleich zum Boran **99** bedeutet das eine Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = 8.8$  ppm. Im Vergleich zu der Tieffeldverschiebung zwischen **76** ( $\delta = 46$  ppm) und [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) ( $\delta = 47$  ppm) fällt diese deutlich größer aus, was auf die kleinere Wechselwirkung zwischen Borol-System und Metall-Fragment zurückzuführen ist. Dies begründet sich durch die drei stark elektronenziehenden CO-Substituenten am Mangan und die sterisch anspruchsvollere Situation, die in der Molekülstruktur von **100** beobachtet wurde. Hierzu wurden orangefarbene Nadeln von **100** röntgenkristallographisch untersucht.

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

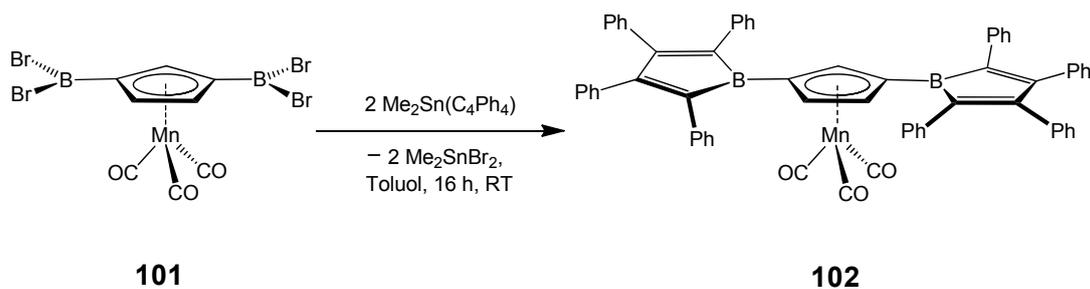


**Abbildung 70.** Molekülstruktur von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide Phenylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–C1 1.583(3), B–C4 1.583(3), B–C5 1.525(3), C1–C2 1.351(3), C2–C3 1.531(2), C3–C4 1.351(3) Mn–C1 1.795(2), Mn–C2 1.805(2), Mn–C3 1.809(2), C1–O1 1.148(2), C2–O2 1.144(2), C3–O3 1.150(3); C1–B1–C4 104.6(2), C1–B1–C5 129.3(2), C4–B1–C5 126.3(2),  $X_{Cp}$ –C5–B 168.6, C5–B– $X_B$  178.5 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes).

Verbindung **100** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die Festkörperstruktur von **100** zeigte die zu erwartenden Parameter wie eine deutliche Abwinkelung der Borol-Einheit zum Metallzentrum („dip“-Winkel) von  $\alpha^* = 11.4^\circ$ . Diese ist jedoch im Vergleich zu **25** deutlich kleiner, was auf die oben genannten Gründe zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zu der Vorstufe **99** wird sogar ein kleinerer „dip“-Winkel festgestellt, was im Gegensatz dazu bei **25** nicht der Fall war. Hier ist der „dip“-Winkel von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) um  $5.5/10.5^\circ$  größer als bei dem Boran **77**. Dies zeigt deutlich die größere Lewis-Acidität von Borolen im Vergleich zu Boranen. Der kleinere „dip“-Winkel von **100** wird im Wesentlichen durch den sterischen Anspruch der CO-Gruppen bedingt. Die weiteren strukturellen Merkmale von **100** liegen im erwarteten Bereich. So kann man die propellerartige Anordnung der Phenylringe beobachten. Die Doppelbindungen innerhalb der fast planaren Borol-Einheit (Torsionswinkel:  $-2.3(2) - 3.1(2)^\circ$ ) weisen ein hohes Maß an Lokalisation auf. Ein vom Feststoff aufgenommenes IR-Spektrum lieferte zwei für Cymantrenyle typische CO-Schwingungsbanden bei  $\nu = 1932$

## II. Ergebnisse und Diskussion

und 2019 cm<sup>-1</sup>. Im UV-Vis-Spektrum von **100** zeigen sich deutliche Unterschiede zu dem Boran **99**. Dieses zeigt zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 315$  und 340 nm auf. [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetra-phenylborol] (**100**) hingegen hat eine für Borol-Chromophore typische schwache Absorption um  $\lambda = 515$  nm (Abbildung 71). Diese ist im Vergleich zur Absorption in **25** bei  $\lambda_{\max} = 390$  nm deutlich rotverschoben, was ebenfalls auf die geringere Wechselwirkung zwischen Bor und Metallzentrum zurückgeht. Im Gegensatz zu Pentaphenylborol (**15**), das eine Absorption bei  $\lambda_{\max} = 560$  nm aufweist, ist das Signal von **100** aber blauverschoben, da **15** keine Möglichkeit zu einer ähnlichen Wechselwirkung wie **25** oder **100** besitzt. Es wurden außerdem zwei weitere Absorptionsmaxima von **100** bei  $\lambda_{\max} = 397$  und 332 nm beobachtet, die deutlich größere Extinktionen aufwiesen als die energetisch niedrigste Absorption, welche jedoch durch eine starke Überlappung mit einer weiteren Bande nur schlecht aufgelöst als Schulter erscheint.



**Gleichung 40.** Darstellung von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**).

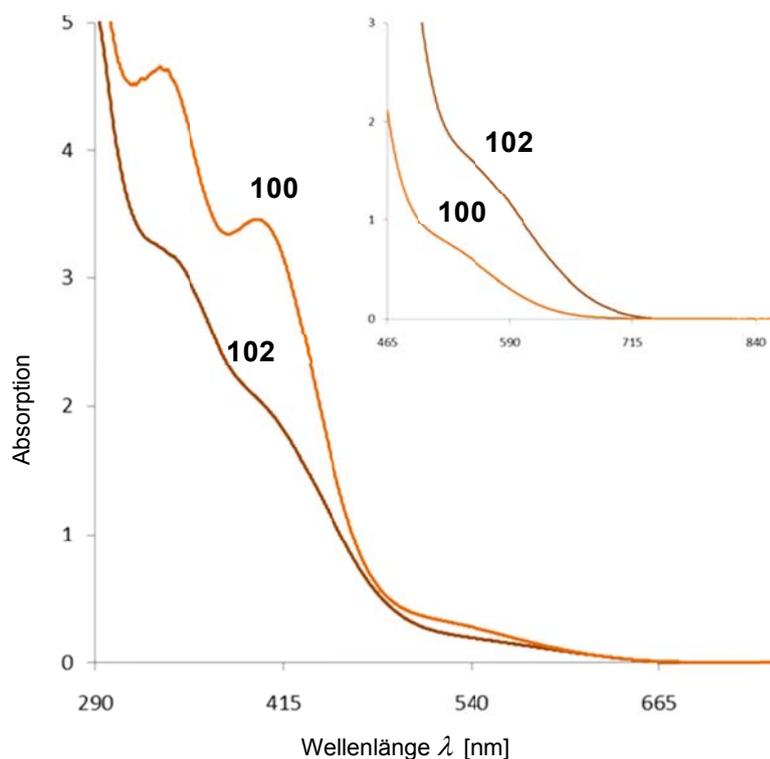
Für die Synthese von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**) sollte das Bisboran **101** dargestellt werden. Bei der in der Literatur bekannten Syntheseroute konnte **102** nicht allein durch die Umsetzung von Cymantren mit Bortribromid erhalten werden. Es wurde immer auch ein Anteil an Cymantrenyldibromboran (**99**) gefunden. Der Anteil an diesem konnte auch durch neuntägige Reaktion von Cymantren in reinem BBr<sub>3</sub> unter Rückfluss nur auf 13% reduziert werden. Mit einer anschließenden Feststoffdestillation bei  $p = 6 \cdot 10^{-3}$  mbar und 132 °C gelang es, **101** von **99** zu trennen. Dieses konnte mit dem Stannol **14** zu **102** umgesetzt werden. [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren](**102**) wird in mäßigen Ausbeuten von 31% als dunkelbrauner, sehr luft- und

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten, der sehr gute Löslichkeitseigenschaften in Toluol und DCM sowie eine mäßige Löslichkeit in Hexan aufweist. Ein  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **102** zeigte ein breites Signal bei  $\delta = 63$  ppm. Dies war im Vergleich zu **100** um  $\Delta\delta = 5$  ppm zu tieferem Feld verschoben. Im Vergleich von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) mit [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) wurde eine ähnlich große Verschiebung von  $\Delta\delta = 7$  ppm gefunden. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **102** zeigte bei  $\delta = 4.55$  und  $5.12$  ppm zwei Signale für die drei Protonen des Cp-Rings der Cymantren-Einheit. Ein Multiplett im Bereich von  $\delta = 6.78$ – $7.07$  ppm wurde für die 40 Phenyl-Protonen gefunden. Im IR-Spektrum des Feststoffes wurden wie im Fall von **100** zwei CO-Schwingungsbanden gefunden ( $\nu = 1944, 2019$   $\text{cm}^{-1}$ ). Das UV-Vis-Spektrum von **102** zeigte genau wie im Fall von **100** drei Absorptionsbanden. Diese sind jedoch bei **102** wesentlich weniger stark aufgelöst und erscheinen nur als Schultern (Abbildung 72). Die erste Absorptionsbande von **102** wurde bei  $\lambda = 545$  nm als breite Schulter gefunden und ist somit um ca. 30 nm rot verschoben im Vergleich zu **100**, was einerseits durch die Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems, aber auch durch die Abnahme der Bor-Metall-Wechselwirkung in **102** verursacht werden kann. Der Extinktionskoeffizient dieser Bande ist in etwa doppelt so groß wie in **100**, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass diese Absorption dem Borol zugeordnet werden kann, da die Extinktion eine additive Eigenschaft ist. Die energetisch nächsthöhere Absorption wird bei  $\lambda = 407$  nm ebenfalls als Schulter gefunden und ist somit im Vergleich zu **100** um ca. 10 nm rotverschoben. Der Extinktionskoeffizient war in diesem Fall jedoch nicht verdoppelt sondern nur ca. 1.4 mal größer, was zu der Annahme führte, dass diese Bande dem Cymantrenylchromophor zugeordnet werden kann, da metallfreie Borole wie **15** keine Absorptionsbande in diesem Bereich zeigen (**15**:  $\lambda_{\text{max}} = 561, 351$  nm). Die energetisch höchste Absorption, die detektiert wurde, ist mit  $\lambda = 338$  nm nur noch um ca. 6 nm rot verschoben im Vergleich zu **100** und konnte aufgrund der Lage und des annähernd verdoppelten Extinktionskoeffizient wieder der Borol-Einheit zugeordnet werden.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 71.** UV-Vis-Spektren von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) (orangefarben) ( $c = 5.4 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**) (braun) ( $c = 2.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L) in DCM. Kasten: Ausschnitte der UV-Vis-Spektren von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) (orangefarben) und [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**) bei Konzentrationen von jeweils  $c = 1.4 \cdot 10^{-3}$  mol/L in DCM.

**Tabelle 14.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) und [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**).

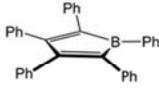
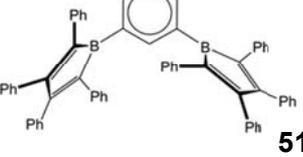
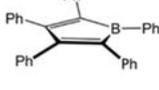
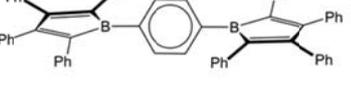
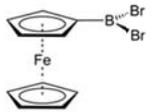
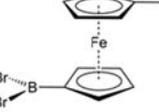
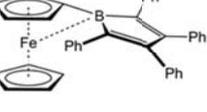
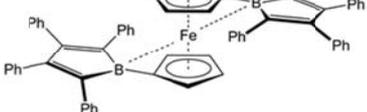
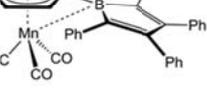
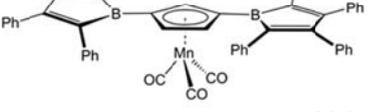
<b>100</b>	$\lambda_{\max} = 515,$	$\lambda_{\max} = 397,$	$\lambda_{\max} = 332,$
	$\varepsilon = 622$	$\varepsilon = 6491$	$\varepsilon = 8509$
<b>102</b>	$\lambda_{\max} = 545,$	$\lambda_{\max} = 407,$	$\lambda_{\max} = 338,$
	$\varepsilon = 1243$	$\varepsilon = 9043$	$\varepsilon = 14814$

Teile dieser Resultate wurden in Zusammenarbeit mit Hauke Kelch im Rahmen einer Bachelorarbeit (2011, Universität-Würzburg) erhalten.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### Exkurs: Inkrement I

**Tabelle 15** Zusammenhang zwischen  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung und UV-Vis-Absorption bei Borol oder Boran-Funktionalisierung von konjugierten Systemen.  $^{11}\text{B}$  NMR Verschiebungen für **76** und **77** Literaturangaben.<sup>[142]</sup>

		$^{11}\text{B}$ NMR [ppm]		$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	
 <b>15</b>	 <b>51</b>	68	68	562	565
		$\Delta = 0$		$\Delta = 3$	
		-			
 <b>15</b>	 <b>47</b>	68	71	562	579
		$\Delta = 3$		$\Delta = 17$	
		$I_f = 5.7 \text{ nm/ppm}$			
 <b>76</b>	 <b>77</b>	46	50	461	483
		$\Delta = 4$		$\Delta = 22$	
		$I_f = 5.5 \text{ nm/ppm}$			
 <b>25</b>	 <b>78</b>	47	56	398	444
		$\Delta = 9$		$\Delta = 46$	
		$I_f = 5.1 \text{ nm/ppm}$			
 <b>100</b>	 <b>102</b>	57	63	517	547
		$\Delta = 6$		$\Delta = 30$	
		$I_f = 5.0 \text{ nm/ppm}$			

Bei genaueren Betrachtung der  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung und der UV-Vis-Absorptionsmaxima von Borolen und Boranen kann man einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Werten erkennen. Wenn ein Grundkörper wie Ferrocen von Borolen substituiert wird, kann man

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

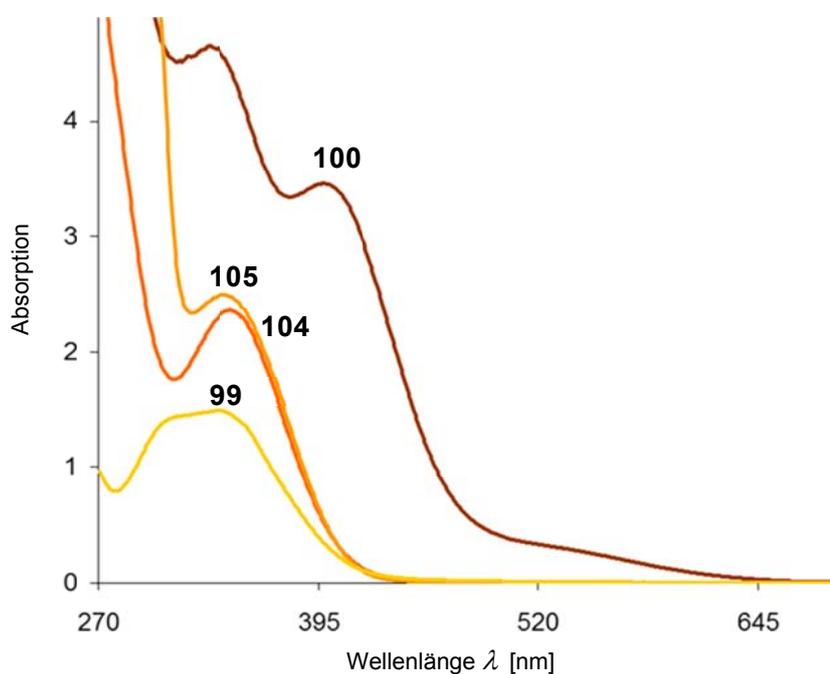
eine Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals feststellen, wenn die Zahl der Akzeptor-Einheiten von eins auf zwei erhöht wird. Des Weiteren findet man eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei Erhöhung der Borol Anzahl. Im Fall von **25** und **78** beträgt die Hochfeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals 9 ppm und die Blauverschiebung des Borol-Absorptionsmaximums beträgt 46 ppm. Der Quotient ( $I_f$ ) von NMR-Verschiebung durch Wellenlängenverschiebung beträgt für diesen Fall 5.1 nm/ppm. Das bedeutet, dass pro ppm Hochfeldverschiebung das Absorptionsmaximum um rund 5 nm blauverschoben wird. Dieser Wert  $I_f$  konnte auch für andere Paare mit gleichem Grundkörper und unterschiedlichen Anzahlen an Borol- oder Borangruppen bestimmt werden. Erstaunlicherweise liegt er in allen untersuchten Fällen um 5.0–5.7 nm/ppm (siehe Tabelle 15). Bei bekannter  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung eines bisubstituierten Grundkörpers lässt sich also z. B. das Absorptionsmaximum abschätzen, wenn die monosubstituierte Verbindung bekannt ist. Dieser Zusammenhang lässt sich aber nur anwenden, wenn eine Kommunikation zwischen den Borol- oder Boran Einheiten stattfindet. Im Fall von **15** und **51** wurde z. B. keine Verschiebung des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals und nur eine sehr geringe Verschiebung des Absorptionmaximums gefunden. Dies ist auf eine fehlende Konjugation der Borole zurückzuführen, da diese in **51** in *meta*-Position an dem Phenyl-Grundkörper stehen. Sie verhalten sich daher wie die isolierte Borol-Einheit **15**. Im Fall von **15** und **47** greift das Prinzip jedoch wieder. Aufgrund der *para*-Position der Borol-Einheiten in **47** findet eine elektronische Kommunikation zwischen den Gruppen statt und der Faktor  $I_f$  konnte auf 5.7 nm/ppm bestimmt werden. Auch für die Borane **76** und **77** ließ sich  $I_f$  bestimmen ( $I_f = 5.5$  nm), da wie im Fall von **78** auch in **77** eine elektronische Kommunikation der Bor-Gruppen über das Metallzentrum stattfindet. Aufgrund der größeren Lewis-Acidität der Borole ist jedoch sowohl die Hochfeldverschiebung als auch die Blauverschiebung im Fall von **78** größer. Ein weiteres Paar, das sich zur Bestimmung von  $I_f$  eignete, waren **100** und **102**.  $I_f$  wurde in diesem Fall auf 5.0 nm/ppm bestimmt. Die Kommunikation findet bei **102** über den Cp-Ring statt. Die Wechselwirkung mit dem Metallzentrum zwingt die beiden Borol-Einheiten wahrscheinlich in dieselbe Ebene, so dass die beiden Borole und der Cp-Ring nahezu planar in einer Ebene stehen sollten, was die Konjugation begünstigt. Im Fall von **51** gibt es keine solche Wechselwirkung und es ist daher wahrscheinlich anzunehmen, dass die Borol-Einheiten sich aus der Planarität herausdrehen um der eigentlich destabilisierenden Konjugation auszuweichen. In **102** ist



## II. Ergebnisse und Diskussion

---

erwartende Hochfeldverschiebung von  $\delta = 58$  ppm nach  $\delta = 0.0$  ppm (**103**),  $\delta = 0.1$  ppm (**104**) und  $\delta = -1.1$  ppm (**105**) auf, wobei durch die elektronenreiche Base eine größere Verschiebung zu beobachten war. Die UV-Vis-Spektren der beiden Addukte **104** und **105** wiesen deutliche Unterschiede zu **100** auf. Beide Addukte zeigten jeweils nur ein Absorptionsmaximum (**104**:  $\lambda_{\max} = 345$  nm; **105**:  $\lambda_{\max} = 342$  nm). Auch hier ist der größere Elektronenreichtum von 4-Dimethylaminopyridin durch eine leichte Blauverschiebung von **105** im Vergleich zu **104** zu erkennen.

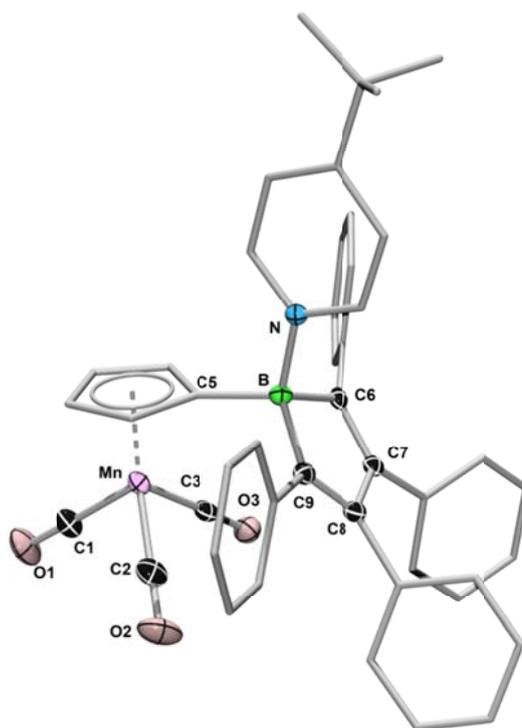


**Abbildung 72.** Ausschnitt aus den UV-Vis-Spektren von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) (braun) ( $c = 5.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) sowie von Addukten mit 4-*tert*-Butylpyridin **104** (orange) ( $c = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L), 4-Dimethylaminopyridin **105** (hell-orange) ( $c = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) und [Cymantrenyldibromboran] (**99**) (gelb) ( $c = 5.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L).

## II. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 16.** Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  [nm] und Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [L/(mol·cm)] von [1-Cymantrenyldibromboran] (**99**), [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**), [1-(4-*tert*-Butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**104**) und [1-(4-Dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**105**).

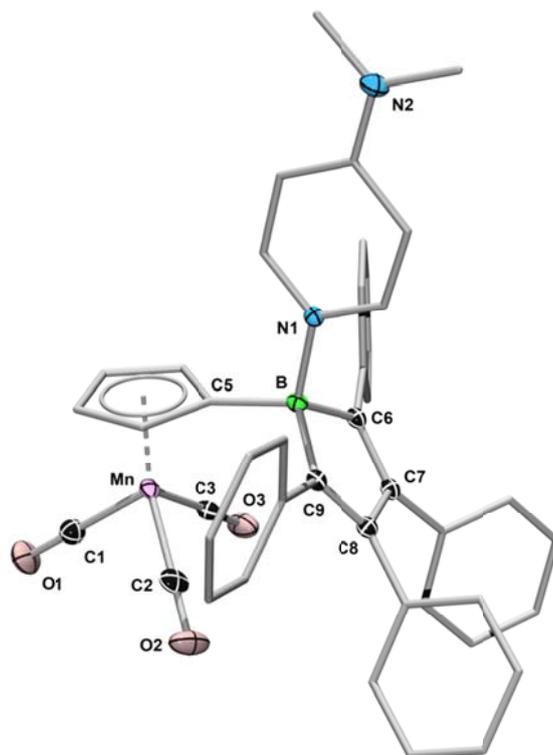
99	100	104	105
$\lambda_{\max} = 340,$ $\varepsilon = 3160$	$\lambda_{\max} = 515,$ $\varepsilon = 622$	$\lambda_{\max} = 345,$ $\varepsilon = 7251$	$\lambda_{\max} = 342,$ $\varepsilon = 7196$
$\lambda_{\max} = 315,$ $\varepsilon = 2973$	$\lambda_{\max} = 397,$ $\varepsilon = 6491$	$\lambda_{\max} = 254$	$\lambda_{\max} = 284$
	$\lambda_{\max} = 332,$ $\varepsilon = 8509$		



**Abbildung 73.** Molekülstruktur von [1-(4-*tert*-Butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**104**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N1 1.619(2), B–C1 1.628(3), B–C4 1.623(3), B–C5 1.612(3), C1–C2 1.354(3), C2–C3 1.498(3), C3–C4 1.357(3), Mn–C1 1.793(3), Mn–C2 1.789(2), Mn–C3 1.795(2), C1–O1 1.149(2), C2–O2 1.145(2), C3–O3 1.150(3); C1–B–C4 101.1(1), N1–B–C1 108.4(1), N1–B–C4 111.5(1), N1–B–C5 108.8(1),  $X_{\text{Cp}}\text{--C5--B}$  176.2,  $\text{C5--B--}X_{\text{B}}$  126.1 ( $X_{\text{B}}$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{\text{Cp}}$  = Mittelpunkt des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringes).

## II. Ergebnisse und Diskussion

---



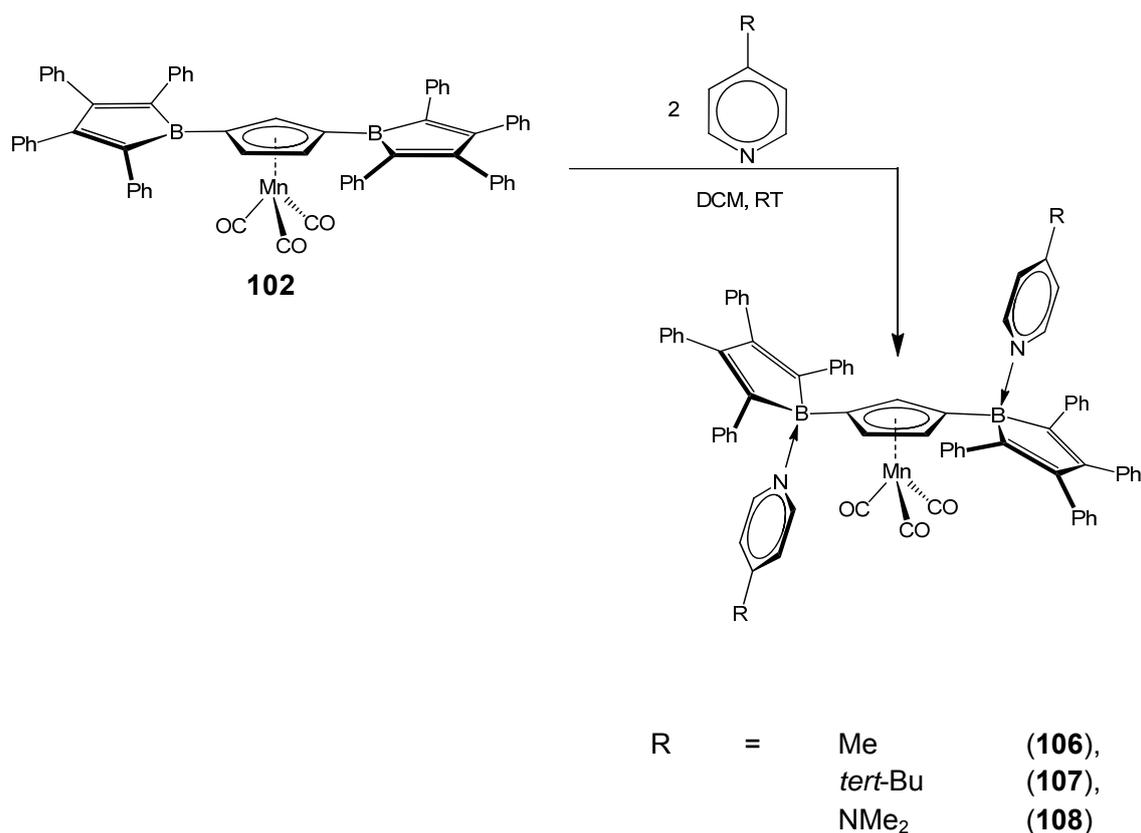
**Abbildung 74.** Molekülstruktur von [1-(4-Dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylcymantren] (**105**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N1 1.608(3), B–C1 1.629(3), B–C4 1.632(3), B–C5 1.608(3), C1–C2 1.358(3), C2–C3 1.499(3), C3–C4 1.358(3), Mn–C1 1.794(3), Mn–C2 1.783(2), Mn–C3 1.788(2), C1–O1 1.145(2), C2–O2 1.155(2), C3–O3 1.158(3); C1–B–C4 100.6(2), N1–B–C1 111.8(2), N1–B–C4 110.5(2), N1–B–C5 108.0(2),  $X_{Cp}$ –C5–B 175.3, C5–B– $X_B$  125.2 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_4$ -Ringes).

Durch langsames Verdampfen von konzentrierten Lösungen von **104** und **105** in DCM konnten gelbe Einkristalle erhalten werden, die sich für röntgendiffraktometrische Analysen eignen. Die Verbindung **104** kristallisierte in einer orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . In der Wiederholungseinheit befand sich außerdem ein Lösungsmittelmolekül (DCM). Verbindung **105** kristallisierte in einer monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Hier befanden sich zwei freie DCM-Moleküle in der Elementarzelle. Die Festkörperstrukturen von **104** und **105** wiesen die gleichen charakteristischen Merkmale wie andere Borol-Addukte auf. So ist aufgrund der  $sp^3$ -Hybridisierung des Bor-Atoms eine starke Abwinkelung der Borol-Einheit von  $126.1^\circ$  (**104**) und  $125.2^\circ$  (**105**) erkennbar. Im Gegenzug wird der „dip“-Winkel drastisch reduziert (**104**:  $\alpha^* = 3.7^\circ$ ; **105**:  $\alpha^* = 3.7^\circ$ – $4.7^\circ$ ),

## II. Ergebnisse und Diskussion

was auf die Abwesenheit von Bor-Metall-Wechselwirkungen schließen lässt. Darauf deutet auch eine deutliche Verlängerung der B-C5-Bindungen hin. Betrug diese in **100** 1.525(3) Å, so wird sie in **104** auf 1.612(3) Å und in **105** auf 1.608(3) Å verlängert, was auch darauf hindeutet, dass in den Addukten **104** und **105** keine Wechselwirkung mehr zwischen dem Bor-Atom und dem Metall-Zentrum besteht. Auch die bereits beschriebene Verlängerung der restlichen B-C Bindungen um ca. 4 pm wurde beobachtet. Im Vergleich zu **100** wiesen die beiden Addukte jedoch größere Torsionswinkel innerhalb der Borol-Einheit auf (**104**:  $-6.3(2) - 7.5(2)^\circ$ ; **105**:  $-5.8(2) - 6.6(2)^\circ$ ), was auf die sterisch anspruchsvollere Situation in den Addukten zurückgeführt werden konnte.

### b. [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren]



**Gleichung 42.** Darstellung der [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] Basen-Addukte **106**, **107** und **108** durch Umsetzung mit verschiedenen Pyridin-Derivaten.

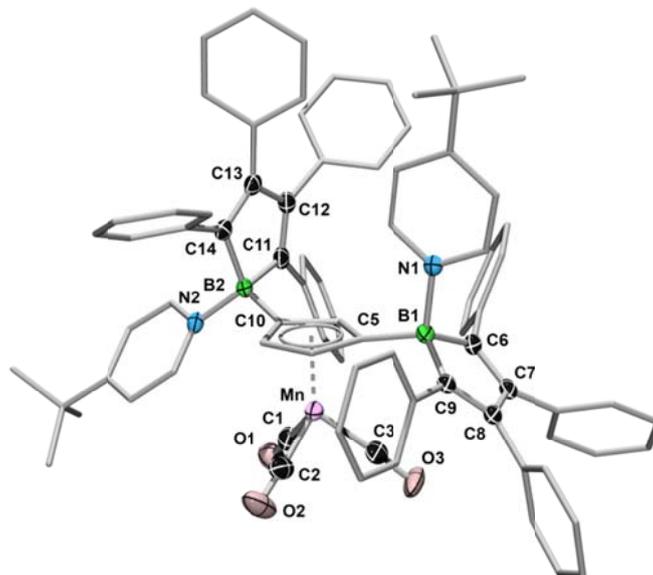
## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Koordinationschemie von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren] (**102**) wurde wie schon in den vorhergehenden Fällen anhand von Adduktbildung mit Pyridinderivaten untersucht. Hierzu wurden wieder 4-Methylpyridin, 4-*tert*-Butylpyridin und 4-Dimethylaminopyridin verwendet. Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, wurde auch im Fall von **102** eine charakteristische Farbänderung von dunkelbraun nach hellgelb bei der Adduktbildung beobachtet. Es wurde ebenfalls die Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$  NMR-Signale von  $\delta = 63$  ppm in **102** nach  $\delta = 0.6$  ppm in **106**,  $\delta = 0.4$  ppm in **107** und  $\delta = 0.74$  ppm in **108** beobachtet, welche jeweils im charakteristischen Bereich für tetrakoordinierte Boratome lagen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **106** und **107** wurden im Gegensatz zu **108** vier Multipletts für die 40 Phenyl-Protonen beobachtet. Dies war auf die Aufspaltung des in **102** gefundenen Multipletts bei  $\delta = 6.77\text{--}6.79$  (8H) ppm in zwei Multipletts, die jeweils zu vier Protonen integrieren (**106**:  $\delta = 6.46\text{--}6.48$  (4H),  $6.52\text{--}6.54$  (4H); **107**:  $\delta = 6.46\text{--}6.48$  (4H),  $6.50\text{--}6.52$  (4H)) zurückzuführen. Im Addukt **108** konnte diese Aufspaltung nicht beobachtet werden, da sich hier die Signale der Base mit denen der Phenyl-Protonen überlagern. Es konnte jedoch in allen drei Fällen im Vergleich zu **102** die Verdopplung aller  $^{13}\text{C}$  NMR-Signale, die den Borol-Gruppen zugeordnet werden konnten, beobachtet werden. Dies wurde bei anderen Bisborol-Addukten wie z. B. in [1,1'-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]ferrocen] (**89**) nicht beobachtet und legte die Vermutung nahe, dass nach erfolgter Koordination der Base die beiden Borol-Einheiten nicht mehr chemisch äquivalent waren. In der Tat konnte dies anhand der Festkörperstruktur von **107** und **108** bestätigt werden.

Durch Diffusion von Hexan in konzentrierte DCM-Lösungen von **107** und **108** konnten gelbe Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung **107** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der Wiederholungseinheit befand sich ein zusätzliches Lösungsmittelmolekül (DCM). Verbindung **108** kristallisierte in einer triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Addukte **107** und **108** zeigten, dass jeweils eine Base oberhalb der Ebene, die von dem Cp-Ring der Cymantrenyleinheit definiert wird, an das Boratom koordinierte und die zweite Base von unterhalb, also aus der Richtung der  $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheit koordiniert. Dies führte dazu, dass ein Borol auf die Cymantreneinheit zugeneigt ist und die andere von dieser weggeneigt wird und erklärt die Aufspaltung der NMR-Signale.

## II. Ergebnisse und Diskussion



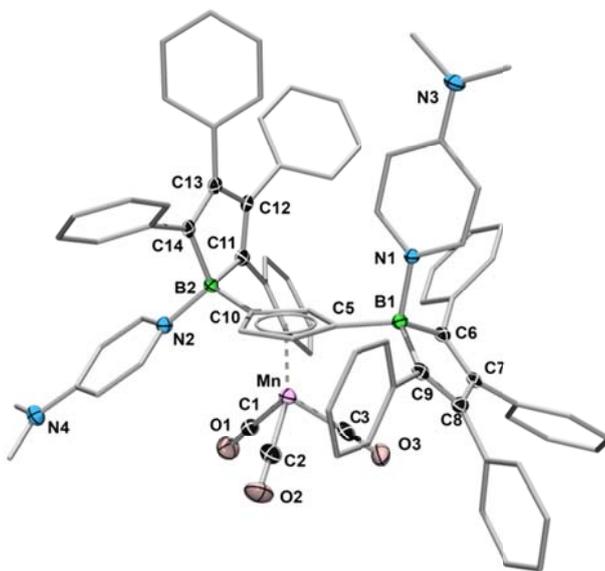
**Abbildung 75.** Molekülstruktur von

[1,3-Bis{1-(4-*tert*-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}cymantren] (**107**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.636(3), B1–C6 1.621(4), B1–C9 1.622(4), B1–C5 1.604(4), C6–C7 1.351(4), C7–C8 1.503(4), C8–C9 1.357(4), B2–N2 1.597(3), B2–C10 1.632(4), B2–C11 1.632(4), B2–C14 1.632(4), C11–C12 1.336(4), C12–C13 1.492(4), C13–C14 1.355(4), Mn–C1 1.779(3), Mn–C2 1.792(3), Mn–C3 1.802(3), C1–O1 1.164(3), C2–O2 1.154(3), C3–O3 1.143(3); C6–B1–C9 100.4(2), N1–B1–C5 106.1(2), N1–B1–C6 109.1(2), N1–B1–C9 108.7(2), C11–B2–C14 99.5(2), N2–B2–C10 115.3(2), N2–B2–C11 112.6(2), N2–B2–C14 112.0(2),  $X_{Cp1}$ –C5–B1 –172.5,  $X_{Cp2}$ –C10–B2 –164.6, C5–B1– $X_{B1}$  132.5, C10–B2– $X_{B2}$  –114.5. ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_3$ -Ringes).

Interessanterweise sind vor allem in Addukt **107** die B–N-Abstände sehr unterschiedlich (B1–N1 1.636(3) Å, B2–N2 1.594(3) Å). Es konnte festgestellt werden, dass mit der Verkürzung der B–N-Bindung die Abwinkelung der Borol-Einheit größer wird. Höchstwahrscheinlich wird aufgrund des sterischen Anspruchs der CO-Einheiten die Borol-Einheit, bei der die Base von oben koordiniert, weniger stark abgewinkelt, was im Gegenzug zu einer deutlich längeren B–N-Bindung führt. In Addukt **108** sind die Unterschiede zwischen den beiden Borol-Einheiten zwar geringer (B1–N1 1.613(4) Å, B2–N2 1.600(4) Å) aber immer noch erkennbar. Dies ist auf die stärkere Basizität von 4-Dimethylaminopyridin zurückzuführen. Aufgrund des sterischen Anspruchs werden in den Addukten **107** und **108** negative „dip“-Winkel gefunden. Das bedeutet, dass die Bindung zwischen Cp-Ring und Boratom leicht nach oben aus der Cp-Ebene geneigt ist

## II. Ergebnisse und Diskussion

(**107**:  $\alpha_1^* = -7.5$ ,  $\alpha_2^* = -15.4$ ; **108**:  $\alpha_1^* = -11.6$ ,  $\alpha_2^* = -6.1$ ). Des Weiteren wurden die für Borol-Lewis-Basen-Addukte typischen Charakteristika, wie verlängerte B-C-Bindungen gefunden. Die Torsionswinkel innerhalb der Borol-Einheiten waren mit  $-3.1(2) - 2.9(3)$  und  $-10.4(2) - 10.0(2)^\circ$  in **107** und  $-5.5(3) - 6.7(3)$  und  $-12.9(3) - 12.9(3)^\circ$  in **108** vergleichsweise groß. Auch dies konnte auf den gestiegenen sterischen Anspruch durch die Anwesenheit einer weiteren Borol-Einheit und die Koordination von zwei relativ großen Basen erklärt werden.



**Abbildung 76.** Molekülstruktur von

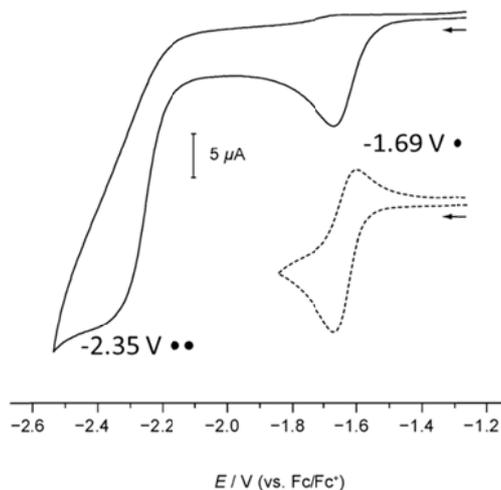
[1,3-Bis{1-(4-dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}cymantren] (**108**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.613(4), B1–C6 1.633(4), B1–C9 1.626(4), B1–C5 1.621(4), C6–C7 1.352(4), C7–C8 1.500(4), C8–C9 1.350(4), B2–N2 1.600(4), B2–C10 1.637(4), B2–C11 1.619(4), B2–C14 1.636(4), C11–C12 1.359(4), C12–C13 1.496(4), C13–C14 1.359(4) Mn–C1 1.784(3), Mn–C2 1.768(3) Mn–C3 1.780(3), C1–O1 1.162(3), C2–O2 1.177(4), C3–O3 1.159(3); C6–B1–C9 99.8(2), N1–B1–C5 107.0(2), N1–B1–C6 107.4(2), N1–B1–C9 112.4(2), C11–B2–C14 99.5(2), N2–B2–C10 114.1(2), N2–B2–C11 111.9(2), N2–B2–C14 115.1(2),  $X_{Cp1}$ –C5–B1 –168.4,  $X_{Cp2}$ –C10–B2 –173.9, C5–B1– $X_{B1}$  129.7, C10–B2– $X_{B2}$  –112.4 ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_3$ -Ringes).

Teile dieser Resultate wurden in Zusammenarbeit mit Hauke Kelch im Rahmen einer Bachelorarbeit (**2011**, Universität-Würzburg) erhalten.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### 5.3. Elektrochemische und chemische Reduktion

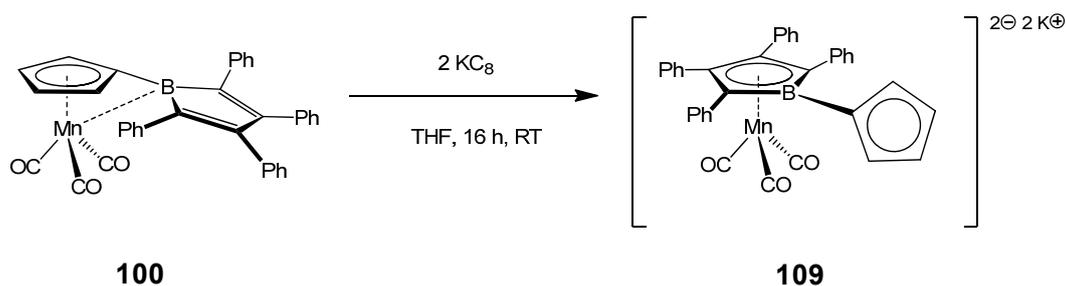
#### a. [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol]



**Abbildung 77.** Cyclovoltammogramm von **100** in DCM/0.1 mol/L [*n*Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] mit 200 mVs<sup>-1</sup> und 800 mVs<sup>-1</sup> (gepunktete Linie) Scan-Rate. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als interner Standardkalibriert.

Die Reduktion von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) wurde sowohl chemisch als auch elektrochemisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm von **100** ist mit dem von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) vergleichbar. Es zeigt zwei Reduktionswellen, von denen die erste reversibel verläuft und die Reduktion von **100** zum Monoradikal widerspiegelt. Die zweite Welle ist irreversibel, was einen Hinweis auf einen vergleichbaren Migrationsprozess des Borol-Dianions wie im Fall von **25** liefert oder auf Zersetzungsprozesse zurückgeführt werden kann. Im Unterschied zu **25** wurden die Potentiale der beiden Reduktionswellen jedoch bei deutlich positiveren Werten von  $E^{0}_{1/2} = -1.69$  V und  $-2.35$  V im Vergleich zu **25** ( $E^{0}_{1/2} = -1.95, -2.52$  V) gefunden. Dies kann auf den größeren Elektronenmangel von **100** im Vergleich zu **25** zurückgeführt werden, welcher durch die <sup>11</sup>B NMR- und UV-Vis-Spektren belegt wurde.

## II. Ergebnisse und Diskussion

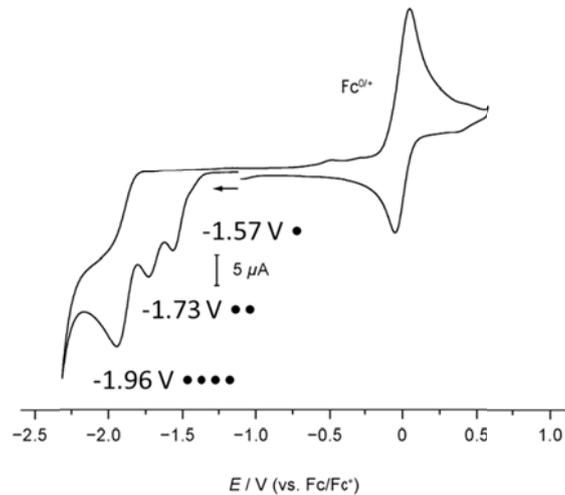


**Gleichung 43.** Reduktion von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-teraphenylborol] (**100**) mit Kalium-Graphit im Überschuss.

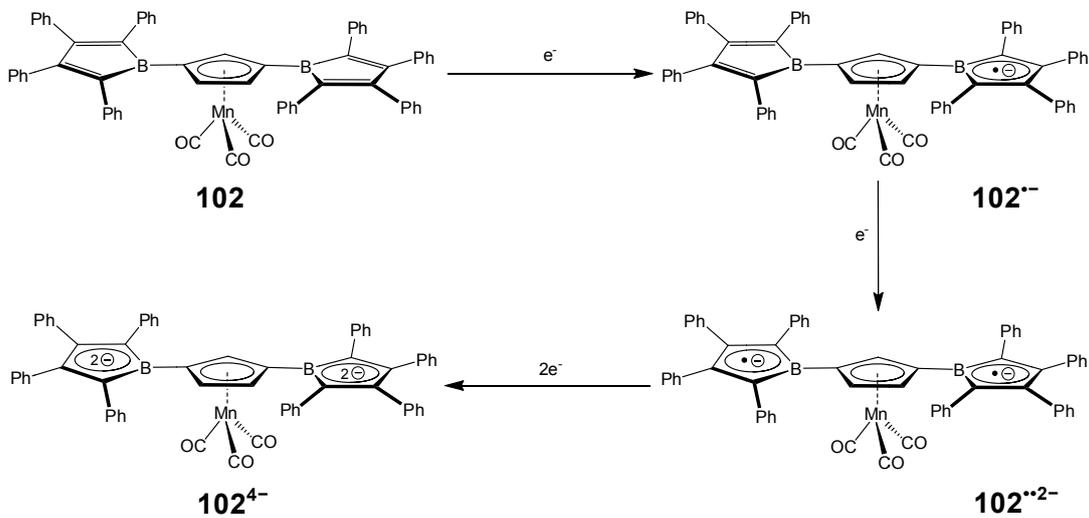
Die chemische Reduktion erfolgte durch Reaktion mit Kalium-Graphit im Überschuss in THF. Das Kalium-Dianion **109** konnte aus THF mit Hexan als rotes Pulver ausgefällt werden. Die Verbindung war extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und konnte außerdem nicht im Hochvakuum getrocknet werden, da analog zu den bisher beschriebenen Dianionen wahrscheinlich die stabilisierenden THF-Moleküle entfernt werden. Daher konnte keine Elementaranalyse von **109** erhalten werden. Wie die cyclovoltammetrische Analyse bereits andeutete, geht die Reduktion von **100** mit einem Migrationsprozess des Borol-Dianions einher. Dies konnte anhand der  $^{11}\text{B}$  NMR-Resonanz bei  $\delta = 15$  ppm belegt werden, da dieses im selben Bereich wie die bereits beschriebenen Ferrocenylborol-Dianionen liegt und damit bei deutlich höheren Feld als die nicht komplexierten Borol-Dianionen. Des Weiteren wurde im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine charakteristische Tieffeldverschiebung der vier Cp-Protonen von  $\delta = 4.66, 4.86$  ppm in **100** nach  $\delta = 5.60, 5.77$  ppm in **109** beobachtet. Die 20 Phenyl-Protonen lieferten fünf Multipletts bei  $\delta = 6.75\text{--}6.77, 6.82\text{--}8.83, 6.90\text{--}6.93, 7.05\text{--}7.07$  und  $7.26\text{--}7.27$  ppm. Da alle Versuche, geeignete Einkristalle für eine röntgendiffraktometrischen Analyse zu erhalten, fehlschlagen, konnte die Festkörperstruktur von **109** nicht vollständig aufgeklärt werden.

## II. Ergebnisse und Diskussion

### b. [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren]



**Abbildung 78.** Cyclovoltammogramm von **102** in DCM/0.1 mol/L  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAR}^f]$  mit  $100 \text{ mVs}^{-1}$  Scan-Rate. Die Potentiale wurden gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  als internen Standard kalibriert.

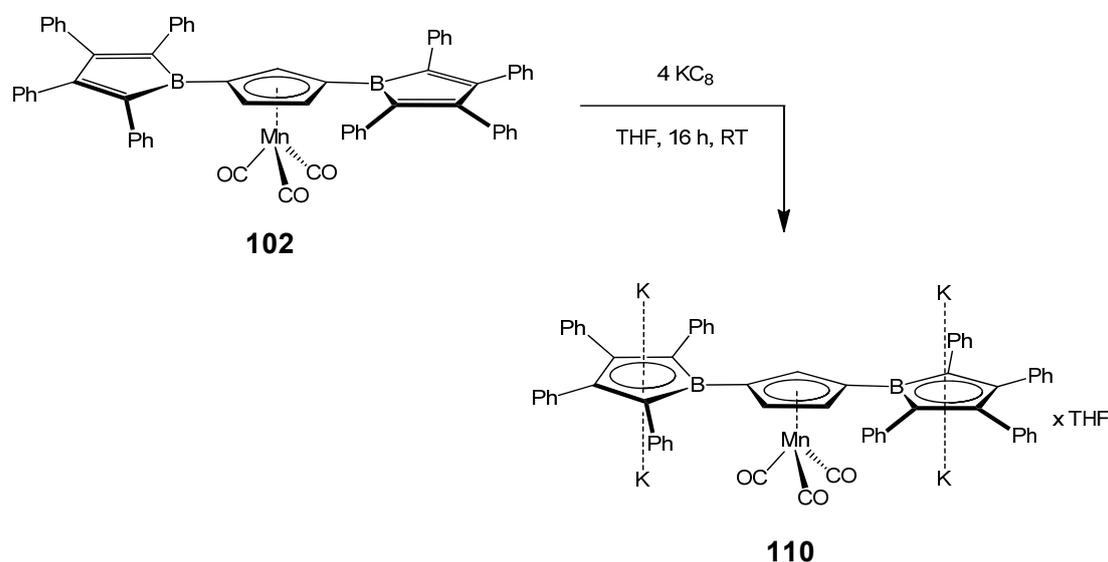


**Gleichung 44.** Stufenweise Reduktion von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren].

Die Reduktionschemie des zu **100** korrespondieren Bisborols **102** wurde ebenfalls sowohl chemisch als auch elektrochemisch untersucht. Im Gegensatz zu **100** wurden im

## II. Ergebnisse und Diskussion

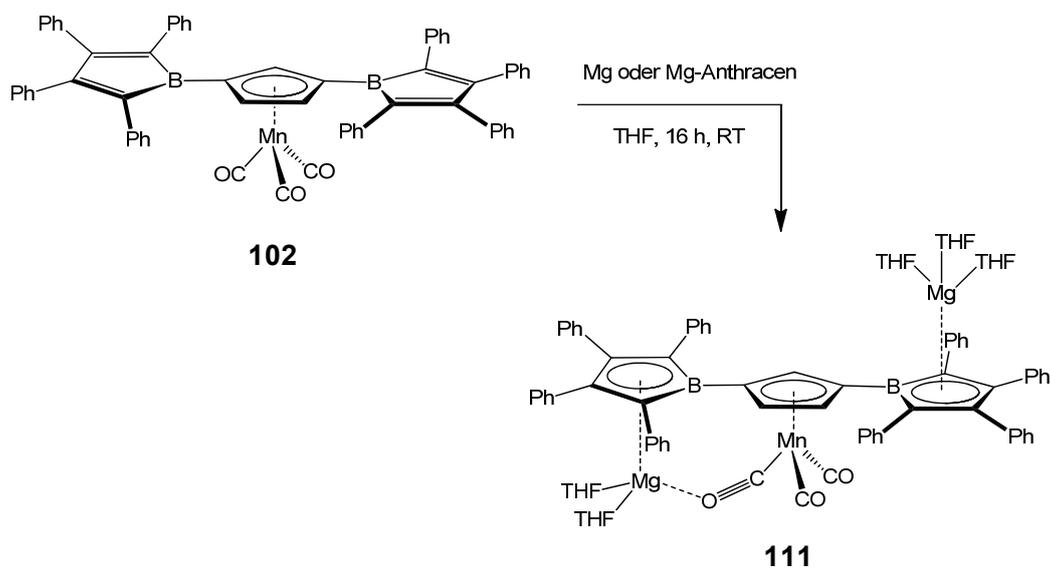
CV-Spektrum von **102** drei Reduktionswellen gefunden. Diese Beobachtung zeigt, dass die Reduktion von **102** zum Tetraanion **102<sup>4-</sup>** in drei getrennten Schritten abläuft. Die Übertragung des ersten Elektrons auf eine der Borol-Einheiten erfolgt bei einem Potential von  $E^{0}_{1/2} = -1.57$  V. Dieser Wert ist noch einmal deutlich positiver als die erste Reduktion von **100** und kann auf eine weitere Verringerung der Bor-Metall-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Es wird angenommen, dass nach der ersten Reduktion in **102<sup>-</sup>** keine signifikante Kommunikation mehr zwischen Bor und Mangan besteht, was schon in **25** festgestellt werden konnte. Die zweite, nicht reduzierte Borol-Einheit kann nun ungehindert mit dem Metall wechselwirken, daher wird diese bei einem wesentlich negativeren Potential von  $E^{0}_{1/2} = -1.73$  V reduziert. In **102<sup>•2-</sup>** besteht nun wahrscheinlich keinerlei Wechselwirkung mehr zwischen den Bor-Atomen und dem Metall-Zentrum. Die nun als isoliert zu betrachtenden Borol-Monoanionen werden gleichzeitig bei einem Potential von  $E^{0}_{1/2} = -1.96$  V jeweils zum Dianion reduziert, wodurch das Tetraanion **102<sup>4-</sup>** entsteht. Es sollte hierbei noch erwähnt werden, dass alle drei Reduktionsprozesse weder bei den angegebenen Scan-Raten, noch bei schnelleren Messgeschwindigkeiten als reversibel gefunden wurden, daher konnten keine Aussagen über potentielle Migrationsprozesse gemacht werden.



**Gleichung 45.** Reduktion von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**) mit Kalium-Graphit.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von **102** mit vier Äquivalenten  $\text{KC}_8$  wurde das Kalium-Tetraanion (**110**) erhalten. Dazu wurde **102** und  $\text{KC}_8$  vorgelegt und in  $\text{D}_8\text{-THF}$  suspendiert. Das Gemisch wurde nach 16 h filtriert. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **110** zeigte ein Signal bei  $\delta = 21$  ppm, welches im erwarteten Bereich für Borol-Dianionen lag. Signale die für eine Umlagerung wie im Fall des vorher beschriebenen **109** sprechen konnten nicht beobachtet werden. Auch das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **110** zeigte keine Hinweise auf eine solche Migration, da die Cp-Protonen im Vergleich zu **102** nicht entschirmt vorlagen, sondern bei  $\delta = 4.56$  und  $4.93$  ppm. Die endgültige Struktur konnte nicht aufgeklärt werden, da alle Versuche **110** zu isolieren fehlschlugen. Bei der Verwendung von überschüssigem  $\text{KC}_8$  wurden Hinweise auf Migrationsprozesse gefunden, die jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.

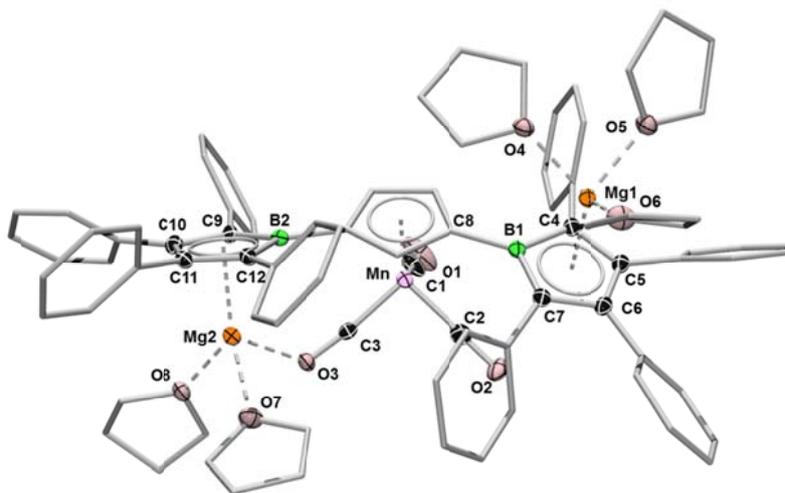


**Gleichung 46.** Reduktion von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**) mit elementarem Magnesium oder Magnesium-Anthracen.

In Gegensatz zu der Reaktion mit Kalium-Graphit konnte das Reaktionsprodukt der Umsetzung von **102** mit elementarem Magnesium oder Bogdanović-Magnesium (Magnesium-Anthracen) vollständig charakterisiert werden. Dabei konnte **111** in Form eines braunen Feststoffes erhalten werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF

## II. Ergebnisse und Diskussion

konnten nicht alle Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum detektiert werden. So wurden z. B. keine Signale für die an die Bor-Atome gebundenen Kohlenstoffe oder die Carbonyl-Kohlenstoffe gefunden. Diese Signale sind üblicherweise relativ breit und wenig intensiv. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum zeigte ein schwaches Signal bei  $\delta = 19$  ppm, welches im Vergleich zu anderen Magnesium-Dianionen wie **95** ( $\delta = 23$  ppm) leicht zu höherem Feld verschoben war. Eine Migration des Borol-Dianions konnte aber ausgeschlossen werden, da die Cp-Protonen nicht zu tieferem Feld verschoben wurden ( $\delta = 3.89, 4.66$  ppm). Ein IR-Spektrum zeigte im Vergleich zu **100** und **102** drei CO-Schwingungsbanden. Die ersten beiden bei  $\nu = 1992$  und  $1925\text{ cm}^{-1}$  sind mit den Banden von **102** vergleichbar. Eine zusätzliche Bande wurde bei wesentlich kleineren Wellenzahlen ( $\nu = 1774\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden, was auf die deutliche Schwächung einer CO-Schwingung hindeutet. Dies wurde anhand der Festkörperstruktur bestätigt. Orangefarbene Nadeln von **111** wurden aus einer konzentrierten THF-Lösung durch Diffusion von Hexan erhalten.

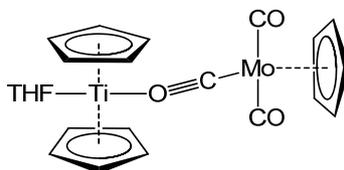


**Abbildung 79.** Molekülstruktur von Dimagnesium[1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)cymantren] (**111**) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Phenyl-, Methylgruppen und der Cp-Einheit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C8 1.582(5), B1–C4 1.532(5), B1–C7 1.529(5), C4–C5 1.455(5), C5–C6 1.431(5), C6–C7 1.455(5), B2–C13 1.578(5), B2–C9 1.535(5), B2–C12 1.534(5), C9–C10 1.456(5), C10–C11 1.435(5), C11–C12 1.453(5), Mn–C3 1.745(4), Mn–C2 1.802(4), Mn–C1 1.808(4), C3–O3 1.182(4), C2–O2 1.150(5), C1–O1 1.151(5), Mg2–O3 2.194(3); Mg2–O3–C3 121.32(2), O3–C3–Mn 170.81(3), O2–C2–Mn 176.23(4), O1–C1–Mn 179.61(4) ( $X_B$  = Mittelpunkt des Borol-Ringes,  $X_{Cp}$  = Mittelpunkt des  $C_5H_3$ -Ringes).

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Das Tetraanion **111** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei in der Wiederholungseinheit noch sechs freie THF-Moleküle gefunden wurden. Die Molekülstruktur zeigte, dass ein Magnesium-Kation über den Sauerstoff eines CO-Liganden koordiniert wird. Dies führt zur Verlängerung der Bindung C3–O3-Bindung (1.182(4) Å) im Vergleich zu den beiden anderen (C2≡O: 1.150(5) Å, C1≡O1: 1.151(5) Å). Außerdem konnte eine daraus resultierende Verkürzung der Mn–C1-Bindung beobachtet werden (Abbildung 80). Dieser Koordinationsmodus von CO ist relativ selten. Ein Beispiel für eine solche Situation wurde von *Merola et al.* im Jahr 1982 veröffentlicht (Abbildung 81).<sup>[155]</sup> In **112** wird ein Molybdän- und ein Titanatom über den Sauerstoff und den Kohlenstoff einer CO-Einheit verbrückt. Auch hier wird die Verlängerung dieser CO-Bindung und eine kurzweilige Schwingungsbande (C≡O: 1.201 Å;  $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu den nicht verbrückenden CO-Gruppen (C≡O: 1.162, 1.154 Å;  $\nu = 1830, 1920 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Diese ungewöhnliche Konstitution in **111** wird von der unsymmetrischen Anlagerung der Magnesium-Kationen verursacht. Wie schon bei den Addukten von **102** zeigt sich, dass ein Magnesium-Kation von oberhalb der Ebene, die durch den C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ring definiert wird an das Borol-Dianion (B1) koordiniert und das andere von unterhalb. Dieses (Mg2) kommt den CO-Gruppen räumlich nahe genug, um eine Wechselwirkung einzugehen. Daher wird Mg1 von drei, Mg2 jedoch nur von zwei THF-Molekülen koordiniert.



**112**

**Abbildung 80.** [Dicyclopentadienyl(tetrahydrofuran)titan]( $\mu$ - $\eta^2$ -carbonyl)cyclopentadienyldicarbonylmolybdän.

Des Weiteren wurden alle zu erwartenden strukturellen Parameter von Borol-Dianionen in **111** wiedergefunden. So wurde die Verlängerung aller B–C Bindungen und die Abnahme der Bindungsalternanz innerhalb der Borol-Einheiten beobachtet (Abbildung 80). Aufgrund der beschriebenen Koordination von Mg2 wird ein Torsionswinkel der Borol-Einheit (B2)

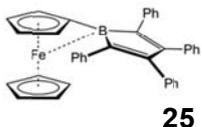
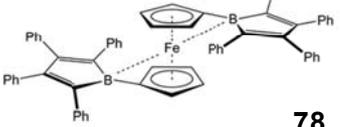
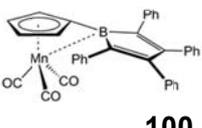
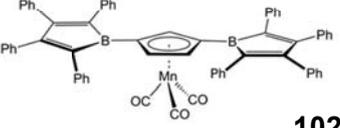
## II. Ergebnisse und Diskussion

aus der C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ebene von 23° gefunden. Das andere Borol-Dianion (B1) hingegen liegt fast genau in einer Ebene mit dem C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ring vor

Teile dieser Resultate wurden in Zusammenarbeit mit Hauke Kelch im Rahmen einer Bachelorarbeit (2011, Universität-Würzburg) erhalten.

### Exkurs: Inkrement II

**Tabelle 16** Zusammenhang zwischen <sup>11</sup>B NMR- Verschiebung, UV-Vis-Asorptionen und Reduktionspotential bei Borol-Funktionalisierung von Übergangsmetallkomplexen.

		<sup>11</sup> B NMR [ppm]		λ <sub>max</sub> [nm]		E <sup>0</sup> <sub>1/2</sub> [V]	
 <p><b>25</b></p>	 <p><b>78</b></p>	47	56	398	444	-1.95	-1.78
		Δ = 9		Δ = 46		Δ = 0.17	
		I <sub>f</sub> = 5.1 nm/ppm & 0.019 V/ppm					
 <p><b>100</b></p>	 <p><b>102</b></p>	57	63	517	547	-1.69	-1.57
		Δ = 6		Δ = 30		Δ = 0.12	
		I <sub>f</sub> = 5.0 nm/ppm & 0.020 V/ppm					

Wie bereits beschrieben wurde, konnte bei der Borolfunktionalisierung von konjugierten *spacern* ein linearer Zusammenhang zwischen der Rotverschiebung des ersten Absorptionsmaximums und des <sup>11</sup>B NMR-Signals festgestellt werden. Dies konnte nun auch auf die Verschiebung der ersten Reduktionswelle ausgeweitet werden. Wird an einem Metallkomplex wie Ferrocen die Anzahl der Borol-Einheiten von eins auf zwei erhöht, kann man die Verschiebung der ersten Reduktionswelle von E<sup>0</sup><sub>1/2</sub> = -1.95 V in **25** auf E<sup>0</sup><sub>1/2</sub> = -1.78 V in **78** beobachten. Dies ist auf die Verringerung der Eisen-Bor-Wechselwirkung zurückzuführen, welche die Lewis Acidität der Borol-Einheit steigert. Derselbe Trend konnte auch bei den beiden Borol-Derivaten des Cymantrens **100** und **102** beobachtet werden. Bringt man nun die Lage der Reduktionswellen in einen

## II. Ergebnisse und Diskussion

---

Zusammenhang mit der Verschiebung der  $^{11}\text{B}$  NMR-Signale, ergibt sich für beide Fälle, also den Ferrocen- und den Cymantren-Spacer ein Wert von  $I_{r\phi} = 0.02 \text{ V/ppm}$ . Die Reduktionswelle wird zu positiveren Potentialen verschoben wenn das  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal bei Erhöhung der Anzahl an Borol-Einheiten zu tieferen Feld verschoben wird.

## II. Ergebnisse und Diskussion

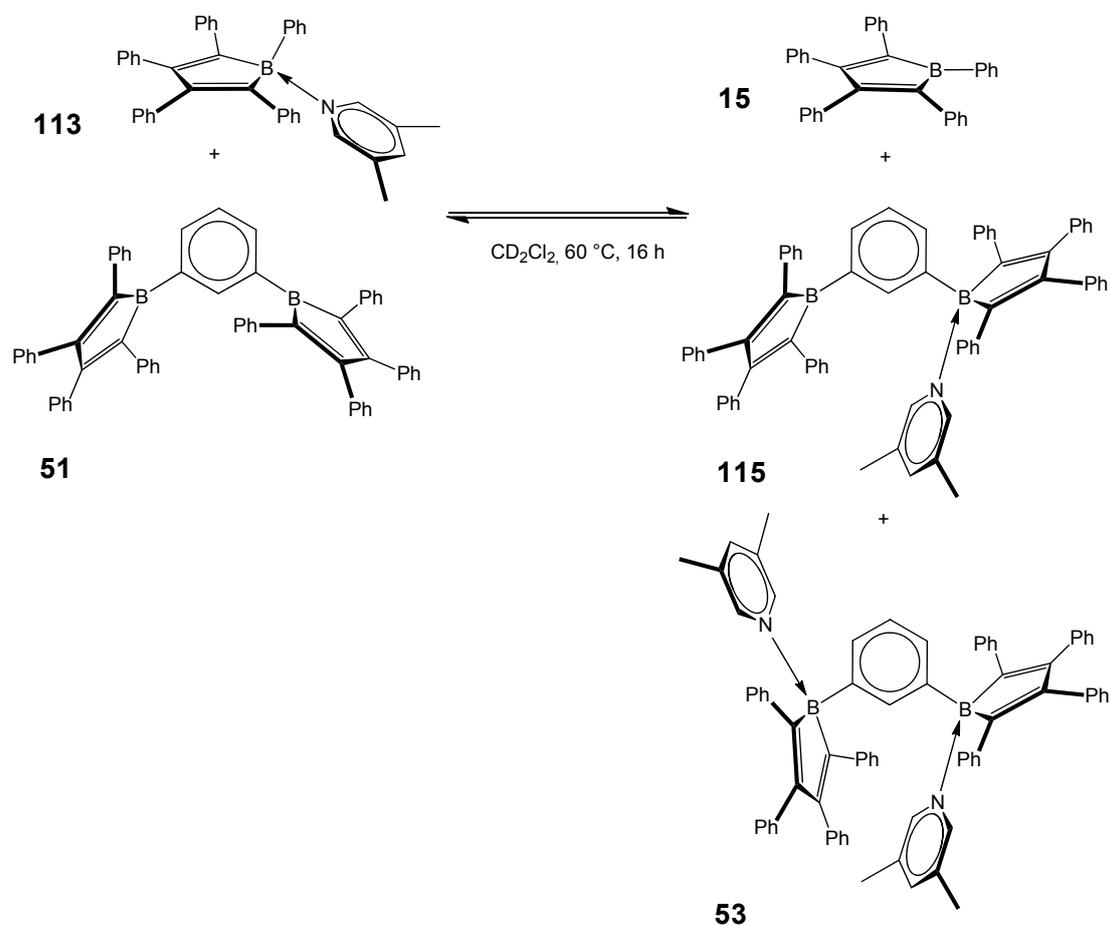
---

### ***6. Basenübertragungsreaktionen***

Für die Einstufung der Borole im Hinblick auf ihre Lewis-Acidität wurden verschiedene Basenübertragungsreaktionen durchgeführt. Hierzu wurde jeweils das Borol, welches als weniger Lewis-acide angenommen wurde, mit einer Base zum korrespondierenden Addukt umgesetzt und anschließend mit einem Äquivalent des Lewis-acideren Borol zur Reaktion gebracht. Anhand der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren konnte die Übertragung der Base beobachtet werden. Diese verlief entweder vollständig oder die Einstellung eines Gleichgewichtes war zu beobachten, welches anhand der Integration der  $^1\text{H}$  NMR-Signale bestimmt werden konnte.

Zuerst wurden die Arylborole **15**, **47**, **49** und **51** untersucht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Addukte von **49** musste 3,5-Dimethylpyridin als Base verwendet werden, da diese die einzige war, bei der auch das Addukt von **49** eine gute Löslichkeit aufwies. Außerdem verliefen alle Übertragungen langsam, so dass die Reaktionen nicht bei Raumtemperatur sondern bei hohen Temperaturen durchgeführt wurden. Hierzu wurden die Reaktionsgemische in  $\text{D}_8$ -Toluol für 16 h auf 60 °C erhitzt. Nach einer Reaktionskontrolle wurde jeweils weiter 5 h erhitzt, wobei kein weiterer Umsatz festgestellt werden konnte.

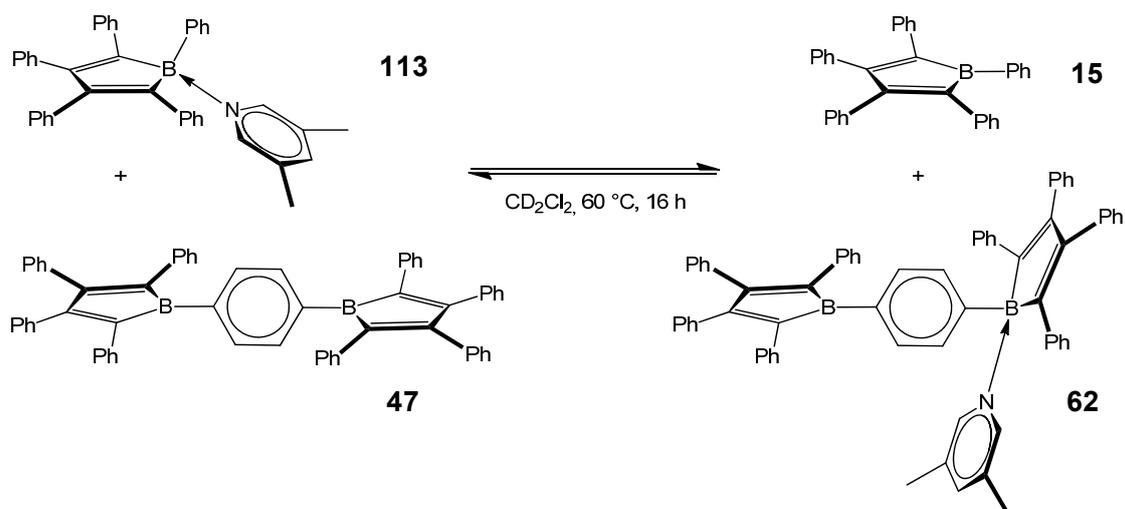
## II. Ergebnisse und Diskussion



**Gleichung 47.** Basen-Übertragung von Pentaphenylborol (**15**) auf 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**51**).

Die Übertragung der Base von **15** auf **51** führte zu zwei Produkten. Dabei wurden insgesamt 73% der Base auf **51** übertragen. Die beiden gebildeten Produkte waren das unsymmetrische Addukt **115** und das bereits beschriebene Addukt **53**. Diese standen im Verhältnis 7:1 zueinander. Es konnte also festgestellt werden, dass **51** nicht wesentlich Lewis-acider ist als **15**, da die Übertragung nur langsam stattfand und einem Gleichgewicht resultiert, welches fast einer statistischen Verteilung entspricht. Der relativ geringe Anteil an **53** kann auf den sterischen Anspruch in dem Addukt zurückgeführt werden.

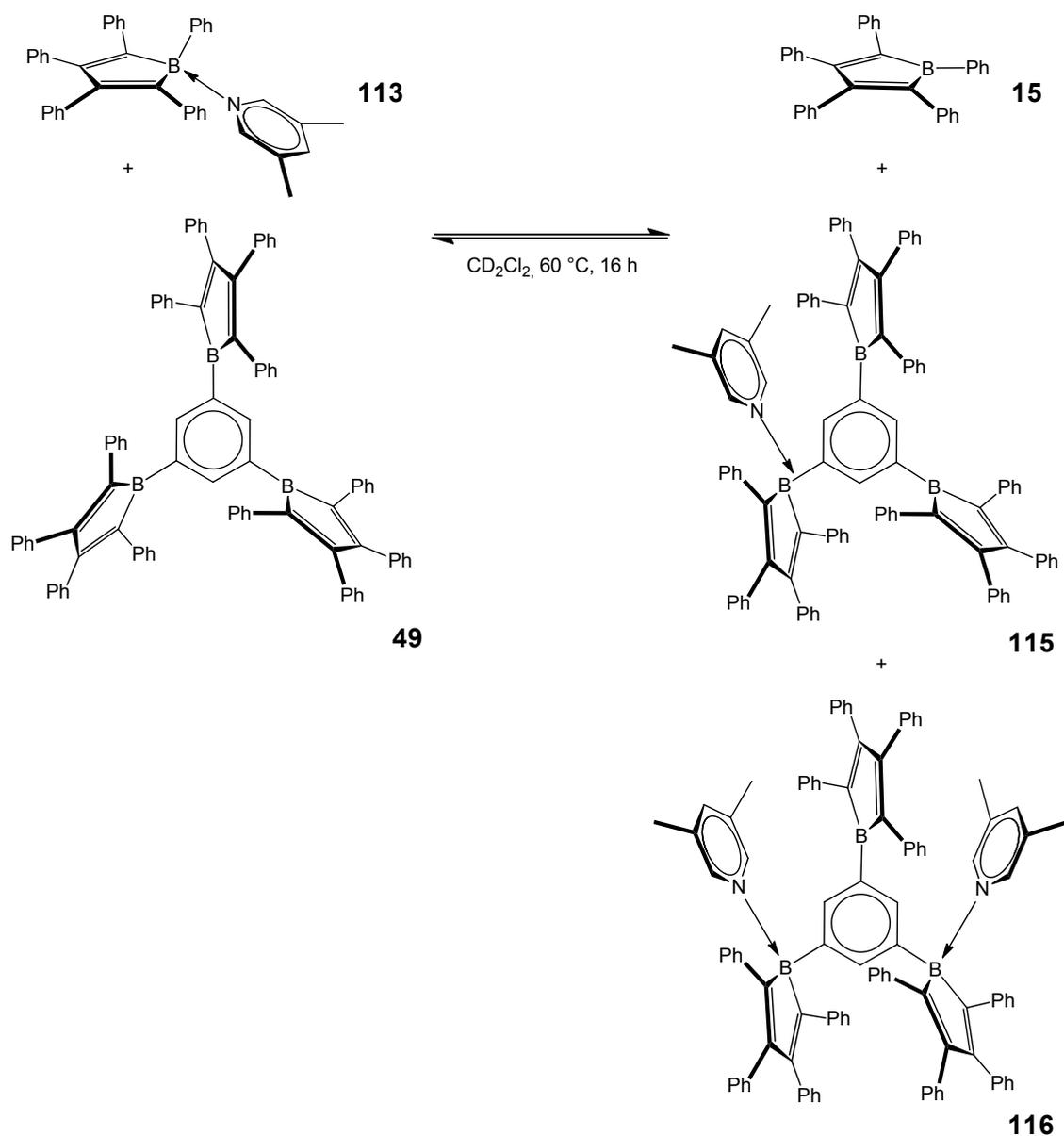
## II. Ergebnisse und Diskussion



**Gleichung 48.** Basen-Übertragung von Pentaphenylborol (**15**) auf 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**47**).

Im Gegensatz zu der Übertragung auf **51** wurde bei der Reaktion mit **47** neben **15** nur ein Produkt gefunden. Dieses war das bereits beschriebene unsymmetrische Addukt **62**. Das Gleichgewicht stellt sich bei 80% übertragener Base ein und ist damit im Vergleich zu **47** weiter auf der Seite der Produkte. Die Gleichgewichtskonstante ist mit  $K_{GG} = 13.3$  erwartungsgemäß klein und zeigt den relativ geringen Unterschied der Lewis-Aciditäten von **15** und **47**. Aufgrund der *para*-Stellung der Borol-Einheiten ist das Borol **47** zwar Lewis-acider als **51**, jedoch nur in einem geringem Maße.

## II. Ergebnisse und Diskussion



**Gleichung 49.** Basen-Übertragung von Pentaphenylborol (**15**) auf 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**49**).

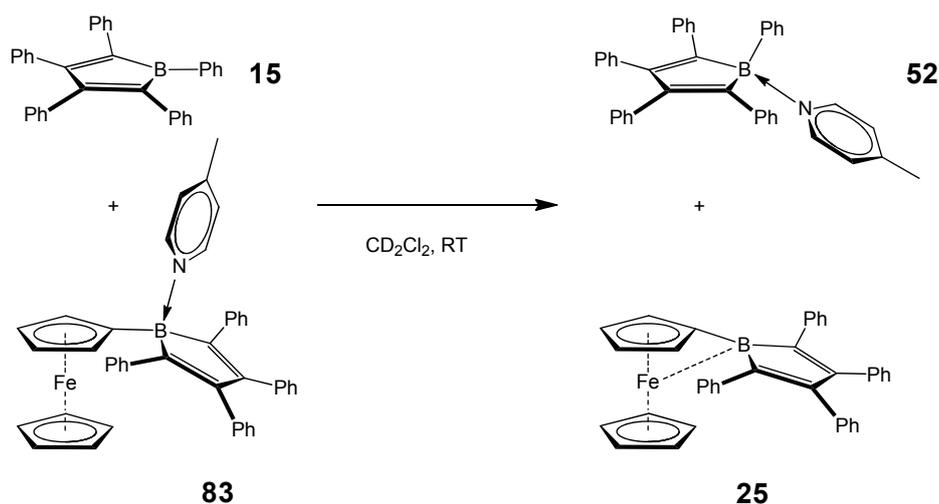
Im Unterschied zu den beiden vorher beschriebenen Systemen verlief die Übertragung der Base von **15** auf das Trisborol **49** vollständig. Dabei entstanden, wie im Fall von **47**, zwei verschiedene Addukte von **49** mit 3,5-Lutidin. Es handelt sich dabei um die Addukte **115** und **116**. Diese konnten jedoch im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden,

## II. Ergebnisse und Diskussion

so dass eine genaue Bestimmung des Produktverhältnisses nicht vorgenommen werden konnte.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass alle Bis- und Trisborole eine geringfügig höhere Lewis-Acidität als Pentaphenylborol **15** aufweisen. Das Trisborol **49**, bei dem eine vollständige Übertragung stattfand, ist am Lewis-acidesten gefolgt von dem para-Bisborol **47**. Das *meta*-Bisborol **51** ist das am wenigsten Lewis-acide Oligoborol, da hier keine direkte Konjugation der Borol-Einheiten vorliegt.

Nach dem Vergleich von Mono- und Oligoborolen an einem Phenylengrundkörper wurden Basenübertragungsreaktionen zwischen Borolen vorgenommen, die unterschiedlich substituiert waren.

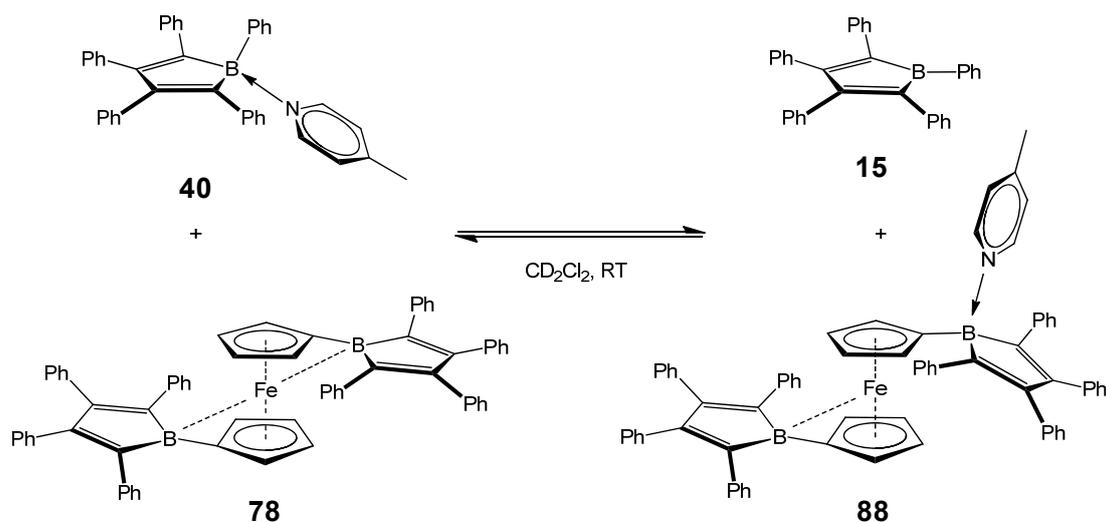


**Gleichung 50.** Basen-Übertragung von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) auf Pentaphenylborol (**15**).

Zu dem 4-Methylpyridin Addukt des Ferrocenylborols **83** wurde ein Äquivalent Pentaphenylborol (**15**) gegeben. Sofort nach der Zugabe des Arylborols konnte ein Farbumschlag der Lösung von orangefarben nach tiefrot beobachtet werden, was auf die Rückbildung von **25** schließen ließ. Dies konnte anhand der  $^1\text{H}$  NMR-Spektren bestätigt werden. Hier war die vollständige Übertragung der Base auf **15** zu beobachten. Die Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Metallzentrum in **25** führt zu einer

## II. Ergebnisse und Diskussion

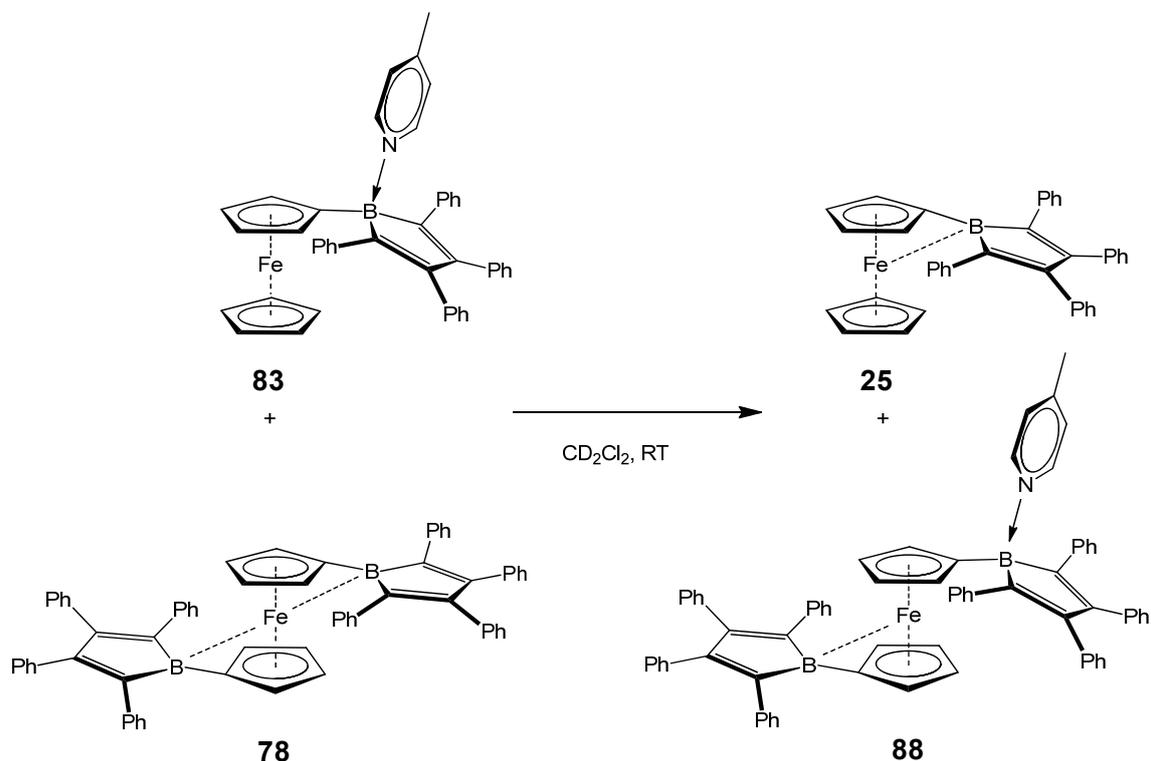
signifikanten Erniedrigung der Lewis-Acidität. Das deutlich Lewis-acidere **15**, welches keine oder nur wenig Elektronendichte von dem Substituenten am Bor erhält, abstrahiert die Base von dem Ferrocenylborol. Die Borol-Einheit in **25** kann nun wieder mit den Metallkomplex wechselwirken, da in **83** durch die Besetzung des  $p_z$  Orbitals am Borzentrum die Wechselwirkung zwischen Bor und Eisen unterbrochen war.



**Gleichung 51.** Basen-Übertragung von Pentaphenylborol (**15**) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylderrocen] (**78**).

Im Vergleich zu der sofortigen und vollständigen Übertragung der Base von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) auf Pentaphenylborol (**15**) wurde im Fall von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylderrocen] (**78**) eine deutlich langsamere Reaktion und das Einstellen eines Gleichgewichts beobachtet. Die Übertragung der Base wurde in diesem Fall von Pentaphenylborol (**15**) auf das Bisborol **78** vollzogen. Nach sechs Tagen bei Raumtemperatur stellte sich ein Gleichgewicht ein, bei dem nur 19% der Base von **15** auf **78** übertragen wurden. Die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante beträgt  $K_{GG} = 0.06$  und liegt damit erwartungsgemäß auf der Seite des unkoordinierten **78**. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass die Lewis-Acidität von **78** im Vergleich zu **25** deutlich zugenommen hat, was auf die geringere Elektronendichte zurückzuführen ist, die jede Borol-Einheit von dem Metallkomplex erhält.

## II. Ergebnisse und Diskussion

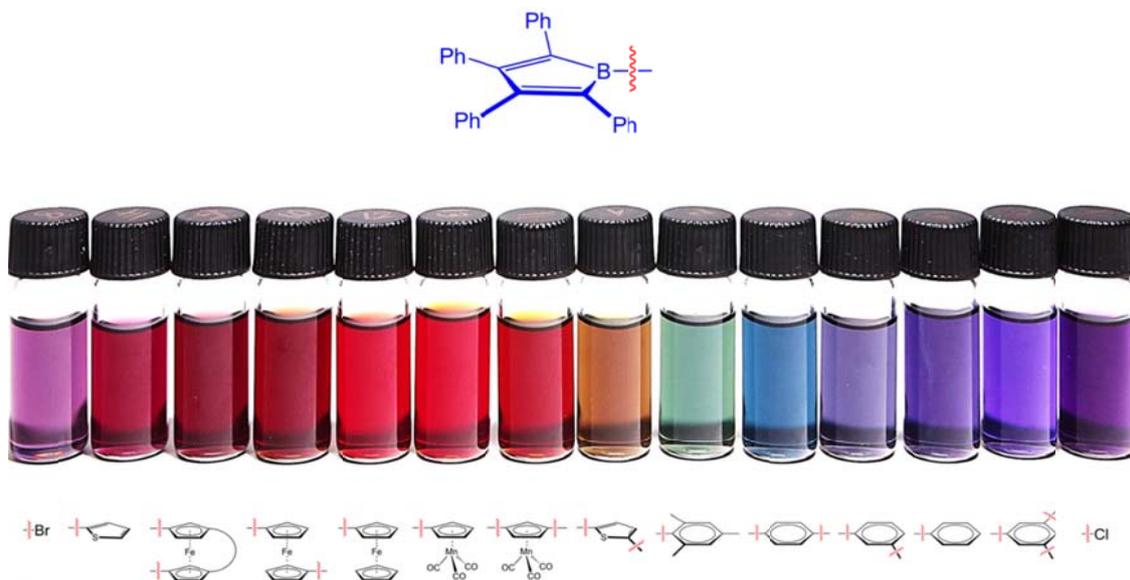


**Gleichung 52.** Basen-Übertragung von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) auf [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**).

Abschließend wurden die beiden Ferrocenylborole direkt miteinander verglichen. Hierzu wurde das Addukt **83** mit einem Äquivalent des Bisborols **78** versetzt. Die sofortige vollständige Übertragung der Base auf das Bisborol konnte beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Vergleich der drei Borole **15**, **25** und **78** das Pentaphenylborol (**15**) die stärkste Lewis-Acidität aufweist, da es keine Stabilisierung durch zusätzlich Elektronendichte erfährt. Etwas weniger acide ist das Bisborol **78**. Hier sind zwar zwei Borol-Einheiten im Molekül vorhanden, diese erhalten aber einen Teil der Elektronendichte des Metallkomplexes über die Wechselwirkung mit dem leeren  $p_z$ -Orbital am Boratom. Mit deutlichem Abstand ist das Monoborol **25** das am wenigsten Lewis-acide Borol. Die starke Wechselwirkung zwischen Bor und Eisen sorgt für eine beträchtliche Steigerung der Elektronendichte am Bor und damit für eine Reduzierung der Lewis-Acidität.

### III. Zusammenfassung



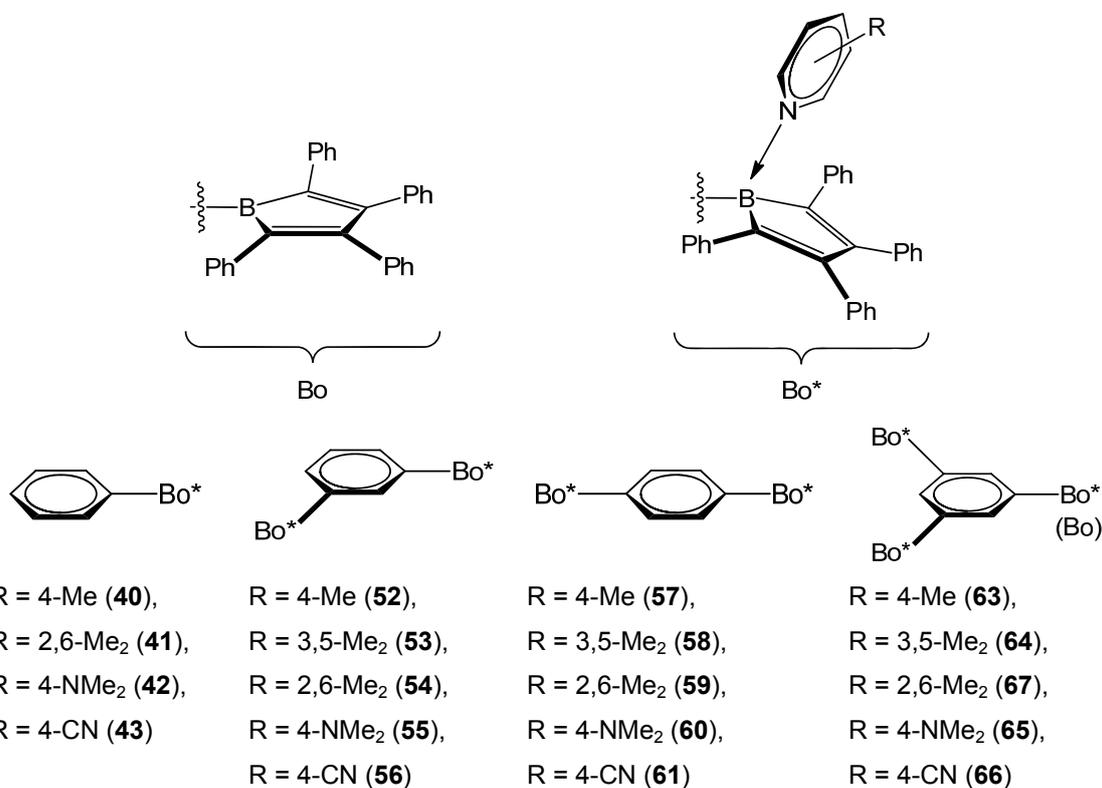
**Abbildung 81.** Farbspektrum verschiedener Borol-Derivate in Lösung<sup>[156]</sup>

Nach der ersten erfolgreichen Synthese eines freien Borols im Jahr 1969 folgte bis auf wenige Ausnahmen eine lange Periode in der der Chemie der freien Borole wenig Beachtung geschenkt wurde. Dies ist nur wenig verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass Borole aufgrund ihres  $4\pi$ -Elektronensystems zu den kleinsten *Hückel*-Antiaromaten zählen und zudem als eine der Lewis-acidesten Verbindungsklassen angesehen werden. Sie weisen außerdem starke Absorptionen im sichtbaren Bereich auf, welche maßgeblich von den Substituenten am Borzentrum beeinflusst werden. Durch sorgfältige elektronische Abstimmung können nahezu alle Farben des sichtbaren Spektrums eingestellt werden (Abbildung 82). Im Jahr 2008 gelang in der Arbeitsgruppe von *H. Braunschweig* die erste strukturelle Charakterisierung von Pentaphenylborol (**15**). Außerdem wurde mit der Synthese des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborols (**26**) der Grundstein für eine Reihe weitere Borol-Derivate gelegt. Des Weiteren konnte das Substitutionsmuster mit der Synthese von [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) auf Metallkomplexe ausgeweitet werden. Mit

### III. Zusammenfassung

den beiden Bis- und Trisborolen **47** und **49** konnte gezeigt werden, dass Borole über einen konjugierten organischen *spacer* verknüpft werden können.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit die Synthese neuer Borol-Derivate angestrengt. Außerdem konnten Beiträge zu Koordinations- und Reduktionschemie der bereits bekannten und neuartigen Borol-Systeme geleistet werden. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf eine mögliche Anwendung von nicht standardmäßigen Analysemethoden wie Cyclovoltammetrie, ESR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie gelegt. Eine Einstufung der Lewis-Säure Stärke der verschiedenen Borol-Derivate erfolgte durch Basenübertragungsreaktionen.



**Abbildung 82.** Borolylbenzol-Basenaddukte

Die Reihe der Arylborole wurde durch die Synthese von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylbenzol (**51**) erweitert. Anschließend wurde das Koordinationsverhalten anhand der Umsetzung mit verschiedenen Pyridin-Derivaten untersucht (Abbildung 83). Je

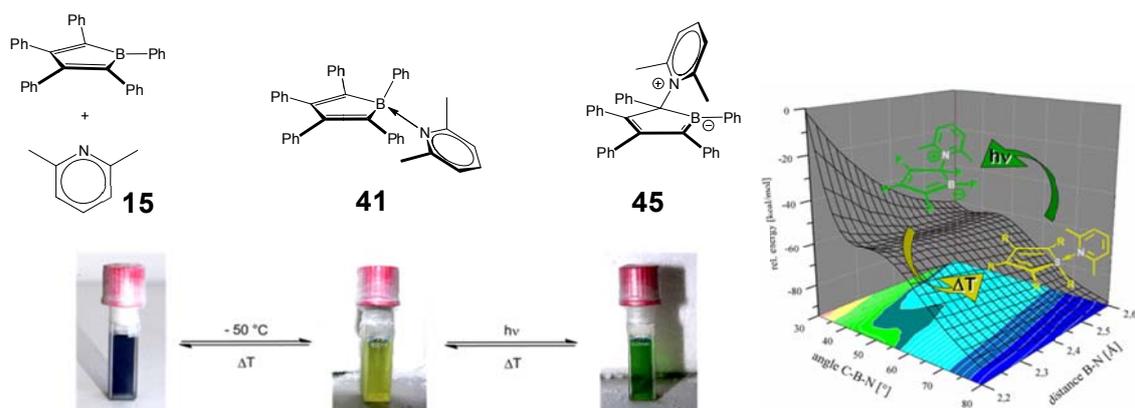
### III. Zusammenfassung

---

nach Natur der verwendeten Base konnten signifikante Unterschiede in den Eigenschaften der Addukte festgestellt werden. Bei der Verwendung von elektronenreichen Basen wie 4-Picolin, 3,5-Lutidin und 4-DMAP war üblicherweise eine gelbe Farbe des Adduks zu beobachten. Wurde jedoch die im Vergleich dazu elektronenärmere Base Pyridin-4-carbonitril verwendet, zeigten die korrespondierenden Addukte eine rote Farbe. Dies kann möglicherweise auf einen zusätzlichen *Charge-Transfer*-Effekt zurückgeführt werden, welcher durch die elektronenziehende CN-Gruppe entsteht. Bei den Addukten des 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (**47**) lag in den meisten Fällen eine außerordentlich schlechte Löslichkeit vor. Dieser Umstand verhinderte teilweise eine genauere Charakterisierung der Verbindungen. Die Adduktbildung mit sterisch anspruchsvolleren Basen wie 2,6-Lutidin führte im Fall des Trisborols **49** nur zur Koordination von zwei Äquivalenten der Base, so dass in **67** eine Borol-Einheit unkoordiniert bleibt.

Die Umsetzung von Pentaphenylborol mit 2,6-Lutidin führte zu einem „frustrierten“ Lewis-Säure-Base-Paar. Dieses zeigte sowohl thermo- als auch photochrome Eigenschaften. Bei Raumtemperatur war die Lösung des Adduktes **41** blau. Abkühlung auf  $-50\text{ °C}$  führte zu einer Farbänderung nach gelb, was auf ein schnelles Dissoziationsgleichgewicht zurückzuführen war. Bei Raumtemperatur lagen 30% des Adduktes in der dissoziierten Form vor, wodurch die Farbe der Lösung blau erschien. Abkühlung verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite des Adduktes und die Lösung erscheint gelb. Mit Hilfe einer UV-Vis-Titration und der Temperaturabhängigkeit des  $^{11}\text{B}$  NMR-Signals konnte sowohl die Assoziationskonstante ( $K_{\text{Ass}} = 380\text{ L/mol}$ ) als auch die Enthalpie ( $\Delta H = -81\text{ kJ/mol}$ ) und Entropie ( $\Delta S = -244\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ) des Systems bestimmt werden. Somit handelte es sich bei **41** um ein „frustriertes“ Lewis-Säure-Base-Addukt. Neben der thermochromen Eigenschaft von **41** wurde bei Bestrahlung außerdem ein photochromer Effekt beobachtet. Bei tiefen Temperaturen konnte eine Umlagerung der Base vom Bor-Zentrum an das benachbarte Kohlenstoffatom beobachtet werden. Damit verbunden ist die Bildung einer B=C-Doppelbindung und ein signifikanter Farbwechsel von gelb nach grün.

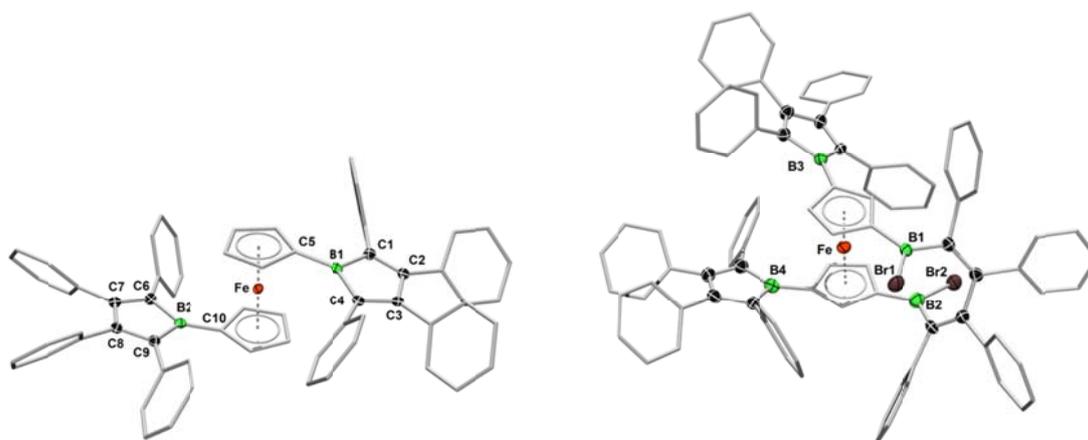
### III. Zusammenfassung



**Abbildung 82.** Thermo- und Photochromie des 2,6-Lutidin-Adduktes von Pentaphenylborol (**15**).

Die umgelagerte Spezies **45** konnte jedoch nur bei tiefen Temperaturen erhalten und gelagert werden. Eine schnelle Rückreaktion wurde bei Umgebungstemperatur beobachtet, was durch die energetisch niedrige Barriere von 4 kcal/mol, die das Umlagerungsprodukt stabilisiert, erklärt wurde (Abbildung 84).

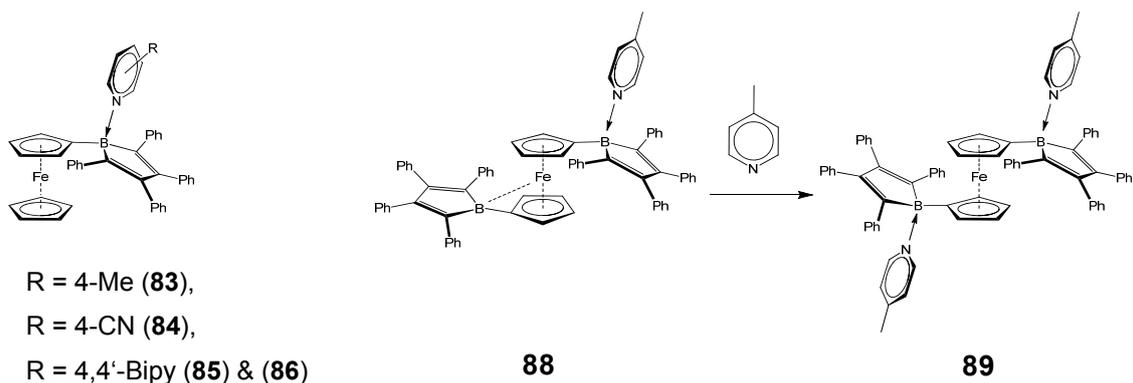
Nach der erfolgreichen Synthese des [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**)<sup>[39]</sup> wurde [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) dargestellt. Die Festkörperstruktur von **78** bestätigte eine reduzierte Wechselwirkung zwischen den Bor-Atomen und dem Eisen-Zentrum. Diese war schon in **25** nachgewiesen worden und konnte in der vorliegenden Arbeit auch mittels Resonanz-Raman Methoden bestätigt werden.



**Abbildung 83.** Festkörperstruktur von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) (links) und [ansa-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylborol)ferrocen] (**82**) (rechts).

### III. Zusammenfassung

Bei dem Versuch [1,1',3,3'-Tetrakis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**80**) darzustellen wurde ein Bisborolferrocen isoliert, welches zusätzlich über eine  $B(Br)C_4Ph_4B(Br)$ -Einheit verbrückt war. Die Molekülstruktur konnte diese Konstitution bestätigen und zeigte, dass die vierfache Substitution von Ferrocen mit Borol-Einheiten aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

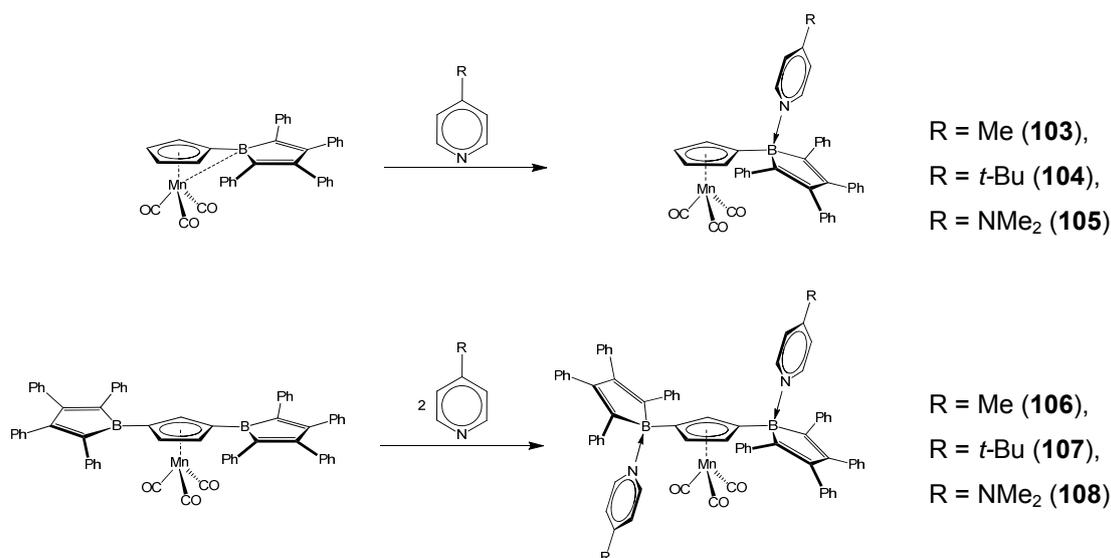


**Abbildung 84.** [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) Basenaddukte.

Die Koordinationschemie der Ferrocenylborol-Derivate wurde analog zu den Phenylborolen anhand der Umsetzung mit verschiedenen Pyridinen untersucht. Die starke Lewis-Acidität der Borol-Einheit ermöglichte die Isolierung der Verbindung **85**, bei der ein Stickstoffatom der zweizähligen Base unkoordiniert vorlag. Dies steht im Gegensatz zu Ferrocenylboranen, welche von *M. Wagner* untersucht wurden.<sup>[147]</sup> Eine stufenweise Koordination der beiden Basen-Äquivalente wurde bei der Umsetzung von **78** beobachtet. Dies konnte auf die starke Wechselwirkung zwischen Eisen- und Borzentrum zurückzuführen werden. Das Bisborol **78** wurde mit einem Äquivalent Base umgesetzt, wodurch die Verbindung **88** isoliert werden konnte. Hier lag eine Situation wie in **25** vor. Da das Borzentrum durch die Quarternisierung nicht mehr mit dem Eisenzentrum wechselwirken kann, wurde die Wechselwirkung zu dem verbleibenden  $sp^2$ -hybridisierten Bor-Zentrum entsprechend stärker. Dies konnte anhand der zu **25** vergleichbaren  $^{11}B$  NMR-Verschiebung sowie durch die annähernd gleichen Bor-Eisenabstände verdeutlicht werden. Eine solche stufenweise Koordination von Lewis-Basen an Polyborole konnte nur dann beobachtet werden, wenn eine Konjugation der Borol-Einheiten wie z. B. in **47** vorlag.

### III. Zusammenfassung

---



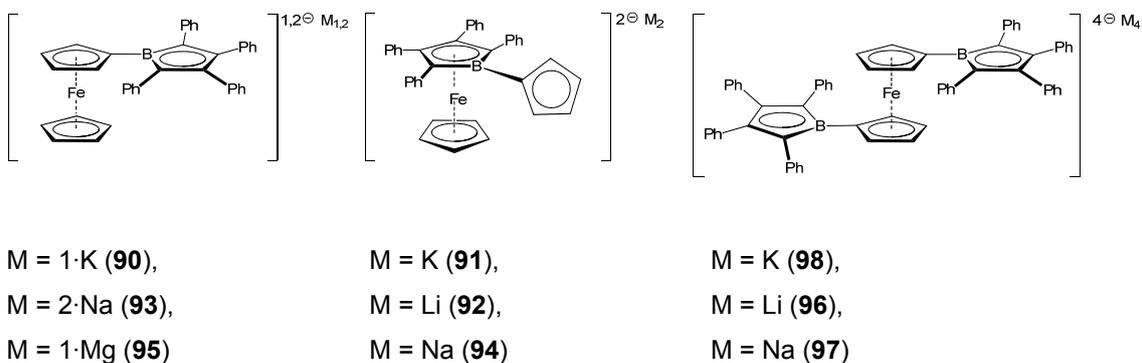
**Abbildung 85.** Darstellung [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) und [1,3-Bis-2,3,4,5-tetra-phenylboroly]cymantren] (**102**) Addukte.

Neben der Erweiterung der Ferrocenylborolderivate um **78** und **82** wurden die Cymantrenylborole **100** und **102** hergestellt. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Metallzentrum konnte in der Festkörperstruktur von **100** beobachtet werden. Diese war jedoch aufgrund der sterisch anspruchsvolleren CO-Liganden, welche außerdem durch ihre elektronenziehende Wirkung die Elektronendichte am Metallzentrum verringern, weniger ausgeprägt als in **25**. Das Bisborol **102** erwies sich im Vergleich zu **78** als relativ instabil. Dies kann auf die direkte Wechselwirkung der Borol-Einheiten über den konjugierten *Spacer* und die noch weiter verringerte Stabilisierung durch das Metallzentrum zurückgeführt werden. Eine bis dahin nicht beobachtete Aufspaltung der <sup>13</sup>C NMR-Signale wurde bei der Umsetzung von **102** mit zwei Basenäquivalenten beobachtet, was durch eine asymmetrische Anlagerung der Basen an die Borol-Einheiten verursacht wurde. Festkörperstrukturanalysen zeigten, dass eine Base jeweils oberhalb der Ebene, die durch den C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Ring definiert wird, koordiniert und das Borol somit zu dem Mn(CO)<sub>3</sub>-Fragment hin abwinkelt. Das zweite Äquivalent Base koordiniert von unterhalb dieser Ebene und verursacht eine entsprechende entgegengesetzte Abwinkelung.

### III. Zusammenfassung

Da Borole mit ihrem antiaromatischen  $4\pi$ -Elektronensystem prinzipiell dazu in der Lage sind, zwei Elektronen aufzunehmen und somit ein aromatische Borol-Dianion zu bilden, wurde die Reduktionschemie der hier beschriebenen Borol-Derivate untersucht. Hierzu wurden cyclovoltammetrische Messungen vorgenommen, mit denen die Reduktionspotentiale der freien Borole bestimmt wurden. Hier zeigte sich, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Elektronendichte an den Borzentren und der Lage des ersten Reduktionspotentials besteht. Die erste Reduktion des relativ elektronenreichen Borols **25** zum Monoradikal findet bei einem Potential von  $E^{0}_{1/2} = -1.95\text{ V}$  statt. Das korrespondierende Bisborol **78**, welches ein deutlich elektronenärmeres Borzentrum aufweist, wird im Gegensatz dazu schon bei einem Potential von  $E^{0}_{1/2} = -1.78\text{ V}$  reduziert. Bei dem Bisborol-Derivat des Cymantrens **102** konnten drei Reduktionsschritte cyclovoltammetrisch erfasst werden. Die Reduktion verläuft über das Monoradikal zum Diradikal. Die letzten beiden Reduktionen zum Tetraanion laufen konzertiert ab, da beginnend mit dem Diradikal keine Wechselwirkung zum Metallzentrum vorhanden ist.

Neben der elektrochemischen Reduktion der Borole wurde die chemische Reduktion anhand der Umsetzung mit verschiedenen Hauptgruppenelementen vorgenommen.

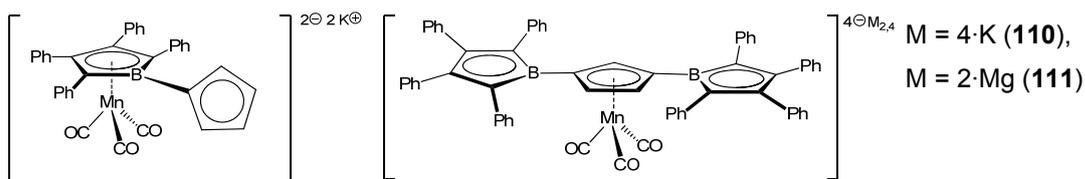


**Abbildung 86.** [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocen] (**78**) Mono-, Di- und Tetraanionen.

Mono- und Dianionen sowie Tetraanionen konnten von **25** und **78** erhalten werden. Bei der teilweisen Reduktion von **25** mit Kalium entstand das Monoradikal **90**, in welchem anhand von ESR-Spektren eine starke Wechselwirkung zwischen dem Boratom und dem

### III. Zusammenfassung

ungepaarten Elektron nachgewiesen werden konnte. Trotzdem liegt in **90** eine relativ große Delokalisation der ungepaarten Spindichte über den  $BC_4$  Ring vor. Die Wechselwirkung zwischen Bor und Eisen ist dagegen fast vollständig aufgehoben. Bei dem zweiten Reduktionsschritt zum Dianion **91** konnte außerdem eine Migration des Borol-Dianions zum Eisenzentrum festgestellt werden. Diese unerwartete Wanderung kann auf die bessere  $\pi$ -Donor-Fähigkeit des Borol-Dianions im Vergleich zu  $Cp^-$  zurückgeführt werden. Bei genaueren Studien mit weiteren Hauptgruppenelementen konnte festgestellt werden, dass im Fall von Natrium vier Äquivalente an Reduktionsmittel vorhanden sein müssen um die Migration auszulösen. Das zweiwertige Magnesium hingegen kann auch durch Einsatz im Überschuss keine Umlagerung bewirken. Dies kann auf die geringere Freiheit des Magnesium-Dikations in Bezug auf die Koordinationsmöglichkeiten zurückgeführt werden.



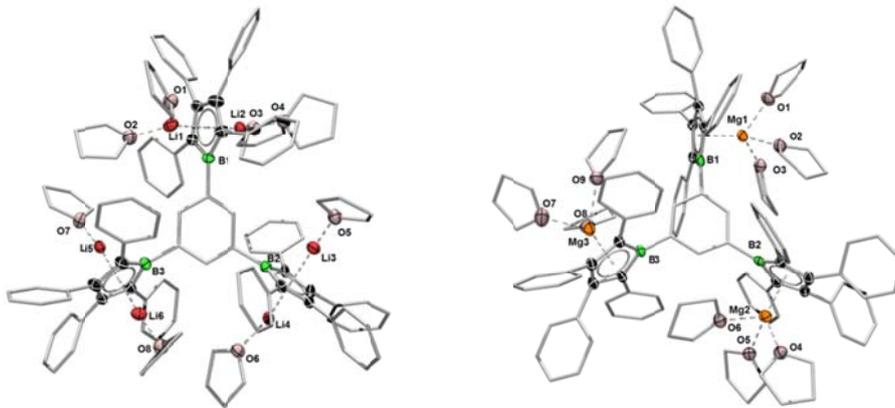
**Abbildung 87.** [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) und [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyl-cymantren] (**102**) Di- und Tetraanionen.

Eine analoge Umlagerung wie bei **25** wurde auch bei der Reduktion von **100** beobachtet. Bei der Reduktion von **102** zu den entsprechenden Tetraanionen konnte im Fall von Magnesium ein ungewöhnlicher verbrückender Koordinationsmodus eines CO-Liganden beobachtet werden. Über einen Sauerstoff wurde das Magnesiumkation koordiniert was auch anhand von IR-Spektren gezeigt werden konnte. Die Schwächung der CO-Bindung durch die Verbrückung verursacht eine Änderung der CO-Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen.

Die Einführung von sechs negativen Ladungen in ein Molekül konnte bei der Reduktion des Trisborols **49** zum Hexaanion verwirklicht werden. Diese Verbindungen erwiesen sich als extrem empfindlich gegenüber Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Aufklärung der Festkörperstruktur konnte jedoch, zumindest im Hinblick auf die Konstitution der Hexaanionen, vorgenommen werden.

### III. Zusammenfassung

---



**Abbildung 88.** 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (**49**) Hexaanionen.

Im Gegensatz zu den Erwartungen erwiesen sich alle Borol-Anionen als äußerst empfindlich. Die Stabilisierung durch Entstehung eines aromatischen Systems wird wahrscheinlich von der erhöhte Ladung im Molekül kompensiert. Bei den Anionen konnte eine Empfindlichkeit gegenüber Hochvakuum festgestellt werden. Dies kann auf eine Abspaltung der koordinierenden Solvens-Moleküle zurückgeführt werden, welche eine stabilisierende Funktion haben und deren Entfernung zur Zersetzung der Verbindungen führt.

## IV. Summary

---

### IV. Summary

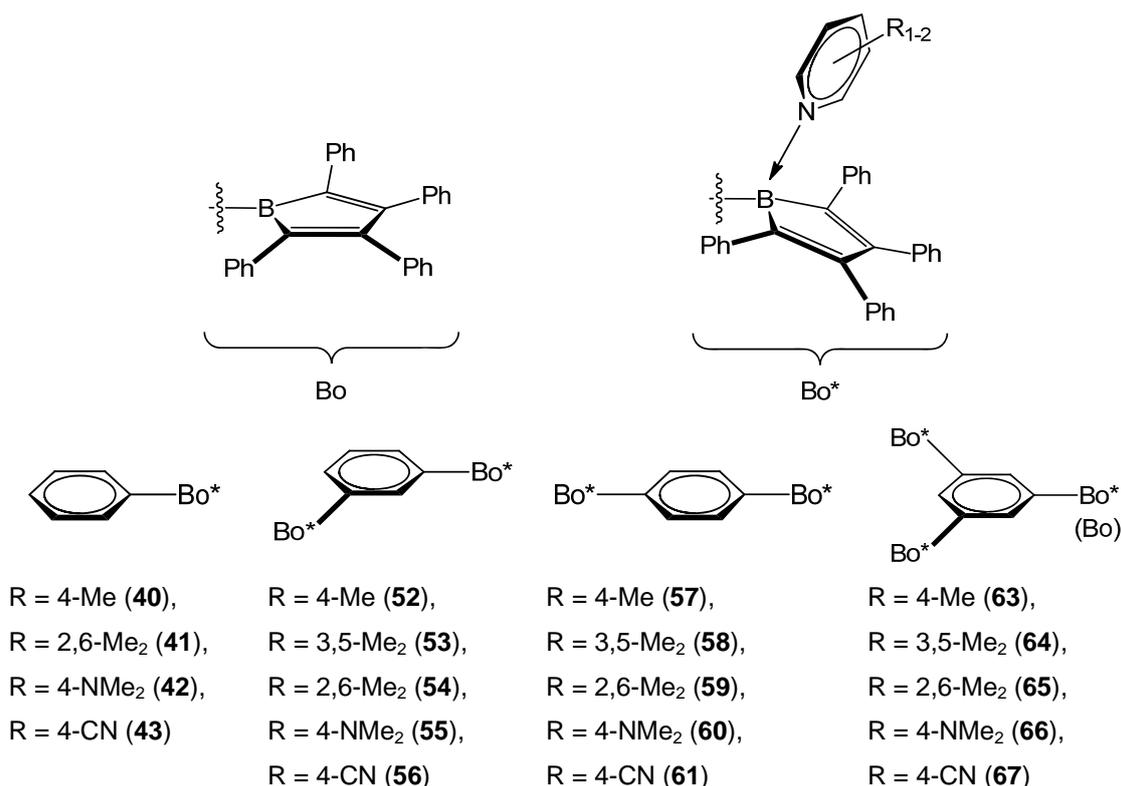


**Figure 89.** Color range of different borole derivatives.<sup>[156]</sup>

After the first successful synthesis of free boroles in the late 1960s, borole chemistry did not attract much attention over a period of nearly 40 years apart from a few exceptions, even though boroles offer unique properties such as extreme Lewis acidity and strong absorption in the visible region of the spectrum (figure 91). These properties are significantly affected by the substituent at the boron center. Absorptions within the whole range of the visible spectrum can be obtained by careful adjustment of the electronic characteristics of the substituent. In 2008 the first example for a solid state structure of a free borole was contributed by the group of *H. Braunschweig*. Furthermore, with the synthesis of 1-chloro-2,3,4,5-tetraphenylborole (**26**) the basis for a range of novel borole derivatives was established. The substitution pattern at the boron center was extended to metal-complexes by the synthesis of 1-ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole (**25**). In case **47** and **49** it was possible to connect borole moieties over a conjugated spacer.

## IV. Summary

Based on these results this work contains the syntheses of novel borole derivatives as well as contributions to the coordination and reduction chemistry of known and novel boroles. Additionally, the possibility to use non-standard analytic methods such as cyclic voltammetry, EPR spectroscopy, raman spectroscopy and UV-vis spectroscopy was of special interest. Rating of Lewis acidities was achieved by base transfer reactions.



**Figure 90.** Phenylborole Lewis base adducts.

The range of arylboroles was extended by the synthesis of 1,3-bis(2,3,4,5-tetra-phenylboroly)benzene (**51**). Afterwards, the coordination chemistry of the phenyl-boroles was studied by the reaction with several pyridine derivatives (figure 92). Depending on the chemical nature of the bases, significant differences were observed concerning the properties of the adducts, obtained by the coordination. The use of electron rich bases like 4-picoline, 3,5-lutidine or 4-DMAP yielded in the classical color change of the boroles from deep blue to light yellow. When the electron deficient base pyridine-4-carbonitrile was

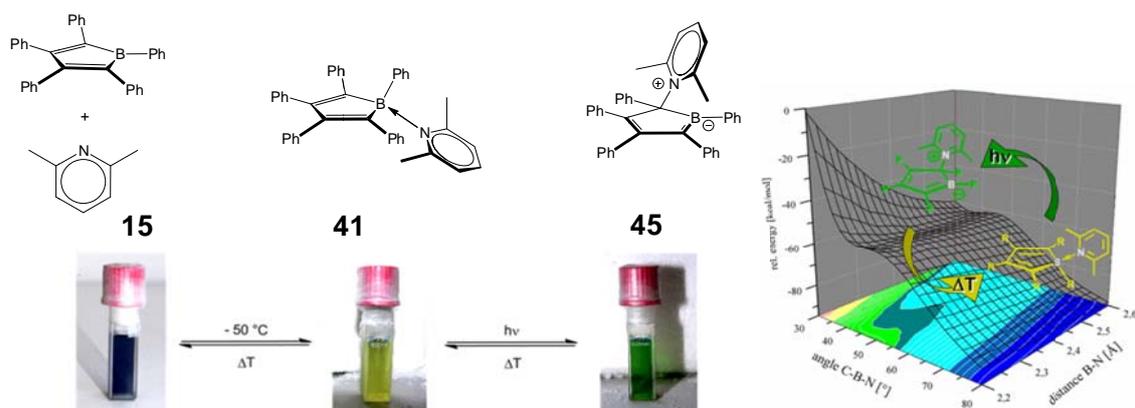
## IV. Summary

---

used, a drastic color change to dark red was observed. It is possible to assign these findings to an additional *charge-transfer* band, effected by the electron withdrawing CN-group at the *para* position of the base. Most of the adducts of 1,4-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzene (**47**) show only very poor solubility. This inhibited the full characterization of the compounds in some cases. The coordination of sterically demanding bases like 2,6-lutidine to the trisborole **49** resulted in the coordination of only two equivalents of base and one free borole moiety in the compound **67**.

The reaction of pentaphenylborole with 2,6-lutidine yielded a frustrated Lewis pair, which showed thermochromic as well as photochromic behavior. At ambient temperature the color of the solution of adduct **41** was blue. Cooling to  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  entailed a color change to light yellow. A fast dissociation-association process was found, in which 30% of the borole remains uncoordinated in solution at room temperature and entail the blue color. Cooling leads to a shift of the equilibrium to the side of the adduct, which results in the color change to yellow. By UV-vis titration and temperature depending  $^{11}\text{B}$  NMR experiments, the association constant ( $K_{\text{Ass}} = 380\text{ L/mol}$ ) the thermodynamic constants ( $\Delta H = -81\text{ kJ/mol}$ ) ( $\Delta S = -244\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ) of the system could be determined. By comparison with other frustrated Lewis pairs known to the literature, the classification of **41** as such was possible. In addition to the thermochromic a photochromic effect was observed by irradiation of a solution of **41** at low temperatures. The drastic color change from yellow to dark green was accompanied by the rearrangement of the adduct. The  $^{11}\text{B}$  NMR-Spectrum as well as computational calculations revealed a shift of the base from boron to the adjacent carbon atom, under the formation of a boron-carbon double bond.

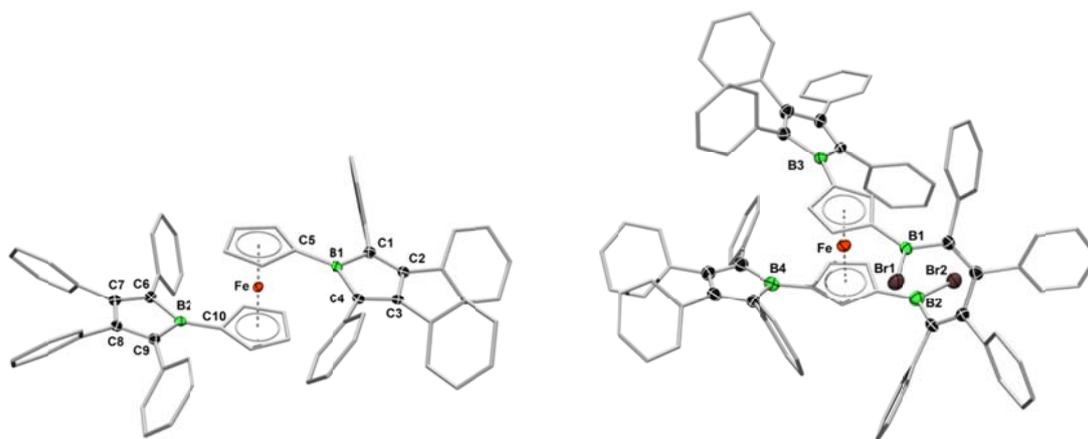
## IV. Summary



**Figure 91.** Thermochemical and photochemical behavior of the 2,6-lutidine base adduct of pentaphenylborol (**15**).

The rearrangement product was only stable at low temperatures as a result of a very small barrier of 4 kcal/mol for the reverse reaction to the adduct **41** (figure 93). The two processes were found to be totally reversible.

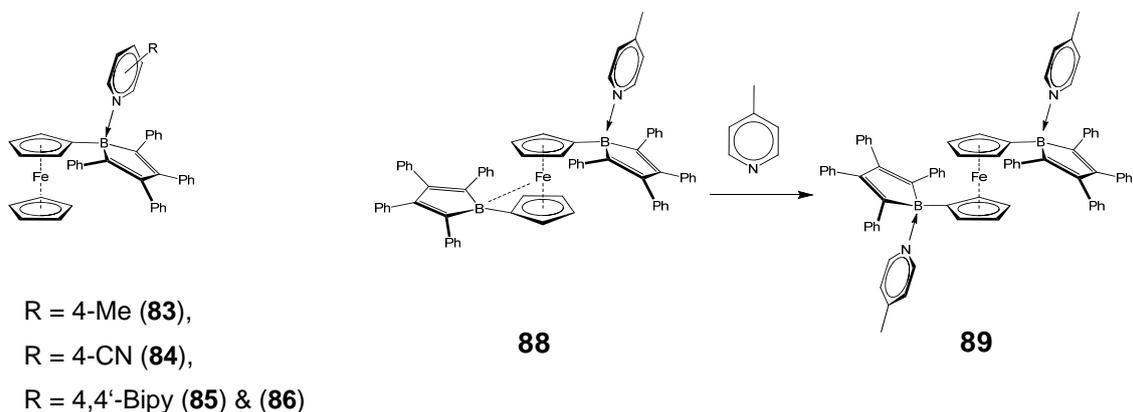
After the synthesis of [1-ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole] (**25**)<sup>[39]</sup> the corresponding bisborole, [1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)ferrocene] (**78**), was prepared. The solid state structure of **78** proved the decrease of the interaction between the electron deficient boron center and the metal center. This interaction was already found in **25** and observed by raman spectroscopy in this work as well.



**Figure 92.** Solid state structures of [1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)ferrocene] (**78**) (left) and [ansa-1,1'-diboradibromo(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)ferrocene] (**82**) (right).

## IV. Summary

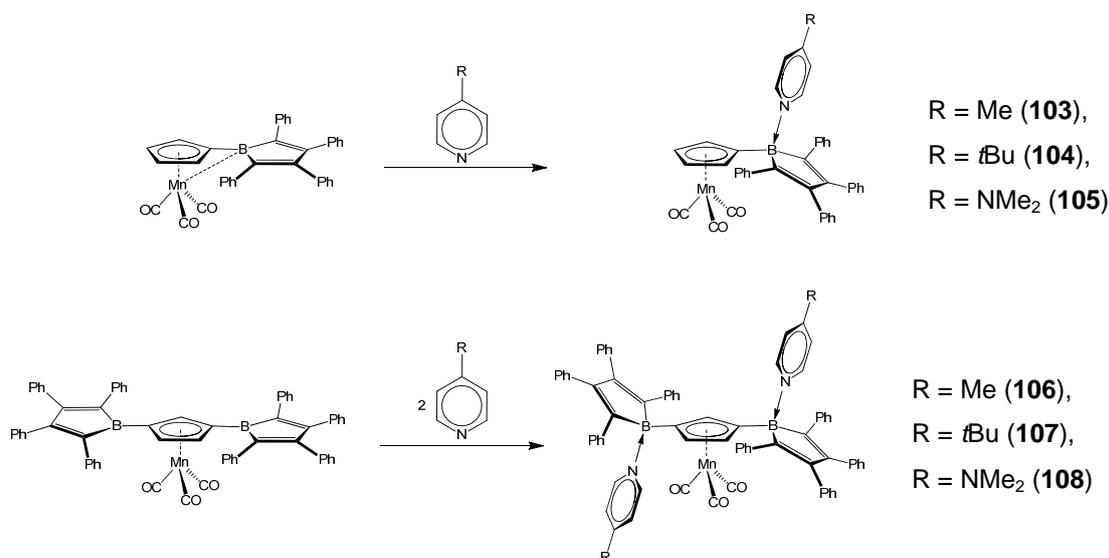
The attempts to synthesize the tetraborole 1,1',3,3'-tetrakis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocene (**80**) resulted in the isolation of a bisboroleferrocene, which was bridged by a B(Br)C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>B(Br) unit. The molecular structure of **83** supported the constitution of the compound and indicated that sterical congestion prevents the substitution of ferrocene with four borole units.



**Figure 93.** 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole (**25**) and [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) base adducts.

The coordination chemistry of **25** and **78** was studied in analogy to the phenyl boroles by the reaction with several different pyridine derivatives. The pronounced Lewis acidity of the borole subunit leads to the isolation of compound **85**, in which one nitrogen atom of the bidentate base remained uncoordinated. This observation is in contrast to the ferrocenylboranes studied by *M. Wagner*.<sup>[147]</sup> The stepwise coordination of 4-picoline was observed in the case of bisborole **78**. Therefore the isolation and full characterization of the adduct **88** was possible. The situation present in **88** is comparable to **25**. Due to the tetracoordination of one boron center the interaction between the metal complex and the boron is cleft. The second, free borole moiety is able to interact stronger with the electron density, provided by the iron atom. This could be confirmed by a <sup>11</sup>B NMR signal comparable to **25** as well as the structural features. A stepwise coordination of the base was also observed in bisborole **47**, in which a certain conjugation between the borole moieties is present.

## IV. Summary



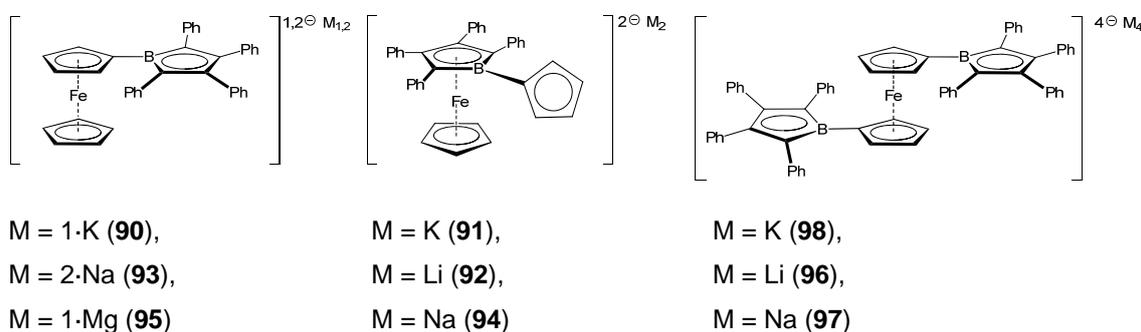
**Figure 94.** Synthesis of [1-cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) and [1,3-bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantrene] (**102**) base adducts.

In addition to the extension of the ferrocenylborole derivatives by **78** and **82**, the two cymantrenyl boroles **100** and **102** were prepared. A comparable interaction between the boron atom and the metal center was observed in the solid state structure of **100**. In contrast to **25** this interaction was found to be significantly reduced, which could be assigned to the electron withdrawing effect of the CO ligands, which reduce the electron density at the metal center. The sterical demand of the CO groups must also be taken into account. The corresponding bisborole **102** was found to be more sensitive compared to **78**. This could be assigned to the direct conjugation of two borole moieties over a C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-ring and further destabilization due to the reduction of boron metal interactions. The doubling of all borole-related <sup>13</sup>C NMR signals was found in the base adduct of **102**, indicating an asymmetric molecule after the coordination of two equivalents of base. This was confirmed by the solid state structures of the adducts, which showed that one base is coordinated from above the plane defined by the C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-ring and the other one is coordinated from underneath. Therefore, one borole moiety is bent to the Mn(CO)<sub>3</sub> unit and the other is bent in opposed direction.

## IV. Summary

Due to the antiaromatic  $4\pi$ -electron system, boroles are able to accept two electrons to form the  $6\pi$ -electron containing, aromatic borole-dianions. The reduction chemistry of the borole derivatives present in this work was studied by cyclic voltammetry to obtain the reduction potentials. A direct relation between the electron density at the boron center and the potential of the first reduction process was found. For example the relatively electron rich borole **25** shows its first reduction wave at a potential of  $E_{1/2}^0 = -1.95$  V, whereas the bisborole **78** is reduced at a more positive potential of  $E_{1/2}^0 = -1.78$  V. This is due to the increased electron deficiency of the boron centers in **78**. It was possible to observe three reduction waves for the bisborole **102**. The reduction pathway from the neutral borole to the mono-, diradical and tetraanion could be followed. The last two reduction steps to the tetraanion are concerted, which is due to the absence of boron metal interaction after the formation of the diradical-dianion.

Furthermore, the chemical reduction of the borole derivatives was accomplished by the reaction with several main group metals.

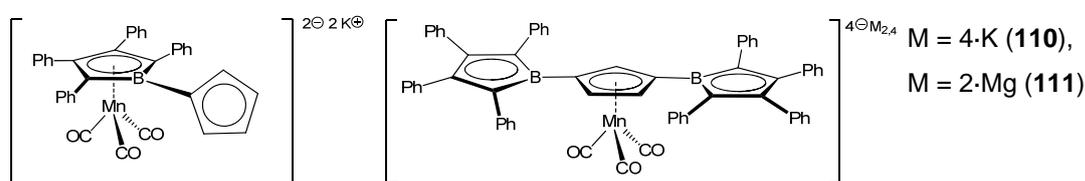


**Figure 95.** [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole] (**25**) and [1,1'-bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylferrocene] (**78**) mono-, di- and tetraanions.

Mono- and dianions as well as tetraanions could be obtained from the ferrocenylboroles **25** and **78**. The reduction of **25** to monoradical **90** was studied by EPR spectroscopy, which revealed a strong coupling of the spin with the boron nucleus. Using spin density calculations, the unpaired electron in **90** was found to be delocalized over the  $BC_4$  ring and the absence of an interaction between the boron and the iron center was demonstrated. Furthermore, it was found, that the second reduction step to the dianion was accompanied

## IV. Summary

by the migration of the borole dianion moiety to the iron center under the destruction of the ferrocenyl moiety. This was assigned to the increased  $\pi$ -donating ability of the borole dianion in comparison to the Cp-ligand. More detailed studies with other main group metals showed that in the case of sodium as reducing agent the migration is only initiated by the use of four equivalents of sodium. On the other hand, no migration was found when the bivalent metal magnesium was used, even when an excess was provided. This was assigned to the decreased coordination possibilities in the case of magnesium as counter cation.

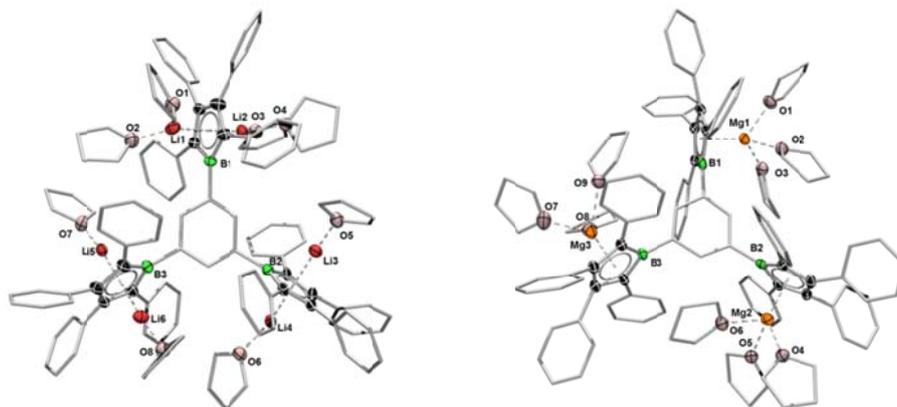


**Figure 96.** [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborole] (**100**) and [1,3-bis-2,3,4,5-tetraphenylborolycymantren] (**102**) di- and tetraanions.

Similar migration processes were found by the reduction of borole **100**. In the case of magnesium as counter cation the four electron reduction of **102** to the corresponding tetraanion produced a rare end-on coordination modus of one CO group of the Mn(CO)<sub>3</sub>-moiety, in which the CO bridges the magnesium cation with the manganese center. The bridging resulted in the weakening of the CO bond, which was studied by IR spectroscopy.

## IV. Summary

---



**Figure 97.** 1,3,5-tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzene (**49**) hexaanions.

The introduction of six negative charges to a borole derivative was realized by the reduction of trisborole **49**. The obtained hexaanions were found to be extremely sensitive toward air, moisture and high vacuum as well. Nevertheless, the structural characterization was accomplished.

In contrast to the prospects, all borole anions proved to be extremely sensitive. The formation of an aromatic system does not seem to stabilize the boroles. Extreme sensibility towards high vacuum was observed for the anions. It can be assumed that the application of high vacuum leads to removal of the stabilizing solvent molecules which accordingly results in the decomposition of the compounds.

### IV. Experimentelle Arbeiten

#### 1. Allgemeines

##### 1.1. Arbeitsmethoden

Sämtliche Reaktionen wurden mit den üblichen Standard Schlenk- und Kanülentechniken unter einer Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in einer Glove-Box der Firma MBraun durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, vor Gebrauch unter einer Argonatmosphäre destilliert und dreifach entgast: Benzol (K), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), DEE (Na/K), Hexan (Na/K), THF (Na/K), Toluol (K). Die Lagerung erfolgte über aktivierten Molekularsieb (4 Å). Deuterierte Lösungsmittel wurden durch zwei *freez-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend über aktiviertem Molekularsieb gelagert. 4-Picolin, 2,6-Lutidin, 3,5-Lutidin und 4-*tert*-Butylpyridin wurden über CaH<sub>2</sub> absolutiert und unter Argonatmosphäre destilliert.

##### 1.2. Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden entweder an einem Bruker Avance 200 (<sup>1</sup>H: 200.1 MHz, <sup>11</sup>B: 64.2 MHz) einem Bruker Avance 400 (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz) oder einem Bruker Avance 500 (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>15</sup>N: 50.7 MHz) gemessen. Als externer Standard wurde bei <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Messungen Tetramethylsilan, bei <sup>11</sup>B NMR-Messungen [BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>] und bei <sup>15</sup>N NMR-Messungen Formamid 90% in D<sub>6</sub>-DMSO verwendet. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Messungen bei 296.0 K durchgeführt. UV-Vis-Spektren wurden an einem JASCO-V660 UV-Vis-Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH,

## V. Experimentelle Arbeiten

---

durchgeführt oder an einem CHNS-932 der Firma Leco. Die IR-Spektren wurden an einem JASCO FT/IR-6200 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden am Feststoff in einer Innovative Technology PureLab Glovebox unter Verwendung eines PIKE HWG vorgenommen. Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem EG&G Potentiostat (PAR-model 263A) und einer elektrochemischen Zelle für empfindliche Verbindungen durchgeführt. Die Messapparatur bestand aus einer frisch polierten Platinscheibe als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einem Silberdraht als Referenzelektrode ( $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  oder  $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAR}^f]$  (0.1 M) als Elektrolyt). Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar kalibriert, welches ein Potential von  $E^{0}_{1/2} = 0.352 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  besitzt. Die Messungen wurden unter einer Argonatmosphäre in THF durchgeführt, welches über Alox der Aktivitätstufe 1 getrocknet wurde.

### 1.3. Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt:  $\text{Me}_2\text{SnC}_4\text{Ph}_4$  (**14**),<sup>[35]</sup> 1,3-( $\text{BBr}_2$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**50**),<sup>[157]</sup> 1,4-( $\text{BBr}_2$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**46**),<sup>[157]</sup> 1,3,5-( $\text{BBr}_2$ )<sub>3</sub>- $\text{C}_6\text{H}_3$  (**48**),<sup>[157]</sup> Fc-1,1'-( $\text{BBr}_2$ )<sub>2</sub> (**77**),<sup>[142]</sup> Fc-1,1',3,3'-( $\text{BBr}_2$ )<sub>4</sub> (**79**),<sup>[157]</sup> CymBBr<sub>2</sub> (**99**),<sup>[146]</sup> Stil-4,4'-( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub> (**70**),<sup>[158,159]</sup> Pentaphenylborol (**15**),<sup>[35]</sup> [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**),<sup>[39]</sup> 1,4-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**47**),<sup>[140]</sup> 1,3,5-Tris-2,3,4,5-tetraphenylborolylylbenzol (**49**),<sup>[140]</sup>. Cym-1,3-( $\text{BBr}_2$ )<sub>2</sub> (**101**) wurde nach der literaturbekannten Darstellung zusätzlich durch eine Feststoffdestillation von CymBBr<sub>2</sub> getrennt.<sup>[160]</sup> Alle weiteren Verbindungen wurden käuflich erworben und soweit nicht anders erwähnt ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

### 2. Synthese von Pentaphenylborol Lewis-Basen-Addukten

#### Synthese von Pentaphenylborol-1-(4-methylpyridin) (**40**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) Pentaphenylborol (**15**) in 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurden  $6.6 \mu\text{L}$  ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin gegeben. Ein Farbumschlag der blauen Lösung nach gelb konnte beobachtet werden. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte **40** als gelber Feststoff erhalten werden, welcher im Hochvakuum getrocknet wurde. Laut  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verlief die Bildung von **40** quantitativ (Isolierte Ausbeute 30.9 mg,  $5.75 \cdot 10^{-5}$  mol; 85%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.45$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 6.65–6.67 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.84–6.90 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.95–7.03 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.15–7.22 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.28–7.29 (d, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 7.40–7.42 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.54–8.55 (d, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.5$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.71$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 124.55, 125.67, 126.69, 127.46, 127.52, 127.63, 129.19, 130.67, 133.71 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 140.58, 143.35 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 145.83 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 150.44, 154.34 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 158.49 ( $\text{C}_q$ , B=C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{BN}$  (537.51 g/mol): C 89.38, H 6.00, N 2.61; gef. C 89.93, H 6.40, N 2.87; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 355 nm (8340 L/(mol·cm)), 256 nm (25275 L/(mol·cm)).

#### Synthese von Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin) (**41**).

Zu einer Lösung aus 15.0 mg ( $3.38 \cdot 10^{-5}$  mol) Pentaphenylborol (**15**) in 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurden  $3.4 \mu\text{L}$  ( $3.38 \cdot 10^{-5}$  mol) 2,6-Lutidin gegeben. Dabei war keine Farbänderung der blauen Lösung bei Raumtemperatur zu beobachten. Abkühlung der Lösung auf  $-50^\circ\text{C}$  führte zu einer Farbänderung nach gelb. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden gelbe Kristalle von **41** erhalten. Die Umsetzung erfolgte laut Tieftemperatur NMR-Spektroskopie vollständig.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 232 K):  $\delta$  = 1.57 (s, 3H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29 (s, 3H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.62–6.63 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.86–7.02 (m, 19H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09–7.11 (d, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>H-2,6-Me<sub>2</sub>), 7.20–7.21 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.47–7.49 (d, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>H-2,6-Me<sub>2</sub>), 7.83–7.86 (t, 1H, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>H-2,6-Me<sub>2</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 232 K):  $\delta$  = 3.3; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 232 K)  $\delta$  = 24.00, 27.88 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 120.66, 124.76, 124.82, 125.82, 126.83, 127.22, 127.60, 127.73, 129.18, 130.67 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> & NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-2,6-Me<sub>2</sub>), 140.24, 140.96, 143.96, 148.61 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 151.78, 156.8 (C<sub>q</sub>, B–C=C), 158.86, 161.4, 162.6 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>41</sub>H<sub>34</sub>BN (551.52 g/mol): C 89.29, H 6.21, N 2.54; gef. C 88.34, H 6.41, N 2.99.

### **Photoinduzierte Umlagerung von Pentaphenylborol-1-(2,6-dimethylpyridin) (41) zu Pentaphenylborol-2-(2,6-dimethylpyridin) (45).**

Eine Lösung aus 20.0 mg (4.5·10<sup>-5</sup> mol) Pentaphenylborol (**15**) in 0.6 mL D<sub>8</sub>-Toluol wurde mit 5.2  $\mu$ L (4.5·10<sup>-5</sup> mol) 2,6-Lutidin versetzt. Das Gemisch wurde auf –50 °C abgekühlt, wobei sich die blaue Lösung gelb verfärbte. Anschließend wurde das Gemisch bei dieser Temperatur für 24 h mit UV-Licht (Quecksilberdampflampe P = 180 W) bestrahlt wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach tief grün änderte. Die Umsetzung von **41** zu **45** verlief vollständig, was durch NMR-Spektren belegt werden konnte.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-Tol, 232 K):  $\delta$  = 1.66 (s, 6H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.65–5.67 (d, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>H-2,6-Me<sub>2</sub>), 6.29–6.30 (t, 1H, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>H-2,6-Me<sub>2</sub>), 6.59–6.62 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.62–6.66 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.70–6.73 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.83–6.86 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90–7.18 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.25–7.28 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.35–7.36 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.81–7.83 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-Tol, 232 K):  $\delta$  = 39.7; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-Tol, 232 K)  $\delta$  = 23.5 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 63.5 (C<sub>q</sub>), 121.8, 122.9, 123.9, 124.6, 125.3, 126.4, 126.9, 130.5, 130.9 (CH), 134.7 (C<sub>q</sub>), 136.3 (CH), 138.8 (C<sub>q</sub>), 140.1 (CH), 142.4, 144.5, 144.9, 155.7, 158.1 (C<sub>q</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>2</sub>-2,6-Me<sub>2</sub>); **<sup>15</sup>N NMR** (51 MHz, D<sub>8</sub>-Tol, 232 K)  $\delta$  = –153.8.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von Pentaphenylborol-1-(4-dimethylaminopyridin) (**42**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) Pentaphenylborol (**15**) in 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.2 mg ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Dimethylaminopyridin gegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der blauen Lösung nach gelb beobachtet werden. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte **42** als gelber Feststoff erhalten werden, welcher im Hochvakuum getrocknet wurde. Laut  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verlief die Bildung von **42** quantitativ (Isolierte Ausbeute 31.9 mg,  $5.63 \cdot 10^{-5}$  mol; 83%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.05 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.48–6.49 (d, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ ), 6.72–6.73 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.87–6.93 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.98–7.04 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.14–7.21 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.44–7.45 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.18–8.19 (d, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.3;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = 39.72 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 106.73 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 124.26, 125.32, 125.47, 127.41, 127.43, 129.29, 130.76, 133.90 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 141.01, 143.98 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ ), 145.58 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ ), 149.83, 155.80 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 158.96 ( $\text{C}_q$ , B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{BN}_2$  (566.56 g/mol): C 86.92, H 6.23, N 4.94; gef. C 86.26, H 6.26, N 5.01; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 352 nm (9398 L/(mol·cm)), 282 nm.

### Synthese von Pentaphenylborol-1-(pyridin-4-carbonitril) (**43**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) Pentaphenylborol (**15**) in 0.6 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurden 7.0 mg ( $6.75 \cdot 10^{-5}$  mol) Pyridin-4-carbonitril gegeben. Ein Farbumschlag der blauen Lösung nach rot konnte beobachtet werden. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte **43** als roter Feststoff erhalten werden, welcher im Hochvakuum getrocknet wurde. Laut  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verlief die Bildung von **43** quantitativ (Isolierte Ausbeute 26.1 mg,  $4.76 \cdot 10^{-5}$  mol; 71%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 6.48–6.49 (d, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 6.64–6.66 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.88–7.03 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.16–7.25 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.38–7.40 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.68–7.69 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 8.86–8.87 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 4.7;

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  = 115.15 (C<sub>q</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-C-CN), 125.02 (C<sub>q</sub>, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-C-CN), 125.05, 125.98, 126.19, 127.57, 127.80, 127.95, 128.06, 130.55, 133.39 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> & NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-C-CN), 139.99, 142.49 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147.19 (CH, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-C-CN), 151.20 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 158.35 (C<sub>q</sub>, B-C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>40</sub>H<sub>29</sub>BN<sub>2</sub> (548.50 g/mol): C 87.59, H 5.33, N 5.11; gef. C 87.14, H 5.35, N 5.42; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 510 nm (872 L/(mol·cm)), 347 nm (9604 L/(mol·cm)), 257 nm (27054 L/(mol·cm)).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### **3. Synthese von Bis- und Tris-borolybenzolen sowie Lewis-Säure-Base-Addukte und Reduktion**

#### **Synthese von 1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolybenzol (51).**

Zu einer Lösung aus 0.41 g ( $9.85 \cdot 10^{-4}$  mol) 1,3-Bis(dibromboryl)benzol (**50**) in Toluol (7 mL) wurden über einen Zeitraum von 20 Min 1.00 g (1.98 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in Toluol (10 mL) getropft. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von blass gelb nach tiefblau. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt währenddessen ein blauer Feststoff ausfiel. Nach Filtration erhielt man 0.58 g ( $7.20 \cdot 10^{-4}$  mol; 73%) **51** als dunkel blauen Feststoff, welcher mit Hexan gewaschen ( $2 \times 7$  mL) und im Hochvakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 313 K):  $\delta = 6.72\text{--}6.77$  (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.98\text{--}7.04$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.07\text{--}7.10$  (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $7.27\text{--}7.32$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 373 K):  $\delta = 68$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 313 K):  $\delta = 125.81, 126.04, 127.47, 127.52, 127.79$  (CH), 128.52 (Cq), 129.63, 129.93 (CH), 136.79, 139.41 (Cq), 140.32, 144.66 (CH); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{62}\text{H}_{44}\text{B}_2$  (810.66 g/mol): C 91.86, H 5.47; gef. C 91.72, H 5.37; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 565 nm (832 L/(mol·cm)), 358 nm, 252 nm.

#### **Synthese der Addukte 52-56**

#### **Synthese von 1,3-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (52).**

Zu einer Lösung aus 50.0 mg ( $6.17 \cdot 10^{-5}$  mol) **51** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 12.0  $\mu\text{L}$  ( $1.23 \cdot 10^{-4}$  mol) 4-Picolin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit Hexan gewaschen ( $2 \times 2$  mL) und im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung zu **51** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Das Addukt **52** wurde als gelber Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 38.9 mg,  $3.89 \cdot 10^{-5}$  mol; 63%).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s, 6H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>), 6.73–6.75 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.84–6.85 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90–6.91 (m, 16H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.93–6.96 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.08–7.09 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.12–7.13 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 7.79 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.47–8.48 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.9; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.62 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>), 124.31, 125.00 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.40 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 126.33 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126.66, 127.30, 127.45 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.39 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.39 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.84 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.96, 140.80 (C<sub>q</sub>), 143.78 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 145.84, 150.08, 153.26 (C<sub>q</sub>), 158.80 (C<sub>q</sub>, B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>74</sub>H<sub>58</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (996.91 g/mol): C 89.16, H 5.86, N 2.81; gef. C 88.47, H 6.28, N 2.68; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 350 nm (14444 L/(mol·cm)).

### Synthese von

#### 1,3-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (53).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg (3.70·10<sup>-5</sup> mol) **51** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 8.4  $\mu$ L (7.40·10<sup>-5</sup> mol) 3,5-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **53** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **53** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 27.3 mg, 2.66·10<sup>-5</sup> mol; 72%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.07 (s, 12H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.76–6.79 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.85–6.94 (m, 32H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.03–7.05 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.09–7.12 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.51 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3,5-Me<sub>2</sub>), 7.77 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.20 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3,5-Me<sub>2</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.0; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 18.49 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 124.34, 125.33 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.77 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.17, 127.53, 129.22 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.91 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.85 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135.31 (C<sub>q</sub>), 137.42 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.73 (C<sub>q</sub>), 141.92, 143.96 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3,5-Me<sub>2</sub>), 144.29, 149.72 (C<sub>q</sub>), 158.55 (C<sub>q</sub>, B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>76</sub>H<sub>62</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (1024.97 g/mol): C 89.06, H 6.10, N 2.73; gef. C 88.12, H 6.41, N 2.76; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 347 nm (13121 L/(mol·cm)), 255 nm.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

#### **1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (54).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **51** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.6  $\mu\text{L}$  ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 2,6-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rotbraun zu beobachten war. Die Umsetzung zu **54** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **54** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 29.6 mg,  $2.89 \cdot 10^{-5}$  mol; 78%).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $\delta$  = 1.32 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ ), 3.31 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ ), 5.82–5.83 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.42–6.44 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.75–7.06 (m, 42H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{C}_6\text{H}_4$  &  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ), 7.39–7.41 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ), 8.20 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $\delta$  = 3.6;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $\delta$  = 23.40, 26.67 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ ), 119.90, 123.42, 123.53, 124.75, 124.85, 125.49, 126.36, 126.50, 126.72, 127.10, 127.71, 129.48 (CH), 129.82 ( $\text{C}_q$ ), 130.58, 138.83 (CH), 139.83, 139.80, 140.18, 144.23, 145.30, 148.42, 149.64, 157.36, 159.32, 160.18, 162.69 ( $\text{C}_q$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_2$  (1024.97 g/mol): C 89.06, H 6.10, N 2.73; gef. C 88.71, H 6.18, N 2.64; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 552 nm (782 L/(mol·cm)), 359 nm (22218 L/(mol·cm)), 265 nm (46345 L/(mol·cm)).

### Synthese von

#### **1,3-Bis{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol(55).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **51** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 9.0 mg ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Dimethylaminopyridin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach hellgelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **55** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **55** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 26.2 mg,  $2.48 \cdot 10^{-5}$  mol; 67%).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.94 (s, 12H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.28–6.29 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.78–6.80 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.83–6.87 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90–6.95 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06–7.14 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.82 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.12–8.14 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.8; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 39.57 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 106.42 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.98, 125.19 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126.38 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.21, 127.36, 129.36 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.19 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131.01 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.90 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 141.33, 144.45 (C<sub>q</sub>), 145.77 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-NMe<sub>2</sub>), 149.39, 155.53 (C<sub>q</sub>), 159.53 (C<sub>q</sub>, B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>76</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1055.00 g/mol): C 86.53, H 6.12, N 5.31; gef. C 85.89, H 6.28, N 5.35; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 351 nm (16573 L/(mol·cm)).

### Synthese von

#### 1,3-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (56).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg (3.70·10<sup>-5</sup> mol) **51** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 7.2 mg (7.40·10<sup>-5</sup> mol) Pyridin-4-carbonitril zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rot zu beobachten war. Die Umsetzung zu **56** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **56** als roter kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 29.0 mg, 2.85·10<sup>-5</sup> mol; 77%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 6.69–6.71 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.85–6.99 (m, 32H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.16 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.53–7.54 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN), 7.62 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.73–8.74 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.9; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 115.21 (C<sub>q</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN), 124.55 (C<sub>q</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN), 124.88, 125.81 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.39 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.47, 127.73 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.17 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN), 129.15 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.60 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.64 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137.72 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.01, 142.91 (C<sub>q</sub>), 147.02 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CN), 150.93 (C<sub>q</sub>), 158.72 (C<sub>q</sub>, B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>74</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1018.88 g/mol): C 87.23, H 5.14, N 5.50; gef. C 86.90, H 5.31, N 5.03; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 513 nm (1543 L/(mol·cm)), 347 nm (16411 L/(mol·cm)).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von 1,4-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (57).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 7.8  $\mu\text{L}$  ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin zugegeben wobei, ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb und das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet wurde. Die Umsetzung zu **57** verlief quantitativ, was durch die Elementaranalyse belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **57** als gelbes Pulver erhalten (isolierte Ausbeute: 19.2 mg,  $1.92 \cdot 10^{-5}$  mol; 52%).

**Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{N}_2$  (996.91 g/mol): C 89.16, H 5.86, N 2.81; gef. C 88.22, H 5.94, N 2.66; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 348 nm (9430 L/(mol·cm)).

### Synthese von

### 1,4-Bis{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (58).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.4  $\mu\text{L}$  ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 3,5-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **58** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **58** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 21.2 mg,  $2.07 \cdot 10^{-5}$  mol; 56%).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.25 (s, 12H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5- $(\text{CH}_3)_2$ ), 6.71–6.73 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.88–7.03 (m, 32H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.23 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.59 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 8.33 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5-Me<sub>2</sub>);  **$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.8;  **$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 18.62 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 124.38, 125.47, 127.30, 127.48, 129.24, 130.72 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.89 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.64, 140.71 ( $\text{C}_q$ ), 142.24, 143.96 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 144.25, 149.76 ( $\text{C}_q$ ), 159.00 ( $\text{C}_q$ , B=C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_2$  (1024.97 g/mol): C 89.06, H 6.10, N 2.73; gef. C 88.63, H 6.18, N 2.76; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 345 nm (9602 L/(mol·cm)).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

#### **1,4-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (59).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.6  $\mu\text{L}$  ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 2,6-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach braun und das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet wurde. Die Umsetzung zu **59** verlief quantitativ, was durch die Elementaranalyse belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **59** als gelbes Pulver erhalten (isolierte Ausbeute; 26.9 mg,  $2.63 \cdot 10^{-5}$  mol; 71%).

**Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_2$  (1024.97 g/mol): C 89.06, H 6.10, N 2.73; gef. C 88.42, H 6.13, N 2.65; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 550 \text{ nm}$  (breiter Fuß), 450 nm (4040 L/(mol·cm)), 371 nm (19535 L/(mol·cm)).

### Synthese von

#### **1,4-Bis{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (60).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 9.0 mg ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Dimethylaminopyridin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach hellgelb und das Ausfallen eines blass gelben Feststoffes beobachtet wurde. Die Umsetzung zu **60** verlief quantitativ, was durch die Elementaranalyse belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **60** als blass gelbes Pulver erhalten (isolierte Ausbeute; 26.2 mg,  $2.48 \cdot 10^{-5}$  mol; 67%).

**Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{N}_4$  (1055.00 g/mol): C 86.53, H 6.12, N 5.31; gef. C 87.50, H 6.24, N 5.36; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 345 \text{ nm}$  (13859 L/(mol·cm)).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

#### **1,4-Bis{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (61).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.70 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 7.8 mg ( $7.40 \cdot 10^{-5}$  mol) Pyridin-4-carbonitril zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rot und das Ausfallen eines orangefarbenen Feststoffes beobachtet wurde. Die Umsetzung zu **61** verlief quantitativ, was durch die Elementaranalyse belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **61** als orangefarbenes Pulver erhalten (isolierte Ausbeute; 26.8 mg,  $2.63 \cdot 10^{-5}$  mol; 71%).

**Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{N}_4$  (1018.88 g/mol): C 87.23, H 5.14, N 5.50; gef. C 87.57, H 5.27, N 5.87; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 502 nm (1176 L/(mol·cm)), 340 nm (12392 L/(mol·cm)).

### Synthese von

#### **1-{(3,5-Dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-4-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-benzol (62).**

Zu einer Lösung aus 20.0 mg ( $2.45 \cdot 10^{-5}$  mol) **47** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 2.8  $\mu\text{L}$  ( $2.45 \cdot 10^{-5}$  mol) 3,5-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rot zu beobachten war. Die Umsetzung zu **62** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.20 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5- $(\text{CH}_3)_2$ ), 6.58–6.59 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.90–7.17 (m, 36H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.57 (m, 1H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 8.17–8.18 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ -3,5-Me<sub>2</sub>);  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.7 (B<sub>q</sub>), 66 (B<sub>tr</sub>);  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 18.50 (CH<sub>3</sub>,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 124.63, 125.60, 125.64, 127.15, 127.32, 127.43, 127.51, 127.70, 129.03, 129.75, 130.15, 130.54 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.87 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.84 (C<sub>q</sub>,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ ), 137.17 (C<sub>q</sub>), 137.39 (C<sub>q</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 140.17, 140.83 (C<sub>q</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 142.49 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ ), 143.51 (C<sub>q</sub>), 143.73 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_3$ ), 150.47 (C<sub>q</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 157.71 (C<sub>q</sub>, B–C=C), 162.21 (C<sub>q</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von 1,3,5-Tris{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (**63**).

Zu einer Lösung aus 60.0 mg ( $5.10 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 7.5  $\mu\text{L}$  ( $1.53 \cdot 10^{-4}$  mol) 4-Picolin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **63** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **63** als gelber kristalliner Feststoff erhalten welcher mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde (isolierte Ausbeute: 51 mg,  $3.50 \cdot 10^{-5}$  mol; 69%).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.24 (m, 9H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-(CH}_3\text{)}$ ), 6.73–6.92 (m, 66H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 7.32 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.34–8.37 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ );  **$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 4.0;  **$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 21.52 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-(CH}_3\text{)}$ ), 124.08, 125.13, 125.90, 127.10, 127.31, 128.69, 129.44, 131.00 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.95 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{B-C=C}$ ), 140.90, 144.35 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 145.79, 149.60 ( $\text{CH}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 152.83 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{B-C=C}$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{B}_3\text{N}_3$  (1456.31 g/mol): C 89.07, H 5.81, N 2.89; gef. C 89.71, H 5.95, N 3.02; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 341 nm (19880 L/(mol·cm)), 255 nm (69085 L/(mol·cm)).

### Synthese von

### 1,3,5-Tris{1-(3,5-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (**64**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $2.55 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.8  $\mu\text{L}$  ( $7.65 \cdot 10^{-5}$  mol) 3,5-Lutidin zugegeben wobei, ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **64** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **64** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 36.6 mg,  $2.47 \cdot 10^{-5}$  mol; 56%).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.70 (s, 18H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-(CH}_3\text{)}_2$ ), 6.70–6.76 (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.81–6.91 (m, 27H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.01–7.03 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.30 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 8.01 (m, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-Me}_2$ );  **$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 4.3;  **$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 18.18 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-3,5-(CH}_3\text{)}_2$ ), 124.24, 125.08, 126.87, 127.66, 129.18, 130.98 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.26,

## V. Experimentelle Arbeiten

---

134.73, 140.88 ( $C_q$ ), 141.29 144.23 (CH,  $NC_5H_4$ -3,5-Me<sub>2</sub>), 145.15, 149.25 ( $C_q$ ), 152.83 ( $C_q$ , B-C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $C_{111}H_{90}B_3N_3$  (1478.40 g/mol): C 88.98, H 6.05, N 2.80; gef. C 88.32, H 6.38, N 2.74; **UV-Vis**:  $\lambda_{max}(\epsilon) = 342$  nm (18150 L/(mol·cm)), 260 nm.

### Synthese von

#### 1,3,5-Tris{1-(4-dimethylamino-pyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}benzol (65).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $2.55 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** in  $CH_2Cl_2$  wurden 9.4 mg ( $7.65 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Dimethylaminopyridin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach gelb zu beobachten war. Die Umsetzung zu **65** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **66** als gelber kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 27.9 mg,  $1.81 \cdot 10^{-5}$  mol; 71%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 2.79$  (s, 18H,  $NC_5H_4$ -4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.99–6.01 (m, 6H,  $NC_5H_4$ -4-NMe<sub>2</sub>), 6.74–6.77 (m, 12H,  $C_6H_5$ ), 6.81–6.87 (m, 36H,  $C_6H_5$ ), 6.97–6.99 (m, 12H,  $C_6H_5$ ), 7.44 (s, 3H,  $C_6H_3$ ), 8.06–8.07 (m, 6H,  $NC_5H_4$ -4-NMe<sub>2</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 3.3$ ; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 39.35$  (CH<sub>3</sub>,  $NC_5H_4$ -4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 106.12 (CH,  $NC_5H_4$ -4-NMe<sub>2</sub>), 123.68, 124.85, 126.95, 127.22, 129.58, 131.29 (CH,  $C_6H_5$ ), 134.84 (CH,  $C_6H_3$ ), 141.55, 145.12 ( $C_q$ ), 145.86 (CH,  $NC_5H_4$ -4-NMe<sub>2</sub>), 148.92, 155.20 ( $C_q$ ), 160.25 ( $C_q$ , B-C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $C_{111}H_{93}B_3N_6$  (1543.44 g/mol): C 86.38, H 6.07, N 5.45; gef. C 86.24, H 6.26, N 5.52; **UV-Vis**:  $\lambda_{max}(\epsilon) = 513$  nm (2215 l/(mol·cm)), 334 nm (25555 L/(mol·cm)), 255 nm (74935 L/(mol·cm)).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

#### **1,3,5-Tris{1-(pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}benzol (66).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $2.55 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 8.0 mg ( $7.65 \cdot 10^{-5}$  mol) Pyridin-4-carbonitril zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rot zu beobachten war. Die Umsetzung zu **67** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **66** als roter kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 27.3 mg,  $1.84 \cdot 10^{-5}$  mol; 72%).

**$^1\text{H NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.76\text{--}6.78$  (m, 13H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.83-6.94 (m, 47H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.28 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.32-7.33 (m, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 8.63-8.64 (m, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.4$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 115.24$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 124.14 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 124.74, 125.70, 127.37, 127.61(CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.85 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 129.26, 130.68 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134.89 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 139.98, 143.30 ( $\text{C}_q$ ), 146.90 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 150.61 ( $\text{C}_q$ ), 159.21 ( $\text{C}_q$ , B-C=C). **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{108}\text{H}_{75}\text{B}_3\text{N}_6$  (1489.26 g/mol): C 87.10, H 5.08, N 5.64; gef. C 86.99, H 5.25, N 5.57; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 540 nm (1208 L/(mol·cm)), 360 nm (24416 L/(mol·cm)).

#### **Synthese von 1,3-Bis{1-(2,6-dimethylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}-5-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)benzol (67).**

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $2.55 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 6.0  $\mu\text{L}$  ( $5.10 \cdot 10^{-5}$  mol) 2,6-Lutidin zugegeben, wobei ein Farbumschlag der Lösung von blau nach rot zu beobachten war. Die Umsetzung zu **65** verlief quantitativ, was durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Nach dem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels wurde **67** als roter kristalliner Feststoff erhalten (isolierte Ausbeute: 26.3 mg,  $1.89 \cdot 10^{-5}$  mol; 74%).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K):  $\delta = 1.42$  (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ ), 3.25 (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ ), 6.16 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.24-6.26 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.45-6.46 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.51-6.53 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ), 6.60-6.62 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.83-7.05 (m, 48H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.29-7.30 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ), 7.53-7.56 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_3\text{-2,6-Me}_2$ ), 8.42 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ );

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $\delta = 4.0$  ( $\text{B}_q$ ), 70 ( $\text{B}_{\text{tr}}$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{104}\text{H}_{81}\text{B}_3\text{N}_2$  (1391.24 g/mol): C 89.79, H 5.87, N 2.01; gef. C 89.38, H 6.21, N 1.97; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 349$  nm (27990 L/(mol·cm)), 276 nm (116335 L/(mol·cm)).

### Synthese von Hexalithium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol] (68).

100 mg ( $8.50 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** und 3.5 mg ( $5.04 \cdot 10^{-4}$  mol) Lithiumsand wurden fest vorgelegt und im Anschluss mit 2 mL THF versetzt. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Lithium abfiltriert und die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **68** als gelbe Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 6.47$ – $6.50$  (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.73$ – $6.79$  (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.83$ – $6.87$  (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.99$ – $7.01$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $7.03$ – $7.04$  (t, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ );  **$^{11}\text{B}$  NMR** (160 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 25$ ;  **$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 115.66$  ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 117.62 ( $\text{C}_q$ ), 119.71, 122.97 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.48, 127.12, 131.83, 133.30 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.07 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 143.80 ( $\text{C}_q$ ), 146.60 ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 147.29 ( $\text{C}_q$ ).

### Synthese von Trimagnesium[1,3,5-tris(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol] (69).

50.0 mg ( $4.25 \cdot 10^{-5}$  mol) **49** und 6.00 mg ( $2.55 \cdot 10^{-4}$  mol) Magnesiumspähne wurden vorgelegt und im Anschluss mit 2 mL THF versetzt. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Magnesium abfiltriert und die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **69** als gelbe Kristalle. Aufgrund

## V. Experimentelle Arbeiten

---

der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 6.35\text{--}6.38$  (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.69–6.70 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.78–6.86 (m, 36H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.04–7.06 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 7.20 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 26$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 112.83$  ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 117.97, 121.87 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.53 ( $\text{C}_q$ ), 126.70, 126.86, 130.62, 133.15 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.42 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 146.05 ( $\text{C}_q$ ), 148.20 ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 148.64 ( $\text{C}_q$ ).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### **4. Synthese von *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenyborolylstilben und Lewis-Säure-Base-Addukte**

#### **Synthese von *trans*-4,4'-Bis(dibromboryl)stilben (71).**

*trans*-4,4'-Bis(trimethylsilyl)stilben (**70**) (0.40 g, 1.23 mmol) wurde in Toluol (4 mL) gelöst. Im Anschluss wurden 0.5 mL (1.24 g, 4.93 mmol) Bortribromid zugegeben, wobei ein Farbumschlag der gelben Lösung nach dunkelgrün und das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Entstehen von gold-gelben Nadeln wurde beim Abkühlen auf RT beobachtet, welche abfiltriert, mit Hexan gewaschen (3×3 mL) und im Hochvakuum getrocknet wurden. Das Boran **71** wurde als goldene Nadeln isoliert (0.21 g,  $4.00 \cdot 10^{-4}$  mol; 33%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.39$  (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.67–7.69 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.25–8.27 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 55$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 126.90$  (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131.70 (CH,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 138.68 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 143.71 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

#### **Synthese von *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenyborolylstilben (72).**

Zu einer Suspension aus 0.12 g (0.23 mmol) *trans*-4,4'-Bis(dibromboryl)stilben (**71**) in DCM (5 mL) wurden über einen Zeitraum von 20 min 0.23 g (0.46 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in DCM (5 mL) getropft. Dabei wurde ein Farbumschlag der gelben Lösung nach dunkelgrün beobachtet. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt, wobei die Entstehung eines olivgrünen Feststoffes beobachtet wurde. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen (4×3 mL) und im Hochvakuum getrocknet. *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenyborolylstilben (**72**) fiel als olivegrüner, sehr schlecht löslicher Feststoff an (0.13 g, 0.14 mmol; 62%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.50$ –7.36 (m, 50H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 127.53$ , 127.89, 129.76, 129.97 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $\lambda = 560$  nm.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

#### ***trans*-4,4'-Bis{1-(4-*tert*-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}stilben (73).**

Zu einer Suspension von 20.0 mg ( $2.19 \cdot 10^{-5}$  mol) *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben (**72**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) wurden 6.4  $\mu$ L ( $4.44 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-*tert*-Butylpyridin zugegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der Suspension von grün nach gelb sowie das vollständige Lösen aller festen Bestandteile beobachtet werden. Durch Eindiffundieren von Hexan in die Lösung wurde **73** als gelbe Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet (isolierte Ausbeute: 15.0 mg,  $1.27 \cdot 10^{-5}$  mol; 58%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.33 (s, 18H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 6.67–6.69 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.86–6.93 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.96–7.04 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.12 (s, 2H, CH=CH), 7.40 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.46–7.47 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 8.56–8.57 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.0; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  = 30.28 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 122.99 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 124.57, 125.63 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.79 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.42, 127.56 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.98 (CH, CH=CH), 129.15, 130.66 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.88 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.55, 143.54 (C<sub>q</sub>), 145.98 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 150.47 (C<sub>q</sub>), 160.33 (C<sub>q</sub>, B–C=C), 166.69 (C<sub>q</sub>); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>88</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (1183.21 g/mol) C 89.33, H 6.47, N 2.37; gef. C 89.26, H 6.41, N 2.10.

### Synthese von

#### ***trans*-4,4'-Bis{1-(3-trimethylstannylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}stilben (74).**

Zu einer Suspension von 20.0 mg ( $2.19 \cdot 10^{-5}$  mol) *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben (**72**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) wurden 10.6 mg ( $4.38 \cdot 10^{-5}$  mol) 3-Trimethylstannylpyridin zugegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der Suspension von grün nach gelb sowie das vollständige Lösen aller festen Bestandteile beobachtet werden. Durch Eindiffundieren von Hexan in die Lösung wurde **74** als gelbe Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet (isolierte Ausbeute: 16.8 mg,  $1.20 \cdot 10^{-5}$  mol; 55%).

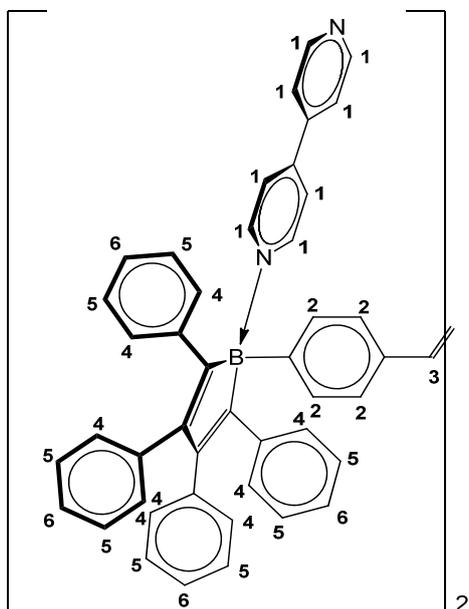
## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 0.28 (s, 18H,  $^2J_{\text{HSn}} = 55.5, 57.3$  Hz, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-3-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.71–6.73 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.87–6.94 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00–7.06 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15 (s, 2H, CH=CH), 7.43–7.45 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> & NC<sub>5</sub>H<sub>meta4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 8.07–8.08 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>para4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 8.58–8.63 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>ortho4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.7; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  = -9.30 (CH<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{CSn}} = 353.0, 369.1$  Hz, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-3-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124.60 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.37 (CH, NC<sub>meta5</sub>H<sub>4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 125.62 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.82 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.41, 127.61 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.95 (CH, CH=CH), 129.08, 130.64 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.61 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.11, 140.54, 140.89, 143.55 (C<sub>q</sub>), 145.56 (CH, NC<sub>ortho5</sub>H<sub>4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 148.54 (CH, NC<sub>para5</sub>H<sub>4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 150.42 (C<sub>q</sub>), 151.53 (CH,  $^2J_{\text{CSn}} = 50.0$  Hz, NC<sub>ortho5</sub>H<sub>4</sub>-3-SnMe<sub>3</sub>), 158.47 (C<sub>q</sub>, B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>86</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (1396.61 g/mol) C 73.96, H 5.49, N 2.01; gef. C 73.88, H 5.62, N 1.79.

## V. Experimentelle Arbeiten

### Synthese von *trans*-4,4'-Bis{1-(4,4'-bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}stilben(75).



Zu einer Suspension von 20.0 mg ( $2.19 \cdot 10^{-5}$  mol) *trans*-4,4'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylstilben (72) in  $C_6D_6$  (1 mL) wurden 6.8 mg ( $4.38 \cdot 10^{-5}$  mol) 4,4'-Bipyridyl zugegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der Suspension von grün nach orangefarben und das Ausfallen eines roten Feststoffes beobachtet werden. Aus der orangefarbenen Lösung fiel nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff aus, der auch bei hohen Temperaturen nicht wieder vollständig in Lösung ging.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.34–6.35 (1, m, 2H,  $N_2C_8H_8$ ), 6.42–6.44 (1, m, 2H,  $N_2C_8H_8$ ), 6.85–6.92 (6, m, 8H,  $C_6H_5$ ), 6.99–7.03 (5, m, 16H,  $C_6H_5$ ), 7.22–7.23 (4, m, 8H,  $C_6H_5$ ), 7.34 (3, s, 2H, *trans*-HC=CH), 7.38–7.40 (4, m, 8H,  $C_6H_5$ ), 7.63–7.65 (2, m, 4H,  $C_6H_4$ ), 7.79–7.81 (2, m, 4H,  $C_6H_4$ ), 8.46–8.48 (1, m, 2H,  $N_2C_8H_8$ ), 8.63–8.65 (1, m, 2H,  $N_2C_8H_8$ );  $^{11}B$  NMR (160 MHz,  $C_6D_6$ , 343 K):  $\delta$  = 3.6.

### **5. Synthese von Borolyferrocenen sowie Lewis-Säure-Base-Addukten und Reduktion**

#### **Synthese von [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (78).**

Zu einer Lösung aus 0.50 g (0.95 mmol) 1,1'-Bis(dibromboryl)ferrocen (**77**) in Toluol (4 mL) wurden über einen Zeitraum von 20 min 0.96 g (1.90 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in Toluol (6 mL) getropft. Dabei wurde ein Farbumschlag der roten Lösung nach rotbraun beobachtet. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und eine Sublimation bei 40 °C ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) für 1 h durchgeführt, bei der ein Teil des entstandenen  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  entfernt wurde. Der rotbraune Feststoff wurde in Toluol gelöst (7 mL) und bei -30 °C umkristallisiert. Das Borol **78** wurde als rotbrauner Feststoff erhalten, welcher mit Hexan gewaschen (3×3 mL) und im Vakuum getrocknet wurde (0.69 g, 0.59 mmol; 79%).

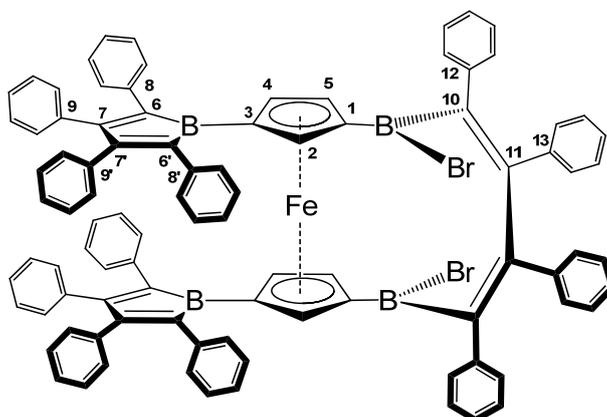
**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.81–3.82 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.72–4.73 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.85–6.87 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.97–7.03 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.11–7.17 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 56;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 80.00, 80.26 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 125.81, 126.91, 127.35, 128.01, 129.34, 129.78 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.61, 141.45, 160.45 ( $\text{C}_q$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Fe}$  (918.58 g/mol): C 86.30, H 5.27; gef. C 86.11, H 5.36; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 444 nm (6901 L/(mol·cm)), 331 nm (17956 L/(mol·cm)), 266 nm.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Synthese von

[*ansa*-1,1'-Diboradibrom(tetraphenylbutadien)-3,3'-bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-ferrocen] (**82**).



Zu einer Lösung aus 0.43 g (0.50 mmol) 1,1',3,3'-Tetrakis(dibromboryl)ferrocen (**79**) in Toluol (4 mL) wurden über einen Zeitraum von 20 min 1.00 g (2.00 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in Toluol (6 mL) zugegeben. Dabei wurde ein Farbumschlag der roten Lösung nach violett beobachtet. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und eine Sublimation bei 30 °C ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) für 9 h durchgeführt, bei der ein Teil des entstandenen  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  entfernt wurde. Der violette Feststoff wurde in Toluol gelöst (7 mL) und bei -30 °C umkristallisiert. Die Verbindung **82** wurde als violetter Feststoff erhalten, welcher mit Hexan gewaschen ( $3 \times 3$  mL) und im Vakuum getrocknet wurde (0.45 g, 0.31 mmol; 62%).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.88–3.89 (t, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 4.29–4.30 (dd, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 4.36–4.37 (dd, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6.69–6.70 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.74–6.76 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.85–6.87 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.91–6.93 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.99–7.07 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.14–7.16 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.22–7.24 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.31–7.34 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 63;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 81.03 (**4**, CH,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 83.95 (**3**,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 85.57(**1**,  $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 86.75 (**2**, CH,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 88.40 (**5**, CH,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 125.95, 126.20, 126.88, 127.09, 127.19, 127.28, 127.32, 127.43, 128.03, 128.44, 128.71, 129.51, 129.70, 129.92, 130.98, 132.72 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),

## V. Experimentelle Arbeiten

---

136.79, 136.91 (**9,9'**, C<sub>q</sub>), 139.57 (**13,12**, C<sub>q</sub>), 140.55 (**8,8'**, C<sub>q</sub>), 140.66, 140.97 (**6,6'**, C<sub>q</sub>), 141.21 (**8,8'**, C<sub>q</sub>), 143.25 (**13,12**, C<sub>q</sub>), 148.55 (**10**, C<sub>q</sub>), 161.30 (**11**, C<sub>q</sub>), 161.78, 162.87 (**7,7'**, C<sub>q</sub>); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>94</sub>H<sub>66</sub>B<sub>4</sub>FeBr<sub>2</sub>: C 77.63, H 4.57; gef. C 76.99, H 4.57; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 548 nm (7857 L/mol·cm), 458 nm (7040 L/(mol·cm)), 330 nm (36665 L/(mol·cm)), 265 nm; **MALDI-TOF; EI-MS**: m/z: ber. für C<sub>94</sub>H<sub>66</sub>B<sub>4</sub>FeBr<sub>2</sub> (1454.46 g/mol), gef. 1454.67 g/mol.

### Synthese von [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**83**).

Zu einer Lösung von 30.0 mg ( $5.43 \cdot 10^{-5}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) in DCM (1 mL) wurden 5.3  $\mu$ L ( $5.45 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin zugegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der Lösung von rot nach orangefarben beobachtet werden. Nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels wurde **83** als orangefarbene Nadeln erhalten (29.2 mg  $4.52 \cdot 10^{-5}$  mol; 83%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.57 (s, 3H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>), 3.55 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.04 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.10 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.60–6.61 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.94–7.11 (m, 16H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42–7.43 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 8.67–8.68 (m, 2H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.8; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.79 (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>), 68.82 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 69.28, 74.41 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 124.54, 125.45, 127.01, 127.45, 127.50, 128.73, 130.80 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.74, 144.77 (C<sub>q</sub>), 145.51 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 150.41 (C<sub>q</sub>), 154.29 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me); **Elementaranalyse** [%] ber. C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>BFeN (645.43 g/mol): C 81.88, H 5.62, N 2.17; gef. C 80.97, H 5.64, N 2.15; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 345 nm (8853 L/(mol·cm)), 260 nm.

### Synthese von [1-(Pyridin-4-carbonitril)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**84**).

Zu einer Lösung von 20.0 mg ( $3.60 \cdot 10^{-5}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) in DCM (1 mL) wurden 3.8 mg ( $3.60 \cdot 10^{-5}$  mol) Pyridin-4-carbonitril zugegeben. Dabei konnte keine Farbänderung der roten Lösung beobachtet werden. Nach langsamem

## V. Experimentelle Arbeiten

---

Verdampfen des Lösungsmittels wurde **84** als tiefrote Nadeln erhalten (15.2 mg,  $2.32 \cdot 10^{-5}$  mol; 64%).

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.61$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.10 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.12 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.59–6.61 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.98–7.09 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.83–7.84 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 9.05–9.06 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.2$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 68.97$  (CH,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.85, 74.53 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 115.02 ( $\text{C}_q$ ), 125.01 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$ ), 125.95, 127.57, 127.75, 127.50 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.62 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CN}$  &  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.65 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.05, 144.05 ( $\text{C}_q$ ), 151.21 ( $\text{C}_q$ , B=C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_2$  (656.42 g/mol): C 80.51, H 5.07, N 4.27; gef. C 80.99, H 5.13, N 4.42; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 485 nm (867 L/(mol·cm)), 337 nm.

### **Darstellung von [1-(4,4'-Bipyridyl)-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (85) und [1-(4,4'-Bipyridyl)bis{2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen}] (86).**

Zu einer Lösung von 30.0 mg ( $5.43 \cdot 10^{-5}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) in DCM (1 mL) wurden 8.4 mg ( $5.38 \cdot 10^{-5}$  mol) 4,4'-Bipyridyl gegeben. Dabei konnte ein Farbumschlag der Lösung von rot nach orangefarben und das Ausfallen eines roten Feststoffes beobachtet werden. Der Feststoff wurde filtriert, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 19.2 mg ( $1.52 \cdot 10^{-5}$  mol; 28%) **86** als roten Feststoff. Durch langsames Verdampfen der orangefarbenen Lösung wurde **85** als orangefarbene Nadeln erhalten (5.2 mg,  $7.34 \cdot 10^{-6}$  mol; 14%) welche mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden.

**85:**  **$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.61$ –3.62 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.08 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.13 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.65–6.67 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.97–7.13 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.66–7.67 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 7.87–7.88 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 8.83–8.84 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 8.96–8.97 (m, 2H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.2$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 68.93$  (CH,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 69.55, 74.49 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 123.94 (CH,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 124.71, 125.76, 127.56, 127.60 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.72 (CH,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 128.73, 130.76 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.52, 143.03, 144.57, 145.76 ( $\text{C}_q$ ), 146.83 (CH,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 150.61 ( $\text{C}_q$ ), 151.50 (CH,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ );

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**86:**  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 343 K):  $\delta = 4.18$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.27 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.33 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.46–6.47 (m, 4H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 6.93–7.35 (m, 40H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 8.95–8.96 (m, 4H,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für

**85**  $\text{C}_{48}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{BFe}$  (708.50 g/mol): C 81.37, H 5.26, N 3.95; gef. C 81.68, H 5.52, N 4.31;

**86**  $\text{C}_{86}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{B}_2\text{Fe}_2$  (1260.80 g/mol): C 81.93, H 5.28, N 2.22; gef. C 80.99, H 5.20, N 2.36.

**Darstellung von [1-{1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}-1'-(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (88).**

Zu einer Lösung aus 40.0 mg ( $4.35 \cdot 10^{-5}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) in DCM (0.6 mL) wurden 4.0  $\mu\text{L}$  ( $4.38 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin zugegeben, wobei die Farbe der tiefroten Lösung unverändert blieb. Langsames Verdampfen des Lösungsmittel lieferte **88** als roten Feststoff welcher mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde (39.0 mg,  $3.85 \cdot 10^{-5}$  mol; 88%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.56$  (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 3.63 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.66 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.29 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.54 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.38–6.40 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.90–6.95 (m, 14H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.98–7.01 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.11–7.14 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.35–7.36 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 8.56–8.57 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-Me}$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.7$  ( $\text{B}_q$ ), 45 ( $\text{B}_r$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.74$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 74.30, 76.81, 78.30, 80.87 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.61, 125.19, 125.63, 126.27 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.06 ( $\text{CH}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 127.15, 127.35, 127.57, 127.62, 128.49, 129.54, 129.96, 130.49 ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.55, 140.16, 142.73, 143.73 ( $\text{C}_q$ ), 145.32 ( $\text{CH}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 150.49, 154.49, 157.59 ( $\text{C}_q$ ); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{72}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{FeN}$  (1104.83 g/mol): C 85.48, H 5.48, N 1.38; gef. C 85.01, H 5.63, N 0.97; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 500$  nm (2817 L/(mol·cm)), 331 nm (15602 L/(mol·cm)), 261 nm.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Darstellung von

#### [1,1'-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] (**89**).

Zu einer Lösung von 30.0 mg ( $3.27 \cdot 10^{-5}$  mol) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) wurden 6.4  $\mu\text{L}$  ( $6.58 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin zugegeben. Dabei war eine Farbänderung der tiefroten Lösung nach hellorangefarben zu beobachten. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 27.3 mg **89** als orangefarbene Nadeln ( $2.47 \cdot 10^{-5}$  mol; 76%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.55$  (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 3.52 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.99 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 6.53–6.55 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.91–6.93 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.98–7.02 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.34–7.35 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 8.75–8.76 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.7$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21.80$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 71.31, 74.15 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 80.10 ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 124.38, 125.52 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.83 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 127.38, 127.50, 128.91, 130.82 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.80, 144.73 ( $\text{C}_q$ ), 145.73 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 154.01, 159.11 ( $\text{C}_q$ , B–C=C); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{FeN}_2$  (1104.83 g/mol): C 84.80, H 5.66, N 2.54; gef. C 83.86, H 5.63, N 2.28; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 344 nm (15101 L/(mol·cm)), 259 nm (46492 L/(mol·cm)).

### Darstellung von Dikalium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylboroly})\}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}$ ] (**91**).

100 mg ( $1.81 \cdot 10^{-4}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und 98.0 mg ( $7.24 \cdot 10^{-4}$  mol) Kalium-Graphit wurden fest vorgelegt und anschließend 10 mL THF zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines roten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde ab dekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 70.0 mg **91** als rote Kristalle ( $1.11 \cdot 10^{-4}$  mol; 61%).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 1.65 (s, 4H, THF), 3.50 (s, 4H, THF), 3.61 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.70–5.71 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.27–6.28 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.61–6.64 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.68–6.69 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.75–6.78 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.38–7.40 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 12. **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 26.4, 68.2 (CH<sub>2</sub>, THF), 72.2 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 88.6 (C<sub>q</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 115.9, 121.5 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 123.2, 126.1, 126.2, 132.9, 133.9 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 146.2, 153.2 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>46</sub>H<sub>45</sub>BFeK<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (774.72 g/mol): C 71.31, H 5.86; gef. C 70.95, H 5.50; **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 489 nm (9746 L/(mol·cm)), 388 nm (14218 L/(mol·cm)).

### Darstellung von Dilithium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol})\}$ ]( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )eisen] (**92**).

100 mg (1.81·10<sup>-4</sup> mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und 5.0 mg Lithiumsand wurden fest vorgelegt und anschließend 2 mL THF zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **92** als gelbe Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 1.76 (m, 16H, THF), 3.60 (m, 21H, THF & C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.81 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.14 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.71 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.81 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.97 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.20 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 6.8; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 72.23 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 89.99 (C<sub>q</sub>), 103.47, 111.84 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 121.71, 123.14, 126.03, 126.07, 133.28, 134.03 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 146.07, 152.40 (C<sub>q</sub>); **UV-Vis**:  $\lambda$  = 455 nm breiter Fuß.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Darstellung von Dinatrium[2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (93).

Zu einer Lösung von 100 mg ( $1.81 \cdot 10^{-4}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (25) in THF wurden 1.37 mL einer Natrium-Naphthalid Lösung in THF ( $c = 0.28$  mol/L) ( $3.81 \cdot 10^{-4}$  mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 93 als dunkelrote Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 3.81$  (m, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.83 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.52–6.55 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.69–6.72 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.79–6.85 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.18–7.20 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 20$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_8$ -THF):  $\delta = 65.83$  (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 67.25 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 71.79 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 117.73, 119.31 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 120.73 ( $\text{C}_q$ ), 125.23, 125.39, 131.64, 131.90 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 144.45, 151.10 ( $\text{C}_q$ ); **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}} = 459$  nm, 370 nm.

### Darstellung von Dinatrium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol})\}$ ( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )eisen] (94).

Zu einer Lösung von 100 mg ( $1.81 \cdot 10^{-4}$  mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (25) in THF wurden 2.60 mL einer Natrium-Naphthalid Lösung in THF ( $c = 0.28$  mol/L) ( $7.20 \cdot 10^{-4}$  mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 94 als dunkelrote Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 3.63 (m, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.88–5.89 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.36–6.37 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.70–6.75 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.80–6.83 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.01–7.02 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.30–7.31 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 10; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 71.19 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 87.89 (C<sub>q</sub>), 102.82, 111.95 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 120.62, 122.20, 125.15, 125.33, 131.50, 133.00 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145.19, 152.43 (C<sub>q</sub>); **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  = 458 nm, 352 nm, 323 nm.

### Darstellung von Magnesium[2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] (**95**).

100 mg (1.81·10<sup>-4</sup> mol) [1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**25**) und 9.0 mg Magnesiumspähne (3.62·10<sup>-4</sup> mol) wurden fest vorgelegt und anschließend 2 mL THF zugegeben. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde 64 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und mit 40 mL Hexan überschichtet, wobei das Entstehen von orangefarbenen Kristallen beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 91.0 mg **95** als orangefarbenen Kristalle (1.11·10<sup>-4</sup> mol; 64%).

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 1.65 (s, 6H, D<sub>8</sub>-THF), 1.69–1.71 (m, 12H, THF), 3.50 (s, 11H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> & D<sub>8</sub>-THF), 3.53–3.56 (m, 14H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> & THF), 3.63–3.64 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.50–6.52 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.63–6.66 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.79–6.82 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91–93 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.98–7.01 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.19–7.20 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 23; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, d<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 66.90, 67.93 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 71.59 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 120.42 (C<sub>q</sub>), 120.59, 120.99, 125.79, 125.89, 131.74, 132.85 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.91, 151.45 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **UV-Vis**:  $\lambda_{\max}$  = 436 nm, 337 nm.

### Darstellung von Tetralithium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] (**96**).

Zu einer Lösung von 88.0 mg (9.58·10<sup>-5</sup> mol) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly]ferrocen] (**78**) in THF wurden 1.40 mL einer Lithium-Naphtalenid-Lösung in THF (c = 0.30 mol/L) (4.20·10<sup>-4</sup> mol) zugegeben. Dabei konnte die Aufhellung der roten Lösung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung

## V. Experimentelle Arbeiten

---

mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **96** als dunkelrote Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 1.72 (m, 13.5H, THF), 3.56–3.57 (m, 4H & 13.5H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> & THF), 3.937–3.943 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.64–6.67 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.72–6.78 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91–6.94 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15–7.16 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 20; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 71.05, 72.08 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 118.21 (C<sub>q</sub>), 121.27, 122.27, 126.74, 126.81, 133.05, 133.23 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.99, 150.36 (C<sub>q</sub>).

### **Darstellung von Tetranatrium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (97).**

Zu einer Lösung von 80.0 mg ( $8.71 \cdot 10^{-5}$  mol) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) in THF wurden 1.25 mL einer Natrium-Naphthalid-Lösung in THF ( $c = 0.28$  mol/L) ( $3.48 \cdot 10^{-4}$  mol) zugegeben. Dabei konnte die Aufhellung der roten Lösung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **97** als dunkelrote Kristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 3.68–3.69 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.12–4.13 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.44–6.47 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.49–6.52 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.65–6.76 (m, 24H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.16–7.18 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 21; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF):  $\delta$  = 69.76, 71.89 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 118.17, 120.03 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121.87 (C<sub>q</sub>), 126.17, 126.31, 132.76, 133.09 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145.71, 152.28 (C<sub>q</sub>).

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Darstellung von Tetrakalium[1,1'-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen] (**98**)

100 mg ( $1.10 \cdot 10^{-4}$  mol) [1,1'-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolyferrocen] (**78**) und 90.0 mg ( $8.80 \cdot 10^{-4}$  mol) Kalium-Graphit wurden fest vorgelegt. Im Anschluss wurden 2 mL THF zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Danach wurde das überschüssige Kalium-Graphit abfiltriert und die Lösung mit 40 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines dunkelroten Feststoffes beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **98** als dunkelroten Feststoff. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hochvakuum konnte keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse erhalten werden.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 3.67$  (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.97 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.37 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.44 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.64–6.69 (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.04–7.05 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 23$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 68.91$ , 71.89 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 117.26, 119.41 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124.06 ( $\text{C}_q$ ), 126.33, 126.46, 132.03, 132.34 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 146.45, 153.18 ( $\text{C}_q$ ).

### **6. Synthese von Borolylcymantrenen sowie Lewis-Säure-Base-Addukten und Reduktion**

#### **Darstellung von [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (100).**

1-Cymantrenyldibromboran (**99**) (0.74 g, 1.98 mmol) wurde in 7 mL Toluol gelöst und eine Lösung aus 1.00 g (1.98 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in 10 mL wurde über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Dabei wurde eine sofortige Farbänderung der Reaktionslösung von gelb nach dunkel orangefarben beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und eine Sublimation bei  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 3 h bei RT durchgeführt, um einen Teil des entstandenen  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zu entfernen. Der Rückstand wurde in 7 mL Toluol gelöst und für zwei Tage bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Hexan ( $2 \times 3$  mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.79 g von **100** (1.39 mmol; 70%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.67$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.86 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ) 6.90–7.22 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 58$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 88.29, 95.98$  (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 126.10, 127.22, 127.39, 128.03, 129.66, 129.76 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137.10, 140.70, 162.11 ( $\text{C}_q$ ), 223.22 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{BMnO}_3$  (570.34 g/mol) C 75.81, H 4.24; gef. C 74.89, H 4.36; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 515 nm (622 L/(mol·cm)), 397 nm (6491 L/(mol·cm)), 332 nm (8509 L/(mol·cm)).

#### **Darstellung von 1,3-Bis(dibromboryl)cymantren (101).**

Zu 4.20 g (21.0 mmol) Cymantren wurden 15 mL (154 mmol) Bortribromid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h unter Rückfluss (Ölbadtemperatur  $120^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde diese filtriert. Das überschüssige Bortribromid wurde im Vakuum entfernt. Der entstandene orangefarbene Feststoff bestand zu 3/4 aus **101** und zu 1/4 aus **99**. Das Gemisch wurde bei  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $132^\circ\text{C}$  destilliert wobei **99** als

## V. Experimentelle Arbeiten

---

orangefarbenes Öl und **101** als orangefarbener Feststoff übergang. Es konnten 1.80 g (3.31 mmol; 42%) **101** isoliert werden.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.66$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 5.67 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ).

### Darstellung von [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**102**).

1,3-Bis(dibromboryl)cymantren (**101**) (0.54 g,  $9.90 \cdot 10^{-4}$  mol) wurde in 7 mL Toluol gelöst und eine Lösung aus 1.00 g (1.98 mmol) 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (**14**) in 10 mL wurde über einen Zeitraum von 10 min zugetropft. Dabei wurde eine sofortige Farbänderung von gelb nach dunkelbraun beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt und eine Sublimation bei  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar für 3 h bei RT durchgeführt um einen Teil des entstandenen  $\text{Me}_2\text{SnBr}_2$  zu entfernen. Der Rückstand wurde in 7 mL Toluol gelöst und mit 20 mL Hexan versetzt. Das Gemisch wurde 16 h bei RT gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abgefiltert mit kaltem Hexan gewaschen ( $1 \times 3$  mL) und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.39 g von **102** ( $4.11 \cdot 10^{-4}$  mol; 42%) als brauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.55$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 5.12 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ) 6.77–6.78 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.98 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.06 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 63$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 90.96$  ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 96.94, 107.63 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 126.49, 127.31, 127.40, 128.20, 129.17, 129.52 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.95, 139.69 ( $\text{C}_q$ ), 139.93 ( $\text{C}_q$ , B–C=C), 163.23 ( $\text{C}_q$ ), 221.91 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{MnO}_3$  (936.61 g/mol) C 82.07, H 4.63; gef. C 81.26, H 4.73; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 545 nm (1243 L/(mol·cm)), 407 nm (9043 L/(mol·cm)), 338 nm (14814 L/(mol·cm)).

### Darstellung von [1-(4-Methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylycymantren] (**103**).

Zu einer Lösung aus 20.0 mg ( $3.50 \cdot 10^{-5}$  mol) **100** in DCM wurden 3.4  $\mu\text{L}$  ( $3.50 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin, gegeben wobei sich die Farbe der Lösung von tief orangefarben nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig, was durch  $^1\text{H NMR}$ -Spektroskopie belegt werden

## V. Experimentelle Arbeiten

---

konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 22.0 mg ( $3.33 \cdot 10^{-5}$  mol; 95%) **103** als gelbe Nadeln welche im Hochvakuum getrocknet wurden.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.63$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 4.14 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.59 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.56–6.58 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.94–7.09 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.53–7.54 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 8.66–8.67 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.0$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 21.98$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 84.28, 89.58 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 124.85, 125.78, 127.38, (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.57 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 127.72, 128.58, 130.65 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.49, 144.02 ( $\text{C}_q$ ), 145.46 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 151.91, 155.12 ( $\text{C}_q$ ), 156.01 ( $\text{C}_q$ , B=C), 226.59 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{BMnNO}_3$ : C 76.04, H 4.71, N 2.11; gef. C 75.40, H 4.82, N 2.15.

### Darstellung von

#### [1-(4-*tert*-Butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolylcymantren] (**104**).

Zu einer Lösung aus 15.0 mg ( $2.60 \cdot 10^{-5}$  mol) **100** in DCM wurden 3.8  $\mu\text{L}$  ( $2.60 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-*tert*-Butylpyridin gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tief orangefarben nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig was durch  $^1\text{H NMR}$ -Spektroskopie belegt werden konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 16.3 mg ( $2.32 \cdot 10^{-5}$  mol; 89%) **104** als gelben Feststoff, welcher im Hochvakuum getrocknet wurden. Gelbe Einkristalle von **104** wurden durch Diffusion von Hexan in eine DCM-Lösung erhalten.

**$^1\text{H NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 9H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-C}_4\text{H}_9$ ), 4.15 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.60 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.55–6.57 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.95–7.09 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.71–7.72 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu}$ ), 8.71–8.73 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-}t\text{Bu}$ );  **$^{11}\text{B NMR}$**  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.1$ ;  **$^{13}\text{C NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 30.34$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-C}_4\text{H}_9$ ), 36.10 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 84.22, 89.44 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 123.79 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 124.78, 125.69, 127.30, 127.62, 128.49, 128.52, 130.55 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.42, 143.98 ( $\text{C}_q$ ), 145.53 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 151.80 ( $\text{C}_q$ ), 156.07 ( $\text{C}_q$ , B=C), 167.48 ( $\text{C}_q$ ), 226.52 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{NBMnO}_3$  (705.55 g/mol) C 76.61, H 5.29, N 1.99; gef. C 76.84, H 5.43, N 1.80; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 345 nm (7251 L/(mol·cm)), 254 nm.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Darstellung von

#### [1-(4-Dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly]cymantren] (**105**).

Zu einer Lösung aus 15.0 mg ( $2.60 \cdot 10^{-5}$  mol) **100** in DCM wurden 3.2 mg ( $2.60 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-(Dimethylamino)pyridin gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tief orangefarben nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig, was durch  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 16.4 mg ( $2.37 \cdot 10^{-5}$  mol; 91%) **105** als gelben Feststoff, welcher im Hochvakuum getrocknet wurden. Gelbe Einkristalle von **105** wurden durch Hexan Diffusion in eine DCM-Lösung erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.20$  (s, 6H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.09 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.54 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.66–6.68 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.70–6.71 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ ), 6.91–7.08 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.21–8.22 (m, 2H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ );  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.1$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 39.91$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.83, 89.42 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 107.45 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 124.46, 125.47, 127.21, 127.50, 128.65, 128.65, 130.68 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.91, 144.54 ( $\text{C}_q$ ), 144.72 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 151.10 ( $\text{C}_q$ ), 156.03 ( $\text{C}_q$ ), 226.72 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{BMnO}_3$  (692.51 g/mol) C 74.58, H 4.95, N 4.05; gef. C 74.37, H 5.34, N 3.70; **UV-Vis**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 342 nm (7196 L/(mol·cm)), 284 nm.

### Darstellung von

#### [1,3-Bis{1-(4-methylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}cymantren] (**106**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg ( $3.20 \cdot 10^{-5}$  mol) **102** in DCM wurden 6.2  $\mu\text{L}$  ( $6.40 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Picolin gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von braun nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig was durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 27.6 mg **106** als gelbe Nadeln ( $3.04 \cdot 10^{-5}$  mol; 79%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.58$  (s, 3H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ), 4.14 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 4.18 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6.46–6.48 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.52–6.54 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.86–6.87 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.94–7.04 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.39–7.40 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ ), 8.57–8.59 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me}$ );  $^{11}\text{B}$  NMR

## V. Experimentelle Arbeiten

---

(160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.6$ ; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta = 21.89$  (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>), 89.50, 95.52 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 124.62, 124.63, 125.64, 125.67 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.14 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 127.33, 127.36, 127.53, 127.56, 128.75, 128.89, 130.62, 130.65 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.58, 140.67, 143.49, 143.56 (C<sub>q</sub>), 145.52 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-Me), 150.84, 151.26, 154.56 (C<sub>q</sub>), 227.24 (C<sub>q</sub>, CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>76</sub>H<sub>57</sub>B<sub>2</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1122.86 g/mol) C 81.30, H 5.12, N 2.49; gef. C 81.62, H 5.23, N 2.54.

### Darstellung von

#### [1,3-Bis{1-(4-*tert*-butylpyridin)-2,3,4,5-tetraphenylboroly}]cymantren] (**107**).

Zu einer Lösung aus 30.0 mg (3.20·10<sup>-5</sup> mol) **102** in DCM wurden 9.4  $\mu$ L (6.40·10<sup>-5</sup> mol) 4-*tert*-Butylpyridin gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von braun nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig was durch <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 26.0 mg **107** als gelbe Nadeln (2.14·10<sup>-5</sup> mol; 67%). Eindiffundieren von Hexan in eine DCM Lösung lieferte gelbe Kristalle von **107**.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.44$  (s, 9H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 4.15 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.21 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6.46–6.48 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.50–6.52 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.88–6.89 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.96–7.04 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.55–7.56 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu), 8.60–8.62 (m, 4H, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-*t*Bu); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.4$ ; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta = 30.33$  (CH<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 35.98 (C<sub>q</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 89.21, 95.33 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 103.86 (C<sub>q</sub>, B–C=C), 123.40 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 124.52, 124.55, 125.58, 125.60, 127.27, 127.32, 127.44, 127.48, 128.73, 128.84, 130.51, 130.55 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 140.56, 140.62, 143.37, 143.59 (C<sub>q</sub>), 145.63 (CH, NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 150.84, 151.12 (C<sub>q</sub>), 157.07, 157.42 (C<sub>q</sub>, B–C=C), 166.84 (C<sub>q</sub>), 227.21 (C<sub>q</sub>, CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für C<sub>76</sub>H<sub>57</sub>B<sub>2</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1207.03 g/mol) C 81.60, H 5.76, N 2.32; gef. C 82.25, 5.82H, N 2.10.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

### Darstellung von

#### [1,3-Bis{1-(4-dimethylaminopyridin)-2,3,4,5-tetraphenylborolyl}cymantren] (**108**).

Zu einer Lösung aus 15.0 mg ( $1.60 \cdot 10^{-5}$  mol) **102** in DCM wurden 3.9 mg ( $3.20 \cdot 10^{-5}$  mol) 4-Dimethylpyridin gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von braun nach gelb änderte. Die Umsetzung erfolgte vollständig, was durch  $^1\text{H NMR}$ -Spektroskopie belegt werden konnte. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte 13.7 mg **108** als gelbe Nadeln ( $1.16 \cdot 10^{-5}$  mol; 75%). Gelbe Einkristalle von **102** wurden aus einer konzentrierten Lösung in DCM erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.15$  (s, 12H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.07 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 4.13 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 6.57–6.60 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  &  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ ), 6.87–6.99 (m, 32H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.17 (m, 4H,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-NMe}_2$ );  $^{11}\text{B NMR}$  (160 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.4$ ;  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 39.81$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$ ), 88.89, 95.17 (CH,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 104.94 ( $\text{C}_q$ , B- $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 107.04 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 124.11, 124.15, 125.25, 127.10, 127.11, 127.23, 127.27, 128.43, 128.81, 128.88, 130.62 (CH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 141.02, 141.07 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 144.00 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 144.72 (CH,  $\text{NC}_5\text{H}_4$ ), 150.08, 150.19, 155.69 ( $\text{C}_q$ ), 157.54 ( $\text{C}_q$ , B-C=C), 226.72 ( $\text{C}_q$ , CO); **Elementaranalyse** [%] ber. für  $\text{C}_{78}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{MnN}_4\text{O}_3$  (1207.03 g/mol) C 79.33, H 5.38, N 4.74; gef. C 79.64, H 5.63, N 4.60.

### Darstellung von Dikalium[ $\{\eta^5\text{-}(1\text{-Cyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraphenylborolyl})\}$ tri-carbonylmangan] (**109**).

300 mg ( $5.26 \cdot 10^{-4}$  mol) [1-Cymantrenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol] (**100**) und 300 mg ( $2.22 \cdot 10^{-3}$  mol) Kalium-Graphit wurden fest vorgelegt und anschließend 7 mL THF zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und mit 60 mL Hexan versetzt, wobei das Ausfallen eines roten Feststoffes beobachtet wurde. Dieser wurde abfiltriert, um **109** als roten Feststoff zu erhalten (230 mg,  $3.22 \cdot 10^{-4}$  mol; 61%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_8\text{-THF}$ )  $\delta = 5.60$  (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.77 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.75–6.77 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.82–6.83 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.90–6.93 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.05–7.07 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.26–7.27

## V. Experimentelle Arbeiten

---

(m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 15; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 105.03 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 106.07 (C<sub>q</sub>), 114.53 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 122.32, 123.32, 125.65, 125.76, 132.71, 133.10, (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.21, 146.43 (C<sub>q</sub>), 232.27 (C<sub>q</sub>, CO).

### Darstellung von Tetrakalium[1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)cymantren] (110)

100 mg (1.07·10<sup>-4</sup> mol) [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly)cymantren] (**102**) und 60.8 mg Kalium-Graphit (4.49·10<sup>-4</sup> mol) wurden fest vorgelegt und anschließend 2 mL D<sub>8</sub>-THF zugegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 3 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und Multikern-NMR-Spektren aufgenommen. Dabei konnte **110** nur in Lösung nachgewiesen jedoch nicht isoliert werden.

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 4.56 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.93 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6.37–6.40(m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.44–6.47 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.61–6.78 (m, 24H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.91–6.92 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 21; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 86.01, 93.22 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 117.10, 118.56 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 122.32 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125.48, 125.66, 131.17, 131.23 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.92, 151.85 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 232.87 (C<sub>q</sub>, CO).

### Darstellung von Dimagnesium[1,3-bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)cymantren] (111).

50.0 mg (5.30·10<sup>-5</sup> mol) [1,3-Bis-2,3,4,5-tetraphenylboroly)cymantren] (**102**) und 50.0 mg Magnesium-Anthracen (1.17·10<sup>-4</sup> mol) wurden fest vorgelegt und anschließend 2 mL THF zugegeben. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde 16h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und mit 40 mL Hexan überschichtet, wobei das Entstehen von orangefarbenen Kristallen beobachtet wurde. Die Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff erneut in THF (2 mL) gelöst. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lieferte **111** als braunen, schlecht löslichen Feststoff. Dieser wurde zweimal mit THF gewaschen. Orangefarbene Kristalle von **111** wurden aus einer konzentrierten Lösung in THF erhalten. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Hochvakuum konnten keine endgültige Ausbeute und keine Elementaranalyse bestimmt werden.

## V. Experimentelle Arbeiten

---

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 3.89 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4.66 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 6.49–7.15 (m, 40H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); **<sup>11</sup>B NMR** (160 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 18; **<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, D<sub>8</sub>-THF)  $\delta$  = 90.2, 85.9 (CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 122.3, 121.4, 127.1, 132.8, 133.2 (CH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 144.1, 150.3 (C<sub>q</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### V. Kristallstrukturanalyse

Die Kristalldaten wurden mittels  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker X8 APEX II Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paketes<sup>[161]</sup> verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatomen wurden idealisierte Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der Crystallographic Database Cambridge (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden. Weitere Daten, wichtige Parameter, sowie die CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können in den nachfolgenden Tabellen entnommen werden.

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

---

### 1. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>41</b>	<b>53 + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
CCDC-Nummer	CCDC-780515	
Empirische Formel	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> BN	C <sub>77</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	551.50	1109.82
Temperatur (K)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	21.8751(12)	12.3911(11)
<i>b</i> (Å)	10.0517(6)	15.6219(13)
<i>c</i> (Å)	14.6274(9)	18.1092(16)
α (°)	90.00	64.567(4)
β (°)	109.399(3)	76.430(5)
γ (°)	90.00	69.952(4)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3033.7(3)	2958.1(4)
<i>Z</i>	4	2
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.207	1.246
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.068	0.158
<i>F</i> (000)	1168	1168
Beugungsbereich	0.99 – 26.61°	1.25 – 26.86°
Gemessene Reflexe	37636	85212
Unabhängige Reflexe	6199	12535
min/max Transmission	0.9864/0.9959	0.6471/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	6199/390/0	12535/752/0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.015	1.029
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0523, wR <sup>2</sup> = 0.1066	R <sub>1</sub> = 0.0387, wR <sup>2</sup> = 0.1037
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0842, wR <sup>2</sup> = 0.1185	R <sub>1</sub> = 0.0509, wR <sup>2</sup> = 0.1113
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.232 / -0.249	0.350 / -0.297
min/max		

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>55 + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>58 + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>77</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>78</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	1139.86	1194.75	1024.90
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	13.313(4)	9.7033(6)	11.226(4)
<i>b</i> (Å)	13.330(3)	11.1558(7)	13.835(5)
<i>c</i> (Å)	17.366(6)	15.5470(9)	18.708(5)
α (°)	90.800(12)	108.807(2)	90.00
β (°)	92.75(2)	98.387(2)	105.208(11)
γ (°)	98.652(7)	94.918(3)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3042.7(16)	1560.13(16)	2803.8(16)
<i>Z</i>	2	1	2
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.244	1.272	1.214
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.156	0.237	0.069
<i>F</i> (000)	1200	626	1084
Beugungsbereich	1.17 – 28.28°	1.41 – 26.05°	1.85 – 26.10°
Gemessene Reflexe	143196	39114	20229
Unabhängige Reflexe	14756	6075	10412
min/max Transmission	0.6630/0.7457	0.6427/0.7453	0.4901/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	14756/770/0	6075/390/0	10412/725/1
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.028	1.075	0.970
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0393, wR <sup>2</sup> = 0.0966	R <sub>1</sub> = 0.0556, wR <sup>2</sup> = 0.1618	R <sub>1</sub> = 0.0856, wR <sup>2</sup> = 0.1919
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.1016	R <sub>1</sub> = 0.0631, wR <sup>2</sup> = 0.1706	R <sub>1</sub> = 0.1929, wR <sup>2</sup> = 0.2468
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.345 / -0.519	0.768 / -0.781	0.347 / -0.383
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>65</b> + 4 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>66</b> + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>67</b> + 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>115</sub> H <sub>101</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>109</sub> H <sub>77</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>106</sub> H <sub>85</sub> B <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	1557.97	1574.10	1557.97
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	20.954(2)	28.4323(18)	20.954(2)
<i>b</i> (Å)	17.127(2)	13.5021(9)	17.127(2)
<i>c</i> (Å)	24.145(3)	22.2933(15)	24.145(3)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	102.963(4)	91.351(3)	102.963(4)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	8444.3(17)	8555.9(10)	8444.3(17)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.225	1.222	1.225
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.191	0.131	0.191
<i>F</i> (000)	3260	3288	3260
Beugungsbereich	1.47 – 25.99°	1.43 – 26.13°	1.47 – 25.99°
Gemessene Reflexe	31951	244727	31951
Unabhängige Reflexe	14496	16937	14496
min/max Transmission	0.4530/0.7453	0.6813/0.7453	0.4530/0.7453
Daten/Parameter/Einschränkungen	14496/1040/0	16937/1081/0	14496/1040/0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	0.994	1.034	0.994
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0945, wR <sup>2</sup> = 0.2531	R <sub>1</sub> = 0.0677, wR <sup>2</sup> = 0.1852	R <sub>1</sub> = 0.0945, wR <sup>2</sup> = 0.2531
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2694, wR <sup>2</sup> = 0.3449	R <sub>1</sub> = 0.0905, wR <sup>2</sup> = 0.2062	R <sub>1</sub> = 0.2694, wR <sup>2</sup> = 0.3449
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.137 / -0.597	3.042 / -0.738	1.137 / -0.597
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>68</b> + 7 THF	<b>2 · 69</b> + 14.5 THF	<b>2 · 71</b>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>150</sub> H <sub>183</sub> B <sub>3</sub> Li <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>148</sub> H <sub>179</sub> B <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> O <sub>14.50</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>8</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	2300.03	2295.27	519.48
Temperatur (K)	100(2)	183(2)	167(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	14.624(3)	18.7620(6)	3.995(2)
<i>b</i> (Å)	15.095(3)	25.6580(9)	11.743(7)
<i>c</i> (Å)	31.295(6)	30.9783(11)	17.513(10)
α (°)	85.148(4)	111.8450(10)	72.683(9)
β (°)	89.954(4)	90.7470(10)	86.224(10)
γ (°)	70.602(3)	110.2820(10)	85.914(10)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6490(2)	12809.8(8)	781.5(8)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.177	1.190	2.208
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.073	0.087	10.283
<i>F</i> (000)	2472	4936	488
Beugungsbereich	1.44 – 26.29°	0.91 – 26.08°	1.22 – 28.44°
Gemessene Reflexe	42679	270576	12929
Unabhängige Reflexe	22643	50357	3921
min/max Transmission	0.4774/0.7454	0.6606/0.7453	0.240/0.814
Daten/Parameter/Einschränkungen	22643/2227/11785	50357/4114/5900	3921/0/181
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.474	1.025	1.003
R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1698, wR <sup>2</sup> = 0.4397	R <sub>1</sub> = 0.1206, wR <sup>2</sup> = 0.3022	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.1023
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2562, wR <sup>2</sup> = 0.4813	R <sub>1</sub> = 0.2267, wR <sup>2</sup> = 0.3712	R <sub>1</sub> = 0.0873, wR <sup>2</sup> = 0.1156
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.229 / -1.136	1.057 / -0.960	1.111 / -0.702
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>73</b> +2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<b>78</b>	<b>82</b> + 3 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
CCDC-Nummer		CCDC-863936	CCDC-863948
Empirische Formel	C <sub>96</sub> H <sub>94</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> Fe	C <sub>106</sub> H <sub>78</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Fe
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	1609.00	918.51	1458.41
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	9.7223(7)	18.7889(14)	12.245(8)
<i>b</i> (Å)	14.6257(9)	10.2254(8)	17.906(12)
<i>c</i> (Å)	30.801(2)	27.431(2)	21.390(15)
α (°)	90.00	90.00	100.20(2)
β (°)	98.064(4)	114.5210(10)	95.41(3)
γ (°)	90.00	90.00	108.54(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4336.5(5)	4794.9(6)	4319(5)
<i>Z</i>	2	4	2
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.232	1.272	1.121
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.307	0.358	1.141
<i>F</i> (000)	1692	1920	1500
Beugungsbereich	1.34 – 26.75°	1.19 – 28.41°	1.39 – 26.45°
Gemessene Reflexe	103477	110767	19229
Unabhängige Reflexe	9194	11911	13583
min/max Transmission	0.6234/0.7454	0.7999/0.9893	0.5538/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	9194/523/6	11911/622/0	13583/982/606
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.135	1.046	0.883
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1084, wR <sup>2</sup> = 0.2682	R <sub>1</sub> = 0.0383, wR <sup>2</sup> = 0.0880	R <sub>1</sub> = 0.1003, wR <sup>2</sup> = 0.1449
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1255, wR <sup>2</sup> = 0.2796	R <sub>1</sub> = 0.0664, wR <sup>2</sup> = 0.1036	R <sub>1</sub> = 0.3575, wR <sup>2</sup> = 0.2302
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.968 / -0.781	0.422 / -0.537	0.566 / -0.618
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>83</b>	<b>84 + 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>85 + 4C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>
CCDC-Nummer	CCDC-863937	CCDC-863938	CCDC-863939
Empirische Formel	C <sub>46.34</sub> H <sub>38.84</sub> BCl <sub>0.26</sub> FeN <sub>1.37</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>37</sub> BCl <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>67</sub> BFeN <sub>2</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	690.83	826.24	866.69
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.5628(6)	13.0999(6)	13.3654(12)
<i>b</i> (Å)	11.1693(6)	21.0097(10)	13.6951(12)
<i>c</i> (Å)	15.8612(8)	15.3477(7)	25.856(2)
α (°)	82.816(2)	90.00	78.781(4)
β (°)	77.782(2)	113.275(2)	86.998(4)
γ (°)	69.945(2)	90.00	77.144(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1715.20(16)	3880.3(3)	4525.7(7)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.338	1.414	1.272
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.496	0.701	0.376
<i>F</i> (000)	724	1704	1824
Beugungsbereich	1.94 – 29.10°	1.74 – 26.04°	1.55 – 26.53°
Gemessene Reflexe	62775	44486	108522
Unabhängige Reflexe	9137	7603	18469
min/max Transmission	0.9160/0.9661	0.5024/0.7453	0.9085/0.9851
Daten/Parameter/Einschränkungen	9137/440/0	7603/487/0	18469/1153/0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.019	1.039	1.031
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0398, wR <sup>2</sup> = 0.1029	R <sub>1</sub> = 0.0563, wR <sup>2</sup> = 0.1506	R <sub>1</sub> = 0.0477, wR <sup>2</sup> = 0.0978
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0428, wR <sup>2</sup> = 0.1052	R <sub>1</sub> = 0.0881, wR <sup>2</sup> = 0.1706	R <sub>1</sub> = 0.0758, wR <sup>2</sup> = 0.1083
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.225 / -0.908	2.160 / -0.663	0.793 / -0.565
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	2 · <b>88</b> + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>89</b> + 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 · <b>91</b>
CCDC-Nummer	CCDC-8639340	CCDC-863941	CCDC-780514
Empirische Formel	C <sub>145</sub> H <sub>112</sub> B <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>80</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> FeN <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> K <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	1054.10	1274.62	774.68
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> (Å)	12.5569(10)	15.4055(17)	15.5100(10)
<i>b</i> (Å)	19.0538(13)	26.760(3)	10.0014(7)
<i>c</i> (Å)	26.551(2)	15.7275(17)	25.0767(16)
α (°)	98.082(3)	90.00	90.00
β (°)	97.285(4)	90.130(5)	95.602(3)
γ (°)	97.239(3)	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6171.3(8)	6483.6(12)	3871.4(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.135	1.306	1.329
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.329	0.445	0.643
<i>F</i> (000)	2204	2656	1624
Beugungsbereich	0.78 – 26.82°	0.76 – 26.44°	1.32 – 28.33°
Gemessene Reflexe	252025	202792	67397
Unabhängige Reflexe	26005	13246	9494
min/max Transmission	0.6094/0.7454	0.8817/0.9485	0.9154/0.9686
Daten/Parameter/Einschränkungen	26005/1553/1188	13246/812/6	9494/479/126
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.066	1.062	1.000
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0701, wR <sup>2</sup> = 0.1645	R <sub>1</sub> = 0.0562, wR <sup>2</sup> = 0.1704	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.0869
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1040, wR <sup>2</sup> = 0.1757	R <sub>1</sub> = 0.0594, wR <sup>2</sup> = 0.1738	R <sub>1</sub> = 0.1122, wR <sup>2</sup> = 0.1074
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.639 / -0.809	1.040 / -1.370	0.419 / -0.414
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	4 · <b>92</b> + 4THF	<b>93</b> + THF	<b>94</b> + 2 THF
CCDC-Nummer	CCDC-863942	CCDC-863943	CCDC-863944
Empirische Formel	C <sub>200</sub> H <sub>212</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> Li <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>77</sub> BFeNa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>69</sub> BFeNa <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	854.57	1030.88	958.77
Temperatur (K)	100(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	13.8919(10)	19.2967(8)	12.7100(4)
<i>b</i> (Å)	17.1517(12)	17.9822(7)	13.1959(4)
<i>c</i> (Å)	20.9164(14)	16.8821(7)	16.1648(5)
α (°)	94.189(4)	90.00	105.4570(10)
β (°)	104.675(4)	106.735(2)	100.000(2)
γ (°)	107.424(4)	90.00	91.8270(10)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4539.7(5)	5609.9(4)	2564.66(14)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.250	1.221	1.242
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.378	0.334	0.359
<i>F</i> (000)	1816	2200	1020
Beugungsbereich	1.02 – 26.47°	1.58 – 26.40°	1.33 – 27.15°
Gemessene Reflexe	139403	71521	63728
Unabhängige Reflexe	18559	11424	11276
min/max Transmission	0.6433/0.7454	0.7032/0.7454	0.6889/0.7455
Daten/Parameter/Einschränkungen	18559/1485/1678	11424/925/1278	11276/788/984
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.039	1.011	1.022
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0700, wR <sup>2</sup> = 0.1949	R <sub>1</sub> = 0.0655, wR <sup>2</sup> = 0.1682	R <sub>1</sub> = 0.0609, wR <sup>2</sup> = 0.1795
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0965, wR <sup>2</sup> = 0.2173	R <sub>1</sub> = 0.0908, wR <sup>2</sup> = 0.1889	R <sub>1</sub> = 0.0748, wR <sup>2</sup> = 0.1954
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.058 / -0.967	0.717 / -0.722	0.854 / -0.838
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>95 + 2 THF</b>	<b>96 + 4 THF</b>	<b>2 · 97 + 3 THF</b>
CCDC-Nummer	CCDC-863945	CCDC-863946	CCDC-863947
Empirische Formel	C <sub>58</sub> H <sub>69</sub> BFeMgO <sub>5</sub>	C <sub>106</sub> H <sub>128</sub> B <sub>2</sub> FeLi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>224</sub> H <sub>280</sub> B <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>23</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	937.10	1667.31	1803.62
Temperatur (K)	100(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	23.5379(15)	10.1155(18)	32.6312(12)
<i>b</i> (Å)	11.7453(7)	13.394(2)	18.6983(7)
<i>c</i> (Å)	18.5643(12)	18.606(3)	17.0144(6)
α (°)	90.00	72.391(8)	90.00
β (°)	105.947(3)	79.807(8)	106.070(2)
γ (°)	90.00	86.463(9)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4934.8(5)	2364.7(7)	9975.6(6)
<i>Z</i>	4	1	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.261	1.171	1.201
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.368	0.217	0.228
<i>F</i> (000)	2000	892	3856
Beugungsbereich	1.80 – 28.30°	1.60 – 26.29°	1.27 – 26.37°
Gemessene Reflexe	138111	58635	153183
Unabhängige Reflexe	12254	9540	10220
min/max Transmission	0.6259/0.7457	0.6729/0.7453	0.6818/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	12254/659/480	9540/786/1054	10220/956/3303
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055	1.023	1.039
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0452, wR <sup>2</sup> = 0.1074	R <sub>1</sub> = 0.0827, wR <sup>2</sup> = 0.2383	R <sub>1</sub> = 0.1093, wR <sup>2</sup> = 0.3016
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0591, wR <sup>2</sup> = 0.1152	R <sub>1</sub> = 0.1078, wR <sup>2</sup> = 0.2629	R <sub>1</sub> = 0.1228, wR <sup>2</sup> = 0.3142
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.031 / -0.663	0.999 / -0.922	1.145 / -1.115
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>100</b>	<b>104 + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>105 + 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
CCDC-Nummer	CCDC-817815	CCDC-817816	CCDC-817817
Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> BMnO <sub>3</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>39</sub> BCl <sub>2</sub> MnNO <sub>3</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>38</sub> BCl <sub>4</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	570.30	790.43	862.32
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	30.525(3)	13.1221(6)	12.8066(8)
<i>b</i> (Å)	13.4117(12)	15.7684(7)	16.5528(11)
<i>c</i> (Å)	18.4862(16)	18.7380(7)	19.1934(13)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	117.930(2)	90.00	95.341(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6686.5(10)	3877.2(3)	4051.0(5)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.133	1.354	1.414
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.425	0.521	0.634
<i>F</i> (000)	2352	1640	1776
Beugungsbereich	1.51 – 26.09°	1.69 – 26.02°	1.63 – 26.78°
Gemessene Reflexe	61757	64272	187306
Unabhängige Reflexe	6530	7621	8565
min/max Transmission	0.8285/0.9791	0.6289/0.7453	0.7007/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	6530/370/0	7621/518/0	8565/507/0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.083	1.105	1.315
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0399, wR <sup>2</sup> = 0.1086	R <sub>1</sub> = 0.0289, wR <sup>2</sup> = 0.0761	R <sub>1</sub> = 0.0416, wR <sup>2</sup> = 0.1364
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sup>2</sup> = 0.1166	R <sub>1</sub> = 0.0313, wR <sup>2</sup> = 0.0823	R <sub>1</sub> = 0.0611, wR <sup>2</sup> = 0.1730
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.666 / -0.321	0.513 / -0.355	1.455 / -1.393
min/max			

## VI. Anhang zur Kristallstrukturanalyse

	<b>107</b>	<b>108 + 3 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>111+ 6 THF</b>
CCDC-Nummer	CCDC-864433	CCDC-864434	CCDC-864435
Empirische Formel	C <sub>76</sub> H <sub>57</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>99</sub> H <sub>87</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>131</sub> B <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> MnO <sub>14</sub>
Molgewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	1256.23	1457.29	1778.31
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge λ (Å)	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073	Mo <sub>Kα</sub> 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	19.9625(15)	13.4567(12)	25.708(10)
<i>b</i> (Å)	13.9362(10)	15.2183(13)	19.922(8)
<i>c</i> (Å)	25.4339(18)	21.2218(19)	18.336(8)
α (°)	90.00	80.803(4)	90.00
β (°)	96.813(3)	76.086(4)	93.599(9)
γ (°)	90.00	69.493(4)	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	7025.8(9)	3937.4(6)	9372(6)
<i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte (g·cm <sup>-3</sup> )	1.188	1.229	1.260
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.313	0.224	0.219
<i>F</i> (000)	2632	1536	3800
Beugungsbereich	1.38 – 27.18°	0.99 – 26.14°	0.79 – 26.80°
Gemessene Reflexe	101528	93034	445138
Unabhängige Reflexe	15436	15413	19936
min/max Transmission	0.6308/0.7455	0.6276/0.7453	0.6786/0.7454
Daten/Parameter/Einschränkungen	15436/818/0	15413/989/0	19936/1608/2646
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.098	1.016	1.027
R-Werte [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0602, wR <sup>2</sup> = 0.1531	R <sub>1</sub> = 0.0571, wR <sup>2</sup> = 0.1117	R <sub>1</sub> = 0.0876, wR <sup>2</sup> = 0.2237
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1064, wR <sup>2</sup> = 0.1711	R <sub>1</sub> = 0.1422, wR <sup>2</sup> = 0.1338	R <sub>1</sub> = 0.1106, wR <sup>2</sup> = 0.2466
Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.517 / -0.443	1.027 / -0.434	1.840 / -1.574
min/max			



### VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

Die kartesischen Koordinaten sowie die berechneten NMR-Verschiebungen für die Verbindungen **41**, **44**, **44'**, **45**, **82**, **90** und **90'** können dem digital hinterlegten Anhang entnommen werden.

Die Berechnungen zu den Verbindungen **41**, **44** und **45** wurden von *Kai Ansorg* und *Markus Hügel* aus dem Arbeitskreis von *Prof. B. Engels* durchgeführt.

Für die Berechnungen wurde das TURBOMOLE Programmpaket (Version 6.0.1) verwendet.<sup>[162]</sup> Ausgehend von Festkörperstrukturen wurde die Strukturoptimierung von **41** mit dem BLYP<sup>[163,164]</sup> Funktional und dem TVZP<sup>[165]</sup> Basis Satz vorgenommen. Die Verbindung **45** wurde auf demselben theoretischen Level optimiert, wobei der Ausgangspunkt auf die experimentellen Beobachtungen zurückging. Die Strukturoptimierung von **44** ergab die Struktur **44'** (siehe Anhang). Um eine genaue Beschreibung der Reaktion vornehmen zu können wurden zweidimensionale PESs (potential energy surfaces, Potentialhyperflächen) berechnet. Für jeden Punkt auf der PES wurden alle internen Freiheitsgrade optimiert. Punkte auf der PES, die sich in der Nähe der Übergangsstruktur befanden, wurden für eine Strukturaufklärung des Übergangszustandes verwendet. Für alle Geometrieoptimierungen auf dem BLYP/TVZP Level wurde eine Kombination mit RI (resolution-of-identity)<sup>[166,167]</sup> verwendet. Um die Aktivierungs- und Reaktionsenergien zu berechnen, wurden single-point-Energie Berechnungen auf dem B3LYP<sup>[168]</sup>/TZVP und dem SCS-RI-MP2<sup>[169,170]</sup> Niveaus, welche die BLYP/TZVP Geometrien verwendeten, durchgeführt. Die NMR-Verschiebungen der Verbindungen **41**, **44'** und **45** wurden mit dem dispersionskorrigierten B3LYP<sup>[171]</sup>, RHF und BP86<sup>[172]</sup> Level in Kombination mit dem TZVP Basis Satz berechnet.

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

**Tabelle 17:** Relative Energien in kcal/mol. Erste Spalte: Energien berechnet auf dem B3LYP Niveau für die optimierten Strukturen von **41**, **44** und **45**. Zweite Spalte: SCS-RI-MP2 Energien der stationären Zustände aus der Potentialhyperfläche.

Verbindung	B3LYP-D/TZVP // B3LYP-D/TZVP	BLYP/TZVP // SCS- RI-MP2/TZVP
<b>41</b>	0.00	0.00
ÜZ	--	50.05
<b>45</b>	37.71	39.71
<b>44</b>	39.29	--

**Tabelle 18:** B3LYP-D/TZVP Strukturen von **45**. Kartesische Koordinaten in Å.

E (Hartree)	-1661.981870066		
Atom	X	Y	Z
C	1.5724678	-1.4523787	-2.5010387
C	1.1202559	-1.4137279	-1.1782445
C	0.8918016	-2.6236364	-0.5191890
C	1.1159994	-3.8371699	-1.1596015
C	1.5877639	-3.8653757	-2.4701937
C	1.8133751	-2.6644586	-3.1375445
C	0.7722801	-0.1021600	-0.4846102
C	-0.6594384	0.1478941	-0.9759541
C	-1.0235872	0.2011688	-2.3944825
C	-0.3283273	1.0161356	-3.3034878
C	-0.6643170	1.0519800	-4.6540981
C	-1.7077710	0.2713872	-5.1387334
C	-2.4038073	-0.5535659	-4.2542546
C	-2.0648833	-0.5913998	-2.9102384
B	0.5937435	-0.1671821	1.1462774
C	1.8277159	-0.1928177	2.1123115
C	2.6038410	0.9589551	2.3187555
C	3.7480685	0.9387055	3.1116155
C	4.1545337	-0.2465352	3.7198023
C	3.3994081	-1.4026910	3.5365173
C	2.2540665	-1.3700848	2.7463264
C	-0.8592241	-0.0880026	1.3820019
C	-1.5175797	0.0456582	0.0958716
C	-2.9892262	0.0898715	-0.0461891
C	-3.6140275	1.1251821	-0.7469952
C	-4.9988539	1.1717138	-0.8608236
C	-5.7804267	0.1737261	-0.2826972
C	-5.1668229	-0.8625703	0.4184085

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

C	-3.7831250	-0.8973619	0.5448421
C	-1.5471824	-0.0273856	2.6788663
C	-1.1110501	-0.8263910	3.7494033
C	-1.7059056	-0.7504121	5.0038154
C	-2.7655685	0.1257479	5.2292556
C	-3.2131281	0.9288421	4.1816840
C	-2.6143296	0.8544460	2.9297007
N	1.8061408	0.9942906	-0.7592021
C	1.4299961	2.3212946	-0.7897859
C	2.3384050	3.2876563	-1.1894179
C	3.6459002	2.9565413	-1.5033242
C	4.0425831	1.6494637	-1.2891667
C	3.1442412	0.6777052	-0.8719802
C	0.0838341	2.7539728	-0.3227651
C	3.7243741	-0.6561520	-0.4828233
H	5.0777403	1.3562980	-1.3999684
H	4.3487592	3.7077572	-1.8400112
H	1.9956234	4.3122951	-1.2276709
H	4.6962258	-0.4593327	-0.0251896
H	3.1158295	-1.1843430	0.2386133
H	3.8665727	-1.3006762	-1.3509738
H	0.1006622	3.8345556	-0.1783416
H	-0.7011944	2.4952469	-1.0332681
H	-0.1671144	2.2569037	0.6213385
H	0.5249857	-2.6088132	0.4994459
H	0.9296030	-4.7636676	-0.6291938
H	1.7733024	-4.8108296	-2.9655236
H	2.1681578	-2.6688098	-4.1615110
H	1.7421358	-0.5289225	-3.0368193
H	2.3026800	1.8939513	1.8579569
H	4.3196175	1.8482372	3.2605123
H	5.0444651	-0.2668220	4.3381254
H	3.7017100	-2.3287524	4.0126108
H	1.6824125	-2.2815945	2.6096941
H	-2.9720836	1.4925355	2.1327490
H	-4.0322974	1.6212121	4.3411386
H	-3.2338575	0.1832082	6.2048434
H	-1.3430898	-1.3813574	5.8076943
H	-0.2920897	-1.5133092	3.5848303
H	-3.0050110	1.8900394	-1.2122522
H	-5.4682217	1.9829766	-1.4051212
H	-6.8597512	0.2055544	-0.3740224
H	-5.7685664	-1.6386405	0.8766920
H	-3.3047740	-1.6857517	1.1117066
H	-2.5989841	-1.2512211	-2.2410342
H	-3.2072468	-1.1832088	-4.6191241
H	-1.9702984	0.2955096	-6.1896029
H	-0.1078180	1.6952327	-5.3267213

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

<b>H</b>	0.4897017	1.6336599	-2.9602161
----------	-----------	-----------	------------

**Tabelle 19:** B3LYP-D/TZVP Strukturen von **44'**. Kartesische Koordinaten in Å.

<b>E (Hartree)</b>	<b>-1661.979356337</b>		
<b>Atom</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
C	-2.5788946	-1.4808115	2.6669216
N	-1.8942890	-1.5397856	1.4483984
C	-2.2292755	-2.5598860	0.4344853
C	-3.6672745	-3.0082377	0.5231955
C	-4.3123402	-2.8879266	1.6907180
C	-3.7000828	-2.2162419	2.8280371
C	-1.7495458	-0.4318714	0.4704248
C	-0.4980323	0.3975729	0.5846538
C	0.5403456	0.0292638	1.4337690
C	1.7251831	0.7624180	1.4586835
C	1.8830570	1.8693933	0.6304417
C	0.8430246	2.2468595	-0.2197931
C	-0.3382225	1.5175345	-0.2380393
C	-1.3035128	-3.7632660	0.5835404
C	-1.9679900	-0.6342521	3.7385896
C	-1.8752085	-1.4924978	-0.7189423
B	-3.1740319	-1.0037264	-1.5044172
C	-3.8311753	0.0992082	-0.6459476
C	-3.0333084	0.4017207	0.4074254
C	-3.4163898	1.3154107	1.5094813
C	-0.7444145	-1.9407946	-1.6186929
C	-0.9809017	-3.1166829	-2.3505082
C	-0.0431624	-3.6359004	-3.2291824
C	1.1725891	-2.9818033	-3.4184050
C	1.4220016	-1.8123909	-2.7124163
C	0.4787630	-1.2975759	-1.8212054
C	-3.6868846	-1.5023339	-2.8850768
C	-4.9845238	-2.0120797	-3.0514406
C	-5.4418640	-2.4376464	-4.2946013
C	-4.6210387	-2.3263372	-5.4143266
C	-3.3380164	-1.8018343	-5.2784548
C	-2.8720144	-1.4125400	-4.0272428
C	-5.1396187	0.7472795	-0.8877107
C	-6.3261292	0.0273166	-0.7243428
C	-7.5609575	0.6318922	-0.9342605
C	-7.6275813	1.9683786	-1.3216092
C	-6.4510141	2.6943312	-1.4893930
C	-5.2175999	2.0883479	-1.2706681
H	-4.1872993	-2.2398146	3.7938686
H	-5.3285493	-3.2531988	1.7958636
H	-4.1311706	-3.4432493	-0.3551706

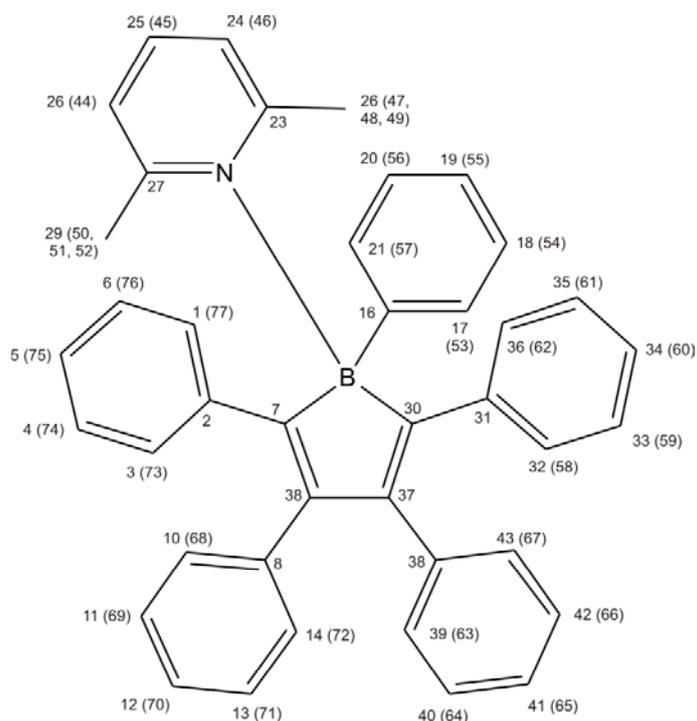
## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

H	-1.5209530	-4.5331382	-0.1583895
H	-0.2582346	-3.4635496	0.4901076
H	-1.4746690	-4.1811798	1.5792944
H	-2.6475701	-0.5439052	4.5868565
H	-1.0249763	-1.0752549	4.0785940
H	-1.7426549	0.3662302	3.3663830
H	0.4156484	-0.8453846	2.0570761
H	2.5282045	0.4631419	2.1219634
H	2.8064959	2.4357411	0.6461220
H	0.9561162	3.1070243	-0.8688747
H	-1.1440753	1.8054099	-0.9024834
H	-6.2744652	-1.0056821	-0.4013869
H	-8.4716496	0.0610331	-0.7942729
H	-8.5883650	2.4403609	-1.4890727
H	-6.4936144	3.7354217	-1.7873276
H	-4.3030950	2.6566630	-1.3912205
H	-5.6438124	-2.0830347	-2.1968938
H	-6.4429608	-2.8415787	-4.3924929
H	-4.9799288	-2.6436404	-6.3865845
H	-2.6936988	-1.7102203	-6.1451324
H	-1.8619868	-1.0344947	-3.9345044
H	0.7236935	-0.3926219	-1.2949863
H	2.3607543	-1.2868595	-2.8446520
H	1.9096649	-3.3779833	-4.1067697
H	-0.2665654	-4.5449515	-3.7752770
H	-1.9312801	-3.6206747	-2.2359839
C	-2.6116633	2.3684672	1.9596067
C	-3.0253266	3.1761935	3.0152259
C	-4.2393737	2.9383630	3.6502034
C	-5.0474657	1.8907120	3.2128784
C	-4.6431729	1.0950971	2.1509961
H	-1.6630485	2.5671112	1.4867960
H	-2.3903393	3.9911421	3.3422883
H	-4.5551701	3.5634628	4.4771481
H	-5.9948096	1.6933941	3.7005070
H	-5.2657642	0.2763156	1.8209801

---

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen



**Abbildung 98:** Nummerierung der Kohlenstoffatome (Wasserstoffatome) in **41**.

**Tabelle 20:** Chemische Verschiebungen von **41**.

Atomnummer	Atomart	B3-LYP	RHF	BP86	exp.
1	C	133.0	134.2	143.6	
2	C	150.1	152.1	158.2	
3	C	140.2	141.5	149.5	
4	C	131.9	135.2	141.2	
5	C	129.4	131.1	139.1	
6	C	131.4	133.3	141.3	
7	C	169.5	164.8	177.4	
8	C	155.9	153.1	167.0	
9	C	147.7	149.8	156.0	
10	C	137.3	138.6	147.2	
11	C	131.9	134.4	141.5	
12	C	129.9	132.1	139.6	
13	C	131.9	134.4	141.5	
14	C	136.5	139.1	145.9	
15	B	3.42	11.82	-1.07	3.3
16	C	160.3	160.2	169.8	
17	C	138.4	136.3	150.1	
18	C	132.6	135.4	142.2	

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

19	C	130.6	131.1	140.6	
20	C	129.4	134.0	138.9	
21	C	144.5	140.5	155.1	
22	N	-137.2	-194.4	-118.6	
23	C	171.2	181.9	177.6	
24	C	131.3	126.0	141.4	
25	C	141.4	153.6	147.5	
26	C	130.8	124.6	140.9	
27	C	172.0	178.0	178.4	
28	C	33.4	26.8	47.5	27.9
29	C	24.0	23.3	36.4	24.0
30	C	164.6	161.5	173.1	
31	C	148.3	155.4	154.5	
32	C	137.3	135.8	146.8	
33	C	131.6	135.5	141.2	
34	C	127.2	130.6	136.9	
35	C	131.6	135.4	141.1	
36	C	135.9	136.8	147.2	
37	C	159.4	161.5	170.1	
38	C	146.1	148.9	155.0	
39	C	136.4	137.3	145.8	
40	C	131.2	133.8	140.8	
41	C	130.3	132.3	140.0	
42	C	132.5	134.5	142.1	
43	C	138.1	139.3	147.6	
44	H	7.10	7.36	6.99	
45	H	7.38	8.16	7.13	
46	H	6.96	6.94	6.89	
47	H	2.47	1.63	2.62	
48	H	1.96	1.10	1.98	
49	H	2.62	2.07	2.76	
50	H	1.99	2.47	1.94	
51	H	4.02	4.11	4.10	
52	H	3.56	3.99	3.47	
53	H	8.27	8.66	8.12	
54	H	7.41	7.61	7.27	
55	H	7.21	7.15	7.13	
56	H	6.83	6.84	6.76	
57	H	6.96	6.44	7.04	
58	H	6.81	6.72	6.88	
59	H	6.84	7.01	6.75	
60	H	6.80	7.14	6.67	
61	H	7.09	7.58	6.96	
62	H	7.46	8.26	7.25	
63	H	6.59	6.98	6.48	
64	H	7.06	7.05	6.99	
65	H	7.17	7.10	7.10	
66	H	7.23	7.25	7.17	
67	H	7.64	7.65	7.65	

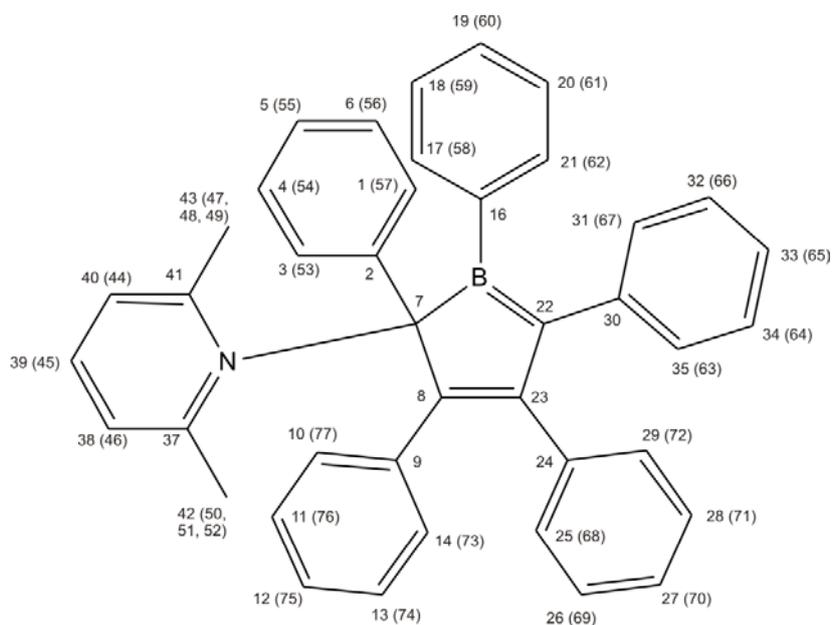
## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

68	H	7.23	7.16	7.27
69	H	7.16	7.16	7.10
70	H	7.09	7.12	7.02
71	H	7.00	7.13	6.93
72	H	6.48	7.17	6.33
73	H	6.52	6.27	6.58
74	H	6.95	6.75	6.89
75	H	7.13	7.05	7.03
76	H	7.15	7.27	7.04
77	H	6.74	7.13	6.61

---

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen



**Abbildung 99:** Nummerierung der Kohlenstoffatome (Wasserstoffatome) in **44**.

**Tabelle 20:** Chemische Verschiebungen von **44**.

Atomnummer	Atomart	B3-LYP	RHF	BP86	exp.
1	C	132.1	135.1	129.2	
2	C	152.3	155.5	147.8	
3	C	124.8	129.4	121.5	
4	C	133.3	136.6	130.0	
5	C	130.9	132.5	128.5	
6	C	130.5	133.7	127.7	
7	C	95.0	94.5	92.3	
8	C	123.1	117.7	121.4	
9	C	147.5	152.7	142.3	
10	C	131.5	134.6	129.3	
11	C	130.6	133.2	128.0	
12	C	126.8	130.5	123.9	
13	C	131.2	135.5	127.7	
14	C	141.3	145.0	138.3	
15	B	41.2	49.0	36.1	39.7
16	C	155.2	156.7	150.9	
17	C	132.8	137.2	129.7	
18	C	131.4	134.6	128.6	
19	C	130.2	131.5	127.8	
20	C	132.7	135.4	129.8	
21	C	139.0	140.8	135.1	

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

22	C	150.1	124.6	157.2	
23	C	172.1	183.6	166.1	
24	C	147.2	150.0	142.9	
25	C	135.7	137.4	133.0	
26	C	131.7	133.6	129.0	
27	C	131.1	133.0	128.6	
28	C	132.5	134.5	129.7	
29	C	137.9	139.7	134.9	
30	C	151.2	155.7	146.5	
31	C	134.0	137.6	131.0	
32	C	131.0	134.9	128.1	
33	C	125.4	126.7	123.6	
34	C	130.0	133.9	127.1	
35	C	133.7	136.4	130.6	
36	N	-144.1	-205.9	-130.4	-153.8
37	C	165.3	179.2	156.2	158.1
38	C	130.2	126.3	127.4	
39	C	136.9	154.4	128.7	
40	C	132.0	127.2	129.1	
41	C	171.2	182.7	163.3	
42	C	25.5	23.5	25.7	
43	C	28.3	26.5	28.8	
44	H	6.92	6.95	6.75	
45	H	7.54	8.25	7.18	
46	H	7.40	7.51	7.22	
47	H	0.73	0.80	0.70	
48	H	1.68	1.90	1.75	
49	H	1.29	1.30	1.33	
50	H	2.40	2.50	2.41	
51	H	4.05	4.52	4.00	
52	H	3.35	4.76	2.85	
53	H	8.65	9.08	8.51	
54	H	7.28	7.63	7.12	
55	H	7.09	7.23	7.01	
56	H	6.64	6.77	6.55	
57	H	6.69	6.09	6.80	
58	H	5.85	6.60	5.88	
59	H	6.85	7.06	6.79	
60	H	7.11	7.22	7.04	
61	H	7.49	7.65	7.39	
62	H	8.17	8.32	8.07	
63	H	6.14	6.56	6.07	
64	H	6.74	6.87	6.70	
65	H	6.77	6.80	6.75	
66	H	7.07	7.18	7.01	
67	H	8.04	7.72	8.13	
68	H	7.17	7.09	7.24	
69	H	7.14	7.14	7.09	
70	H	7.23	7.19	7.17	

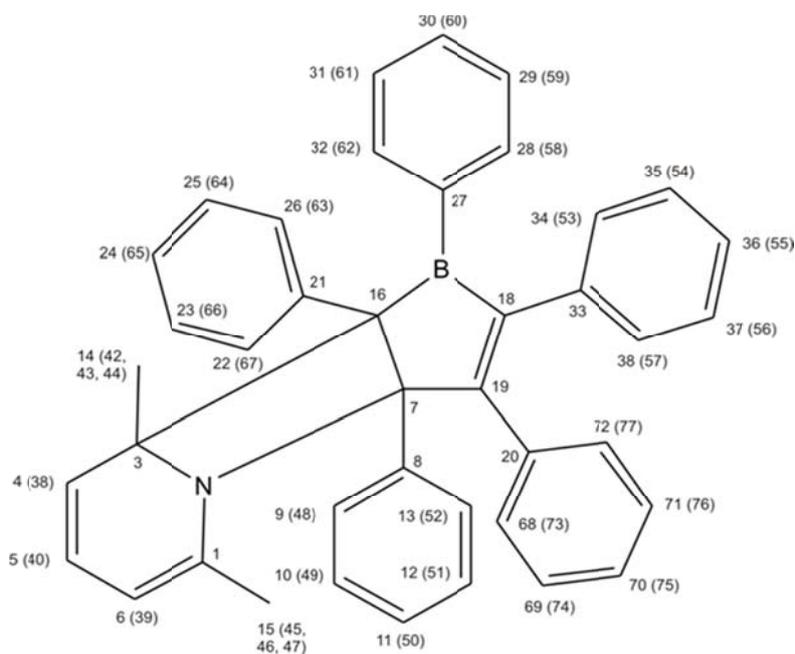
## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

71	H	7.24	7.20	7.20
72	H	7.32	7.50	7.22
73	H	6.15	6.12	6.13
74	H	6.57	6.67	6.48
75	H	6.77	7.01	6.67
76	H	7.02	7.21	6.95
77	H	6.04	6.86	5.94

---

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen



**Abbildung 100:** Nummerierung der Kohlenstoffatome (Wasserstoffatome) in **44'**.

**Tabelle 21:** Chemische Verschiebungen von **44'**.

Atomnummer	Atomart	B3-LYP	RHF	BP86
1	C	152.3	154.3	147.3
2	N	-305.0	-392.4	-268.1
3	C	74.1	58.7	78.9
4	C	129.4	131.9	128.0
5	C	129.2	130.1	126.8
6	C	111.2	109.0	110.2
7	C	97.5	85.7	99.6
8	C	151.8	152.3	148.4
9	C	135.6	138.3	132.6
10	C	134.0	136.7	131.1
11	C	132.6	135.1	129.8
12	C	132.1	134.1	129.2
13	C	134.2	138.4	130.3
14	C	28.5	27.3	28.8
15	C	21.0	20.2	21.2
16	C	73.7	59.2	77.3
17	B	72.0	76.9	66.6
18	C	166.6	161.3	165.5
19	C	191.7	195.1	187.1
20	C	144.3	146.4	141.2
21	C	146.9	147.7	142.8

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

22	C	141.8	142.1	139.4
23	C	129.9	133.4	126.8
24	C	129.0	131.3	126.2
25	C	131.6	133.7	128.9
26	C	130.6	133.0	127.5
27	C	147.2	151.8	143.5
28	C	136.1	134.4	133.6
29	C	130.8	134.2	128.2
30	C	133.0	133.1	130.9
31	C	130.1	134.8	127.1
32	C	138.7	137.0	136.3
33	C	150.4	149.4	146.6
34	C	135.6	137.6	131.8
35	C	130.8	134.6	127.6
36	C	129.9	132.1	127.5
37	C	133.3	135.0	130.5
38	C	133.8	136.4	130.6
39	H	4.81	4.93	4.73
40	H	6.08	6.18	6.02
41	H	5.58	6.09	5.40
42	H	1.00	0.72	1.22
43	H	0.52	0.56	0.65
44	H	1.75	1.60	1.84
45	H	0.47	0.61	0.46
46	H	1.23	1.33	1.21
47	H	0.87	0.43	1.19
48	H	8.49	8.78	8.41
49	H	7.65	7.85	7.54
50	H	7.66	7.84	7.56
51	H	7.64	7.94	7.51
52	H	7.90	8.33	7.76
53	H	7.98	7.49	8.07
54	H	7.56	7.30	7.52
55	H	7.18	7.08	7.15
56	H	7.05	7.07	7.00
57	H	6.64	6.96	6.58
58	H	7.84	7.87	7.84
59	H	7.30	7.67	7.16
60	H	7.22	7.28	7.12
61	H	6.91	7.10	6.82
62	H	5.90	6.24	5.89
63	H	5.47	5.85	5.44
64	H	6.84	6.91	6.79
65	H	7.06	7.07	7.00
66	H	6.99	7.02	6.92
67	H	6.68	6.71	6.80
68	C	133.9	137.3	131.2
69	C	130.3	132.5	127.5
70	C	133.5	135.6	130.8

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

71	C	131.1	133.7	128.2
72	C	142.8	144.3	139.8
73	H	7.44	7.39	7.49
74	H	6.89	7.08	6.81
75	H	7.08	7.29	6.98
76	H	6.87	7.10	6.74
77	H	7.78	7.57	7.89

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

Die Berechnungen zu Verbindung **82** wurden von *Robert Müller* aus dem Arbeitskreis von *Prof. M. Kaupp* durchgeführt.

Alle Berechnungen wurden mit dem TURBOMOLE Programm (6.3)<sup>[162,173]</sup> durchgeführt. Die Strukturoptimierungen wurden auf dem BP86/def2-TZVPP<sup>[165,172,174]</sup> Level mit IR und dem def2-TZVPP Basis Satz durchgeführt. Für die Berechnung der NMR-Verschiebungen wurde der GIAO<sup>[175,176,177]</sup> Ansatz verwendet, welcher auf single-point Berechnungen auf dem BP86/IGLO-II<sup>[178]</sup> Level basierte. Die absoluten <sup>13</sup>C-Abschirmungen  $\sigma$  wurden in chemische Verschiebungen  $\delta$  umgewandelt und in Relation zu TMS gesetzt. Die Verwendung von Benzol als zweite Referenz beseitigte den systematischen Fehler von 3.3 ppm, um die die ungesättigten sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffe zu weit verschoben waren wenn nur der DFT Ansatz verwendet wurde.

**Tabelle 22:** Kartesische Koordinaten der optimierten Struktur von **82**, TMS und Benzol (RI-BP86/def2-TZVPP).

21			TMS			Benzol					
C	2.238343	3.803150	2.930606	Si	-0.000003	-0.000000	0.000036	C	-0.012204	0.000001	0.028528
C	0.896639	3.490413	3.218815	C	-0.000022	-0.000000	1.890251	C	0.002027	0.000007	1.426357
C	-0.067769	4.506114	3.064730	C	1.782103	-0.000000	-0.630117	C	1.219692	-0.000009	2.112951
C	0.295895	5.791825	2.661217	C	-0.891041	-1.543372	-0.630043	C	2.423140	0.000002	1.401716
C	1.633304	6.087725	2.388678	C	-0.891041	1.543373	-0.630043	C	2.408914	0.000006	0.003893
C	2.600369	5.086087	2.521344	H	-0.908805	1.574441	-1.729026	C	1.191241	-0.000008	-0.682704
C	0.465778	2.123486	3.641540	H	-1.933179	1.574306	-0.280714	H	-0.936783	0.000023	1.981184
C	1.108318	1.433625	4.642668	H	-0.396890	2.461330	-0.280464	H	1.230803	-0.000028	3.203395
C	2.191633	2.036362	5.478180	H	1.817767	-0.000000	-1.729101	H	3.373022	0.000004	1.937371
C	2.024166	3.272561	6.126774	H	2.330052	0.886979	-0.280726	H	3.347716	0.000025	-0.550957
C	3.035859	3.800895	6.927556	H	2.330051	-0.886980	-0.280726	H	1.180155	-0.000030	-1.773152
C	4.240876	3.109923	7.087444	H	-1.024238	-0.000000	2.290281	H	-0.962111	0.000006	-0.507082
C	4.419587	1.879238	6.450949	H	0.512066	-0.886986	2.290313				
C	3.399867	1.342136	5.663550	H	0.512066	0.886986	2.290313				
B	-0.810115	1.649632	2.865375	H	-0.908805	-1.574441	-1.729026				
Br	-2.461639	1.326941	3.892416	H	-0.396891	-2.461330	-0.280464				
C	-0.930650	1.659759	1.325907	H	-1.933179	-1.574305	-0.280714				
C	0.180574	1.720288	0.397615								
C	-0.292651	1.623226	-0.961480								
C	-1.731027	1.425541	-0.848542								
C	-2.114304	1.465516	0.513599								
Fe	-0.782924	-0.080975	0.242080								
C	-1.882122	-1.838952	0.387595								
C	-0.837888	-2.035681	-0.598966								
C	0.407201	-1.751784	0.094275								
C	0.145156	-1.449078	1.477512								
C	-1.296518	-1.511341	1.629806								
B	-1.098165	-2.488131	-2.051346								
C	-0.066892	-2.932414	-3.175987								
C	1.356928	-3.298182	-3.005445								
C	1.750273	-4.645540	-3.140769								
C	3.073451	-5.038124	-2.940758								
C	4.043418	-4.091659	-2.600967								
C	3.672382	-2.751922	-2.464100								

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

C	2.346305	-2.359656	-2.660954
B	1.077593	-0.953097	2.604231
Br	2.937291	-0.548171	2.160691
B	0.498290	1.826406	-2.275307
C	-0.166026	2.079260	-3.699297
C	-1.603571	2.211410	-4.048398
C	-2.251744	3.453842	-3.917824
C	-3.595103	3.606947	-4.266983
C	-4.322023	2.521276	-4.762084
C	-3.695306	1.279182	-4.891924
C	-2.354658	1.124156	-4.527248
C	-0.807553	-3.216581	-4.291727
C	-0.290450	-3.759694	-5.561098
C	-0.910546	-4.853779	-6.198862
C	-0.385908	-5.388100	-7.375864
C	0.753399	-4.826825	-7.958484
C	1.371122	-3.731094	-7.347170
C	0.860405	-3.208844	-6.160297
C	-2.302327	-3.009067	-4.030808
C	-3.312621	-3.105308	-5.100677
C	-4.535083	-3.779449	-4.904488
C	-5.493096	-3.836240	-5.915930
C	-5.262771	-3.208271	-7.143673
C	-4.057253	-2.533819	-7.355246
C	-3.088145	-2.495367	-6.352982
C	-2.529640	-2.686506	-2.720574
C	-3.867955	-2.479224	-2.113340
C	-4.616068	-1.307022	-2.315919
C	-5.864774	-1.136084	-1.712016
C	-6.397016	-2.134241	-0.892622
C	-5.666004	-3.306790	-0.679729
C	-4.415930	-3.474090	-1.279034
C	0.629600	-0.976553	4.109338
C	0.083501	-2.313052	4.500402
C	0.770955	-3.487904	4.140033
C	0.259668	-4.747247	4.458391
C	-0.961429	-4.859453	5.127319
C	-1.664850	-3.702161	5.476496
C	-1.148030	-2.443885	5.170540
C	2.061820	2.048542	-2.518431
C	3.226252	1.856587	-1.623315
C	4.219160	0.905616	-1.928622
C	5.358892	0.766510	-1.136655
C	5.543416	1.584923	-0.019643
C	4.569217	2.533870	0.298186
C	3.420739	2.662493	-0.486090
C	2.199269	2.391460	-3.837031
C	3.458726	2.651886	-4.561107
C	4.446644	3.503424	-4.028046
C	5.636312	3.738695	-4.715562
C	5.875726	3.116701	-5.944834
C	4.907148	2.267773	-6.486773
C	3.706512	2.049616	-5.811120
C	0.843809	2.464415	-4.536331
C	0.688875	3.023204	-5.893028
C	1.310005	4.240046	-6.242585
C	1.126066	4.801937	-7.505288
C	0.341355	4.148730	-8.459753
C	-0.265971	2.932516	-8.135658
C	-0.100809	2.379888	-6.865831
C	0.734535	0.048310	5.020413
C	0.507483	-0.154019	6.484282
C	-0.334709	0.718096	7.196019
C	-0.546864	0.549653	8.565065
C	0.098455	-0.480285	9.253925
C	0.954674	-1.342282	8.562064
C	1.152650	-1.184328	7.191085
H	-1.837819	-1.289563	2.544408

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

H	1.395274	-1.777268	-0.353165
H	-2.946176	-1.918247	0.195322
H	1.221245	1.825899	0.688430
H	-2.403640	1.268148	-1.685262
H	-3.120577	1.337266	0.901012
H	4.095323	0.282900	-2.814604
H	6.113087	0.023511	-1.399555
H	6.437353	1.485410	0.596305
H	4.706489	3.185139	1.161471
H	2.681809	3.424714	-0.235784
H	4.269052	3.988553	-3.069124
H	6.382011	4.409606	-4.287902
H	6.809059	3.296627	-6.478947
H	5.082590	1.778746	-7.445443
H	2.954924	1.392801	-6.248135
H	1.928258	4.756769	-5.509306
H	1.604136	5.751693	-7.746907
H	0.207471	4.582832	-9.450909
H	-0.873846	2.410487	-8.875258
H	-0.576044	1.431510	-6.622180
H	-1.686881	4.309487	-3.545945
H	-4.072111	4.582134	-4.160924
H	-5.367338	2.642107	-5.047368
H	-4.247278	0.424776	-5.285582
H	-1.876093	0.148380	-4.624141
H	0.997290	-5.390941	-3.397596
H	3.346241	-6.088892	-3.046926
H	5.078069	-4.395128	-2.439581
H	4.417617	-2.004949	-2.191724
H	2.073922	-1.307714	-2.560363
H	-1.800635	-5.300027	-5.756794
H	-0.874063	-6.243956	-7.843050
H	1.155864	-5.238140	-8.884542
H	2.257312	-3.282027	-7.796644
H	1.347007	-2.357423	-5.686024
H	-4.725617	-4.271788	-3.952573
H	-6.426206	-4.373411	-5.743265
H	-6.015082	-3.249176	-7.931755
H	-3.865036	-2.042091	-8.309262
H	-2.148058	-1.976156	-6.535781
H	-3.848395	-4.389449	-1.103155
H	-6.068813	-4.094998	-0.042370
H	-7.371458	-2.000198	-0.422439
H	-6.423564	-0.215537	-1.885499
H	-4.211433	-0.520286	-2.952155
H	1.726891	-3.411568	3.618644
H	0.815796	-5.642448	4.178594
H	-1.365639	-5.842160	5.371314
H	-2.623044	-3.779770	5.991418
H	-1.703256	-1.546907	5.443742
H	-0.842556	1.521023	6.661086
H	-1.215322	1.228275	9.095866
H	-0.059838	-0.607698	10.325157
H	1.472417	-2.141459	9.093316
H	1.822771	-1.858314	6.658551
H	1.087152	3.815723	6.008232
H	2.882168	4.755858	7.430967
H	5.033175	3.526159	7.710225
H	5.354668	1.331297	6.571360
H	3.542696	0.382668	5.165527
H	-1.114402	4.289807	3.286517
H	-0.468274	6.563014	2.560170
H	1.921252	7.090345	2.071864
H	3.645997	5.308839	2.305414
H	2.996316	3.027029	3.026692

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

Die Berechnungen zu den Verbindungen **25**, **90** und **91** wurden von *Dr. Ching-Wen Chiu* aus dem Arbeitskreis von *Prof. H. Braunschweig* durchgeführt.

Die Berechnungen an der Modellverbindung **90** wurden unter Verwendung des Gaussian 03 Programmpakets<sup>[179]</sup> durchgeführt. Die Geometrieoptimierung erfolgte auf dem UB3LYP Level<sup>[164,168,180]</sup> unter Verwendung des 6-31g\* Basis Satzes für C-, B-, und H-Atome und Stuttgart ECPs für Fe-Atome.<sup>[181,182]</sup> Das Molekül wurde vollständig optimiert und die erhaltenen Frequenzen für die optimierte Geometrie gaben keine Hinweise auf imaginäre Frequenzen. Die Berechnungen der Energieunterschiede zwischen [Fc-BC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>] **91** und (CpFe(Ph<sub>4</sub>C<sub>4</sub>BCp)) **91'** (siehe Anhang) wurden mit dem TURBOMOLE Programmpaket<sup>[162,173,183,184,185]</sup> auf dem (RI)-BP8 Level<sup>[172,186,187,188]</sup> und mit dem def2-TZVP Basis Satz<sup>[188,189,190]</sup> durchgeführt. Die Frequenzanalysen<sup>[191,192]</sup> wurden ebenfalls auf diesem Level berechnet.

**Tabelle 23:** Kartesische Koordinaten für **90** (Gaussian, B3LYP, 6-31g\* Basis sets für C, B und H, und Stuttgart ECPs für Fe):

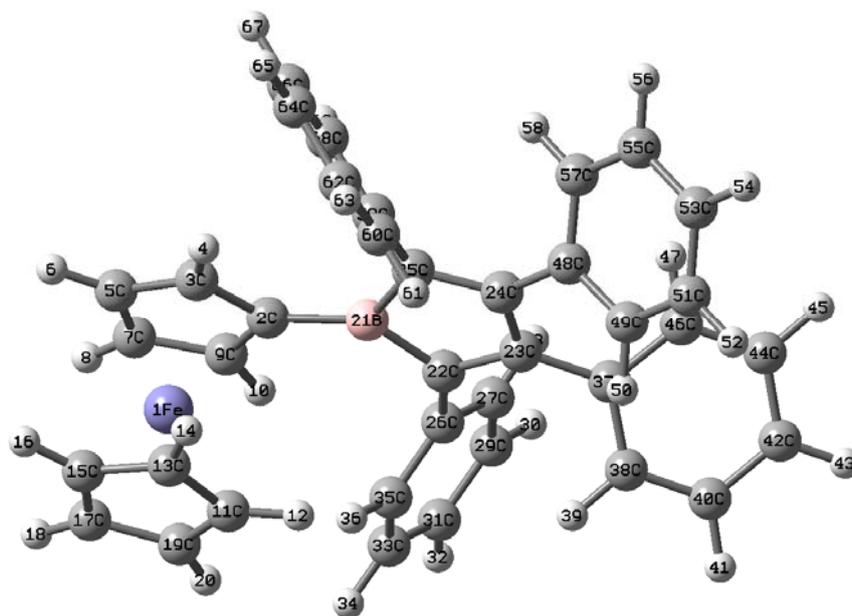
		X	Y	Z
1	Fe	3.658284	-0.094686	0.310365
2	C	1.986382	-0.172383	-1.023373
3	C	2.798961	-1.367125	-1.076717
4	H	2.451389	-2.362239	-0.839678
5	C	4.131201	-1.03829	-1.464596
6	H	4.957443	-1.732054	-1.569106
7	C	4.19128	0.378709	-1.636771
8	H	5.069797	0.955282	-1.902421
9	C	2.894963	0.90154	-1.354392
10	H	2.630703	1.949572	-1.375515
11	C	2.936463	0.276753	2.233548
12	H	1.893546	0.481111	2.438408
13	C	3.536267	-1.017109	2.17224
14	H	3.028756	-1.958489	2.339037
15	C	4.905756	-0.852486	1.796943
16	H	5.621989	-1.649203	1.637978
17	C	5.150857	0.543744	1.622171
18	H	6.086475	0.992815	1.312364
19	C	3.932271	1.241148	1.890096
20	H	3.784485	2.31084	1.815759
21	B	0.46644	-0.070304	-0.653631
22	C	-0.394602	1.211248	-0.39664

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

23	C	-1.697846	0.785344	-0.125259
24	C	-1.78338	-0.689326	-0.151799
25	C	-0.547647	-1.248278	-0.486635
26	C	-0.028034	2.633522	-0.573049
27	C	-0.67293	3.453308	-1.524443
28	H	-1.462834	3.019868	-2.131168
29	C	-0.318584	4.790215	-1.701224
30	H	-0.838467	5.388905	-2.447234
31	C	0.69839	5.362633	-0.931883
32	H	0.975968	6.405546	-1.069395
33	C	1.352056	4.572639	0.017004
34	H	2.143327	5.00141	0.630099
35	C	0.994226	3.23452	0.190711
36	H	1.507209	2.630424	0.932629
37	C	-2.862035	1.667334	0.105768
38	C	-2.788605	2.759446	0.996294
39	H	-1.858782	2.937475	1.527369
40	C	-3.877984	3.603233	1.206702
41	H	-3.784961	4.434613	1.903032
42	C	-5.083896	3.38532	0.534664
43	H	-5.934833	4.042934	0.69921
44	C	-5.179617	2.309245	-0.351664
45	H	-6.109567	2.125229	-0.886541
46	C	-4.089476	1.465813	-0.561373
47	H	-4.178534	0.637169	-1.256996
48	C	-3.010797	-1.444518	0.178936
49	C	-3.775271	-1.146418	1.327437
50	H	-3.453522	-0.337206	1.975755
51	C	-4.923038	-1.870506	1.646776
52	H	-5.485656	-1.614579	2.542709
53	C	-5.350812	-2.919125	0.828111
54	H	-6.246976	-3.483744	1.076536
55	C	-4.60977	-3.230625	-0.315196
56	H	-4.928983	-4.041924	-0.966853
57	C	-3.462058	-2.5063	-0.633596
58	H	-2.898063	-2.756111	-1.52671
59	C	-0.29318	-2.703724	-0.534346
60	C	-0.516697	-3.543085	0.578097
61	H	-0.898782	-3.100197	1.493552
62	C	-0.259596	-4.91295	0.525419
63	H	-0.442545	-5.527591	1.405165
64	C	0.232042	-5.498089	-0.644972
65	H	0.432919	-6.566518	-0.686604
66	C	0.460568	-4.688491	-1.7608
67	H	0.839782	-5.126303	-2.682701
68	C	0.202272	-3.318155	-1.704314
69	H	0.382516	-2.696077	-2.57727

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen



**Abbildung 101:** Optimierte Geometrie für 90 (Gaussian, B3LYP, 6-31g\* Basissatz für C, B und H, und Stuttgart ECPs für Fe).

**Tabelle 19:** Kartesische Koordinaten für das hypothetische Isomer  $[\text{CpFe}(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCp})]^-$  (TURBOMOLE, BP86/def2-tzvp):

		X	Y	Z
1	Fe	0.427369	-0.080097	1.291750
2	H	4.885108	-2.785189	-2.256239
3	H	2.879640	0.794959	-3.151374
4	H	4.864733	2.578443	-3.218669
5	H	-1.787708	-4.840378	-2.611443
6	H	3.291318	-0.924113	-1.993287
7	C	3.991377	-2.928489	-1.644189
8	H	-0.444056	-2.771648	-2.346881
9	H	-2.352970	5.041197	-1.692341
10	H	4.475065	-4.975523	-1.115292
11	C	3.202141	1.424584	-2.323055
12	C	4.217837	2.361164	-2.368454
13	C	3.084803	-1.875485	-1.504990
14	C	-1.884893	-4.244731	-1.701304
15	C	3.767248	-4.150942	-1.006487
16	H	-1.805557	2.630194	-1.682015
17	C	-1.127393	-3.081286	-1.555158
18	C	-1.628658	4.655968	-0.970946
19	H	-3.097822	-0.649248	-1.603371

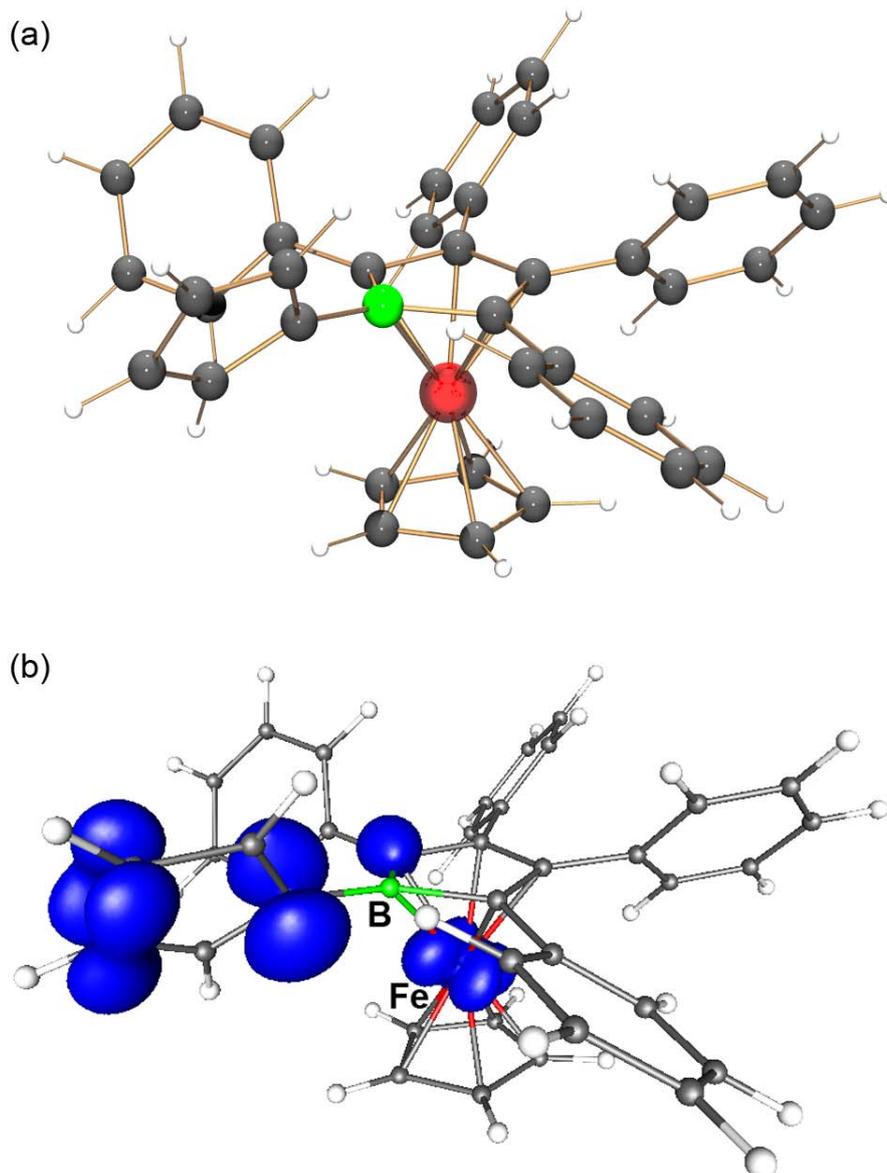
## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

20	C	-1.323069	3.294921	-0.963641
21	H	-1.248342	6.590426	-0.070235
22	H	-5.520439	-0.210018	-1.353193
23	H	-3.351016	-5.560960	-0.800200
24	C	1.916569	-1.997221	-0.723337
25	C	-1.011510	5.524626	-0.065603
26	C	-2.760829	-4.649279	-0.689113
27	C	2.548660	1.481907	-1.023062
28	C	2.623245	-4.293884	-0.214604
29	C	4.257855	3.037598	-1.082449
30	C	-3.451387	-0.034971	-0.774592
31	C	0.975339	-0.853649	-0.602011
32	C	-4.817867	0.216199	-0.633823
33	B	1.302797	0.670352	-0.606915
34	C	-1.221253	-2.288928	-0.393372
35	H	4.974699	3.807146	-0.794733
36	H	2.432025	-5.235174	0.306345
37	C	-0.439423	-1.030846	-0.302386
38	C	1.721354	-3.239339	-0.074605
39	C	-0.393076	2.751282	-0.052667
40	C	-0.059826	1.311630	-0.106260
41	C	-1.061395	0.262585	-0.056911
42	C	3.240855	2.523205	-0.295887
43	C	-2.514121	0.492554	0.134857
44	C	-0.081236	5.008129	0.840307
45	C	-5.286012	1.008504	0.417650
46	C	-2.869562	-3.872323	0.468802
47	H	-6.354145	1.205411	0.528565
48	H	0.850709	-3.375320	0.564879
49	C	0.221509	3.645297	0.843939
50	C	-2.110621	-2.709444	0.613147
51	H	0.418367	5.672169	1.549477
52	H	3.021609	2.818990	0.727256
53	H	-3.549831	-4.174485	1.268018
54	C	-3.003760	1.295284	1.182902
55	C	-4.367944	1.550048	1.323490
56	H	0.949336	3.254253	1.553835
57	H	-2.198172	-2.109663	1.519171
58	H	-2.292664	1.722371	1.890128
59	H	-4.716833	2.177230	2.146690
60	H	2.626453	-1.571159	2.250403
61	H	2.656685	1.104347	2.597517
62	C	1.791228	-0.965026	2.590329
63	C	1.802767	0.453851	2.763804
64	H	0.138210	-2.474933	2.812340
65	C	0.468708	-1.441347	2.868123
66	C	0.478606	0.860909	3.137423
67	H	0.152988	1.879745	3.330548

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

68	C	-0.345847	-0.312505	3.205102
69	H	-1.401998	-0.335755	3.461799



**Abbildung 102:** Optimierte Geometrie (a) und Spin-Dichte-Verteilung (b) in **90** (TURBOMOLE, BP86/def2-tzvp).

## VII. Anhang zu Quantenmechanische Rechnungen

---

Energieunterschiede zwischen  $[\text{Fc-BC}_4\text{Ph}_4]^-$  **90** und dem hypothetischen Isomer  $[\text{CpFe}(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCp})]^-$  **90'**

$[\text{Fc-BC}_4\text{Ph}_4]^-$  (**90**):

```
*****  
*  
* zero point VIBRATIONAL energy :      0.5308103 Hartree *  
* SCF-energy                      : -2754.9892880      *  
* SCF + E(vib0)                  : -2754.4584777      *  
*  
*****
```

$[\text{CpFe}(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{BCp})]^-$  (**90'**):

```
*****  
*  
* zero point VIBRATIONAL energy :      0.5295411 Hartree *  
* SCF-energy                      : -2754.9734523      *  
* SCF + E(vib0)                  : -2754.4439112      *  
*  
*****
```

$\Delta E = 0.0145665 \text{ Hartree} = 38.2 \text{ kJ/mol}$

## VII. Literaturverzeichnis

- [1] R. Breslow, *Chem. Eng. News* **1965**, June, 28, 90–99.
- [2] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 393–398.
- [3] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley-VCH, New York, **1986**.
- [4] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1317–1331.
- [5] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1333–1348.
- [6] T. M. Krygowski, K. M. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, 56, 1783–1796.
- [7] N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4941–4948.
- [8] H. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1945–1948.
- [9] H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 034303, 1–16.
- [10] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **1937**, 161, 220–235.
- [11] P. v. R. Schleyer, C. Märker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317–6318.
- [12] G. Subramanian, P. v. R. Schleyer, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2638–2641.
- [13] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5836–5837.
- [14] K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1925**, 445, 266–282.
- [15] R. Breslow, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3727–3728.
- [16] R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1112–1119.
- [17] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Niell, R. Breslow, J. M. Hoffman Jr, C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3017–3018.
- [18] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 255–256.
- [19] E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 27–32.
- [20] H. Vancik, J. Novak, D. Kidemet, *J. Phys. Chem. A.* **1997**, 102, 8437–8438.
- [21] R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2110–2111.
- [22] R. Breslow, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 584–585.
- [23] M. N. Glukhovtsev, B. Reindl, P. v. R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100–102.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [24] J. Feng, J. Leszczynski, B. Weiner, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4648–4655.
- [25] Y. Mo, H. Jiao, Z. Lin, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 383–390.
- [26] M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, S. Laiter, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10952–10955.
- [27] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075–7083.
- [28] E. P. Lassing, J. C. Traeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1579–1580.
- [29] J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1429–1431.
- [30] E. J. P. Malar, K. Jug, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 417–426.
- [31] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 337–340.
- [32] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.
- [33] V. J. Minhin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity - Electronic and Structural Aspects*, Wiley-VCH, New York, **1994**.
- [34] M. J. S. Dewar, *Modern Models of Bonding and Delocalization*, Verlag Chemie, Weinheim, **1988**.
- [35] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. J. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 379–385.
- [36] S. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 315–323.
- [37] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 355.
- [38] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. J. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [39] H. Braunschweig, J. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [40] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner-Wiesbaden, **2005**.
- [41] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [42] A. Beer, *Annal. Phys. Chem.* **1852**, *86*, 78–88.
- [43] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopischen Methoden in der org. Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [44] D. F. Boltz, M. G. Mellon, *Analytical. Chem.* **1970**, *42*, 152–168.
- [45] S. Sole, F. P. Gabbai, *Chem. Comm.* **2004**, 1284–1285.
- [46] G. Muto, H. Migashita, Y. Takata, *Bunseki Kagaku* **1967**, *16*, 946–951.
- [47] J. Havel, *Chem. Listy* **1968**, *62*, 1250–1256.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [48] M. Sato, R. Hioki, *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, 59, 349.
- [49] R. M. Evans, B. K. Swenholt, *J. Opt. Soc. Am.* **1969**, 59, 629.
- [50] T. E. Weichselbaum, W. H. Plumpe Jr., H. B. Mark Jr., *Annal. Chem.* **1969**, 41, 103A.
- [51] E. R. Brown, R. F. Large in A. Weissberger, B. W. Rossiter: *Techniques of Chemistry* Bd. I, Teil IIA, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [52] R. N. Adams: *Electrochemistry at solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, **1971**.
- [53] A. J. Bard, L. Faulkner: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [54] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840.
- [55] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday. Soc.* **1948**, 44, 327–338.
- [56] A. Sercik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, 13, 349–377.
- [57] W. H. Reinmunth, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6358–6390.
- [58] H. Matsuda, J. Ayabe, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 494–503.
- [59] A. J. Gokhstein, J. P. Gokhstein, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1960**, 131, 601–604.
- [60] R. S. Nicholson, J. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.
- [61] R. S. Nicholson, J. Shain, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 178–190.
- [62] D. S. Polcyn, J. Shain, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 370–375.
- [63] S. W. Feldberg in A. Bard, *Electroanalytical Chemistry* Bd. III, Marcel Dekker, New York, **1969**.
- [64] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer, Berlin, **1981**.
- [65] L. Meites, *Polarographic Technique*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1958**.
- [66] M. Geißler, *Polarographische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [67] A. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1980**.
- [68] J. A. von Frauenhofer, C. H. Bank, *Potentiostats and its Applications*, Butterworth, London **1972**.
- [69] D. T. Sawyer, J. L. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York, **1974**.
- [70] C. K. Man in A. Bard, *Electroanalytical Chemistry* Bd. III, Marcel Dekker, New York, **1969**.
- [71] J. A. Riddick, W. B. Bunger, *Organic Solvents* Bd. II, 3. Aufl., Wiley, New York, **1970**.
- [72] J. Juillard, *Pure Appl. Chem.* **1977**, 49, 885–892.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [73] J. F. Wetzel, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 211–215.
- [74] H. Kiesele, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2230–2232.
- [75] O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 5.
- [76] R. Lines, B. Svensmark, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser.* **1978**, *B32*, 510–514.
- [77] H. Kiesele, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1952–1954.
- [78] W. Buchberger, *Electrochemische Analyseverfahren*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1998**.
- [79] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [80] L. D. Tuck, *J. Pharm. Sciences* **1964**, *53*, 1437–1444.
- [81] J. N. Shooley, H. E. Weaver, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1955**, *6*, 433–456.
- [82] J. E. Wertz, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 829–955.
- [83] D. J. E. Ingram, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Academic Press Inc., New York, N. Y. **1958**.
- [84] M. S. Blois, *Free Radicals in Biological Systems*, Academic Press Inc., New York, N. Y. **1961**.
- [85] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y. **1964**.
- [86] C. P. Poole Jr. in S. A. Al'tSchuler, B. M. Kozyerv, *Electron Paramagnetic Resonance*, Academic Press Inc., New York, N. Y. **1964**.
- [87] J. J. Heise, R. W. Treharne, *Develop. Appl. Spectroscopy* **1964**, *3*, 340.
- [88] B. Bleaney, K. Stevens, *Rept. Progr. Phys.* **1953**, *16*, 108.
- [89] K. D. Bowser, J. Owen, *Rept. Progr. Phys.* **1955**, *18*, 304.
- [90] W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press Inc., New York, N. Y. **1960**.
- [91] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover Publications Inc., New York, N. Y. **1960**.
- [92] R. H. Sands, *Symposium on Spectroscopy*, American Society for Testing Materials, Special Technical Publication No. 269, ASTM, Philadelphia Pa., **1960**, 165.
- [93] B. Commoner, J. J. Heise, B. B. Lippincott, R. E. Norberg, J. V. Passonneau, J. Townsend, *Science* **1957**, *126*, 57–63.
- [94] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2007**.
- [95] H. Nöth, W. Winterstein, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2494–2502.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [96] H. Bock, W. Kaim, A. Semkow, H. Nöth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *120*, 4421–4428.
- [97] M. L. Randolph, *Rev. Sci. Inst.* **1960**, *31*, 949–952.
- [98] V. B. Burgess, *J. Sci. Inst.* **1960**, *38*, 98–99.
- [99] H. M. McConnell, M. Harden, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 632.
- [100] T. R. Tuttle, S. J. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5342–5344.
- [101] E. deBoer, S. J. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4549–4555.
- [102] R. G. Griffin, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 86–90.
- [103] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863–1868.
- [104] D. C. Borg, G. G. Cotzias, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1962**, *48*, 617–623.
- [105] D. C. Borg, G. G. Cotzias, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1962**, *48*, 623–642.
- [106] D. C. Borg, G. G. Cotzias, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1962**, *48*, 643–652.
- [107] D. H. Whitten, *Makromol. Chem.* **1959**, *34*, 170–178.
- [108] J. H. O'Donnel, B. McGarvey, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2322–2325.
- [109] R. L. Ward, S. J. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3612.
- [110] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., Weinheim, VCH, **1987**.
- [111] E. H. Braye, W. Hübel, J. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406–4413.
- [112] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **1990**, 1164.
- [113] G. E. Herberich, B. Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [114] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [115] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [116] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437.
- [117] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *12*, C9–C13.
- [118] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafi, A. L. Reihngold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342–2349.
- [119] G. E. Herberich, W. Boreleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köpfer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 311–326.
- [120] G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 81–89.
- [121] G. E. Herberich, J. Hausmann, B. Hessner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 259–264.
- [122] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 330–331.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [123] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 43–44.
- [124] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489.
- [125] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496–3501.
- [126] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2957.
- [127] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *20*, 5132–5139.
- [128] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604–9606.
- [129] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 916–918.
- [130] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [131] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Inorg. Chem.* **2010**, *50*, 4247–4249.
- [132] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233.
- [133] H. Braunschweig, S. Gosh, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4081–4084.
- [134] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.
- [135] S. J. Geiger, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 16466–16474.
- [136] S. Solé, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2004**, 1284–1285.
- [137] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, B. T. Wamley, B. Schiemenz, *Organometallics* **2001**, *20*, 844–849.
- [138] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.
- [139] Die <sup>15</sup>N Resonanz wurde für *in situ* erzeugtes [Me-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(4-Me)]I bei  $\delta = -186$  ppm bestimmt.
- [140] T. Kupfer, *Dissertation*, **2008**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [141] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584–603.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [142] A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621–626.
- [143] A. B. Myers, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 519–527.
- [144] J. I. Zink, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 69–96.
- [146] T. Renk, W. Ruf, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 1.
- [145] T. N. Mitchell, B. Costisella, *NMR-From Spectra to Structures*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2007**.
- [147] M. Wagner, F. Peters, K. Shankland, W. I. F. David, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1400–1405.
- [148] M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672.
- [149] M. Fontani, F. Peters, W. Scherer, W. Wachter, M. Wagner, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1453–1465.
- [150] S. A. Cummings, M. Jimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, J. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundararaman, M. Tilset, *Organometallics* **2006**, *25*, 1565–1568.
- [151] A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Jamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579–581.
- [152] S. E. Leffter, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825–6830.
- [153] C. Elschenbroich, P. Köhlkamp, A. Behrendt, K. Harms, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 859–869.
- [154] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- [155] J. S. Merola, R. A. Gentile, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zeritz, *Organometallics* **1982**, *1*, 1731.
- [156] unveröffentlichte Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Braunschweig und H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jiminez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, akzeptiert.
- [157] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Hagniri, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904–913.
- [158] C. Li, S. Jtzieh, S. Lin, R. Liu, *Organic Letters* **2003**, *5*, 1131–1134.
- [159] H. Madedda, K. Nishimura, K. Mizuno, M. Jamaji, S. Oshima, S. Tobita, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9693–9701.

## VIII. Literaturverzeichnis

---

- [160] U. D. Eckersberger, K. Kunz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 764–768.
- [161] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [162] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [163] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [164] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785–789.
- [165] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [166] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.
- [167] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [168] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [169] F. Weigend, M. Häser, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [170] S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3067–3077.
- [171] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [172] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [173] TURBOMOLE, V6.0, 2009, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe (TH) und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007, beziehbar von <http://www.turbomole.com>.
- [174] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098–3100.
- [175] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [176] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [177] M. Kollowitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.
- [178] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR – Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld), Springer, Heidelberg, Germany, **1990**, *23*, 165–262.
- [179] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J.