JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE Synthese von Diboranen(4)

Dissertation

Frank Güthlein

Würzburg 2012

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG



ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE Synthese von Diboranen(4)

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

angefertigt am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Braunschweig

> vorgelegt von Frank Güthlein aus Reckendorf Würzburg 2012

Eingereicht am 29. 02. 2012 bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

- 1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
- 2. Prüfer: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum
- 3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums 16. 05. 2012

Doktorurkunde ausgehändigt am

"Man muss die Dinge so tief sehen, dass sie einfach werden."

Konrad Adenauer

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2009 bis Dezember 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

H. Braunschweig, F. Guethlein, EP 11176448.6, **2011**, eingereicht.

H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.

H. Braunschweig, C. Claes, F. Guethlein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.02.004.

MEIN BESONDERER DANK GILT:

Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit, die Promotion in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, und auch für das unkomplizierte Verhältnis, die stets offene Tür und das Vertrauen in meine Arbeit.

Meinen Laborkollegen Katrin Gruß und Florian Hupp für die angenehme, entspannte Zusammenarbeit im Labor 208.

Katrin Gruß, Daniela Gamon und Rian Dewhurst für das gewissenhafte Korrekturlesen dieses Manuskripts.

Daniela Gamon, die mit ihrer freundlichen, uneigennützigen Art das Studium vom ersten Semester an zusammen mit mir bewältigt hat und mich dabei immer wieder durch ihr künstlerisches Talent verblüffen konnte.

Thomas Herbst, der während meines F-Praktikums meine Begeisterung für die Borchemie im AK Braunschweig geweckt hat.

Justin Wolf, Stephan Wagner und Kai Hammond für die Unterstützung bei der GC-MS-Analytik.

Berthold Fertig für die zügige und zuverlässige Anfertigung meiner Glasapparaturen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern im Arbeitskreis Braunschweig für die positive Arbeitsatmosphäre und natürlich auch für viele aufregende Fußballspiele, hitzige Schafkopfrunden und gemütliche Feierabendbiere. Den "Reckendorfern" Idsch, Matz, Trost, Zladdi und Ainer für unsere sehr, sehr lange Freundschaft.

Meiner Freundin Katrin für die wunderbaren letzten beiden Jahre, die wir zusammen verbracht haben. Ich freue mich auf unsere gemeinsame Zukunft.

Meiner Familie für die immerwährende Unterstützung vor und während des Studiums und in der Promotionszeit.

INHALTSVERZEICHNIS

Ι	EINLEI	TUNG	1	
II	Ergeb	NISSE UND DISKUSSION	15	
1 Homogene Katalyse 15				
	1.1 Bis	(catecholato)diboran (3)	15	
	1.1.1	PtCl ₂ (13) und PdCl ₂ (14)	15	
	1.1.2	$[Pt(PCy_3)_2]$ (15) und $[Pt(PMcy_3)_2]$ (16)	16	
	1.1.3	[(dcpe)PtCl ₂] (17)	17	
	1.1.4	[(dcpe)PdCl ₂] (18)	19	
	1.1.5	[(dcpe)NiCl ₂] (19)	20	
	1.1.6	[(dppm)PtCl ₂] (20)	20	
	1.1.7	[Cp ₂ TiCl ₂] (21)	21	
	1.1.8	$[Cp_2 ZrCl_2]$ (22)	22	
	1.1.9	$[Cp_2HfCl_2]$ (23) und $[Cp_2^*HfCl_2]$ (24)	23	
	1.1.10	HfI ₄ (26)	24	
	1.1.11	Übersicht	25	
	1.2 Bis	(pinakolato)diboran (4)	27	
	1.3 Tet	rakis(pyrrolidino)diboran (31)	30	
2	Hete	rogene Katalyse	32	
	2.1 Bis	(catecholato)diboran (3)	32	
	2.1.1	Palladium auf Kohle (33)		
	2.1.2	Platin auf Kohle (34)	33	
	2.1.2	2.1 thermische Umsetzung	33	
	2.1.2	2.2 Mikrowellenreaktion	34	
	2.1.3	Platin auf Aluminiumoxid (35)	35	
	2.1.4	Ti-, Zr- und Hf-Pulver (36–38)	36	

2.1	.5 Übersicht	37
2.2	Bis(pinakolato)diboran (4)	
2.2	.1 Palladium auf Kohle (33)	
2.2	.2 Platin auf Kohle (34)	
2.2	.3 Platin auf Aluminiumoxid (35)	40
2.2	.4 Übersicht	41
2.3	Tetrakis(pyrrolidino)diboran (31)	
3 Ve	rfahrensvariationen der Dehydrokupplung	43
3.1	Soxhlet-artige Anreicherung der Diborane(4)	43
3.1	.1 Versuchsaufbau	43
3.1	.2 Bis(pinakolato)diboran (4)	47
3.1	.3 Bis(catecholato)diboran (3)	49
3.2	Alternierende Vakuumdestillations- und Rekondens	ations-
	zyklen	51
III Zus	AMMENFASSUNG	57
IV SUN	ΙΜΑΡΥ	63
V Exp	ERIMENTALTEIL	
1 Ar	beitstechnik und Analytik	
1.1	Allgemeines	
1.2	GC-MS-Analytik	
2 Sy	nthesen	
2.1	Ausgangsverbindungen	70
2.2	Allgemeine Prozedur der Reaktionen von HBCat (6)	70
2.2	Rückgewinnung des Katalysators Pt auf Al ₂ O ₂ (35)	70
2.5	Milwowelloweeltien von Catachelheren (6) mit Dta	
2.4	Mikrowenenreaktion von Catecholdoran (0) mit Pt a	.ui 71
o -		1
2.5	ISOHErung von BIS(catecholato)diboran (3)	
2.6	Allgemeine Prozedur der Reaktionen von HBPin (7)	72
2.7	Rückgewinnung des Katalysators Pt auf Kohle (34).	72

	2.8 Isolierung von Bis(pinakolato)diboran (4)	
	2.9 Soxhlet-artige Anreicherung der Diborane(4)	
2.10 Alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensation		densations-
	zyklen	75
VI	VERBINDUNGSÜBERSICHT	78
VI	I LITERATURVERZEICHNIS	81

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BCat	Catecholboryl
B_2Cat_2	Bis(catecholato)diboran
BPin	Pinakolboryl
B ₂ Pin ₂	Bis(pinakolato)diboran
Bu	<i>n</i> -Butyl
ClBCat	Chlorocatecholboran
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
COD	Cyclooctadien
COE	Cycloocten
Су	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
dippe	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
dppm	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)methan
dtbpy	$4,4'$ - tBu_2 -2,2'-bipyridin
GC	Gaschromatogramm
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
h	Stunde(n)
HBCat	Catecholboran
HBPin	Pinakolboran
iPr	<i>iso</i> -Propyl
K	Korrekturfaktor zur Produktquantifizierung im GC
Мсу	Methylcyclohexyl
Me	Methyl
min	Minuten
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NMR	Magnetische Kernresonanz
O(BCat) ₂	Bis(catecholboryl)oxid

$O(BPin)_2$	Bis(pinakolboryl)oxid
OEt ₂	Diethylether
ppm	parts per million
Ph	Phenyl
Pr	<i>n</i> -Propyl
RT	Raumtemperatur
rt	Retentionszeit (in min)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Umsatzrate (Turnover-Frequency)
TON	Umsatzzahl (Turnover-Number)

I EINLEITUNG

Die Verbindungsklasse der Diborane(4) ist gekennzeichnet durch eine Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung zwischen zwei planaren Borzentren mit jeweils zwei weiteren Substituenten. Ihre Struktur und Reaktivität unterscheidet sich deutlich von den Diboranen(6), in denen eine Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindung vorliegt. Der erste bekannte Vertreter der Diborane
(4) ist Tetrachlorodiboran (B_2Cl_4 , 1), dessen Entstehung als Nebenprodukt bei der Reduktion von BCl₃ im Zink-Lichtbogen erstmals 1925 von Stock *et al.* beschrieben wurde.^[1] Eine gezielte Synthese dieser Verbindung gelang Schlesinger et al. einige Jahre später.^[2,3] Bedingt durch die aufwändige Herstellung^[4] und die schwierige Handhabung sind Folgereaktionen von 1 auf wenige Beispiele begrenzt.^[5–11] Durch das Einführen von Substituenten, die π -donorfähige Atome besitzen, gelingt eine Stabilisierung der Lewis-aciden Borzentren. Auf diese Weise konnte eine große Zahl an stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltigen Diboranen(4) synthetisiert werden (Abbildung 1). Von zentraler Bedeutung ist dabei Tetrakis(dimethylamino)diboran $(B_2(NMe_2)_4, 2)$, das in den meisten Diboran(4)-Synthesen als Ausgangsmaterial dient.^[12-24]



Abbildung 1. Beispiele für Diborane(4).

Die Diborane(4) mit dem breitesten Anwendungsspektrum sind jedoch Bis(catecholato)diboran (B_2Cat_2 , **3**) und Bis(pinakolato)diboran (B_2Pin_2 , **4**). Diese zeichnen sich nicht nur durch ihre hohe Stabilität aus, sondern auch durch die Möglichkeit der metallvermittelten Aktivierung der B-B-Bindung, was sie zu vielseitigen Reagenzien für die Synthese von Organoboranen macht (Schema 1).



Schema 1. Anwendungsbeispiele für Bis(pinakolato)diboran (4).

Die metallkatalysierte Addition von Diboranen(4) an ungesättigte Zugang zu Substrate liefert doppelt borylierten Alkanen und Alkenen.^[25-30] Auch die Aktivierung von C–H-Bindungen ist mit Hilfe von Diboran(4)-Reagenzien möglich. So gelang die homogen katalysierte Funktionalisierung von Aromaten und Heteroaromaten^[31-36] sowie die benzvlischen C–H-Bindungen unter heterogen-Borvlierung von katalytischen Bedingungen mit Palladium auf Aktivkohle.^[37] Von Hartwig et al. wurde die Funktionalisierung von reaktionsträgen Alkanen berichtet, wobei die Borylierung selektiv an einer primären C-H-Bindung erfolgt.^[32,38–45]

Durch diese Methoden wurde die Bandbreite an Synthesemöglichkeiten für Organoborane deutlich erweitert, deren Darstellungsmethoden lange Zeit vor allem durch die klassische Hydroborierung geprägt waren. Diese erstmals in den 1950er Jahren von Brown *et al.* beschriebene Reaktion verläuft über eine anti-Markownikow-Addition einer B–H-Bindung an ungesättigte Substrate.^[46–51]

Unter Verwendung von Metallkatalysatoren gelang es den Arbeitsgruppen um Sneddon, Marder und Nöth, die Anwendungsgebiete von Hydroborierungsreaktionen deutlich zu erweitern, da auf diese Weise die Regioselektivität umgekehrt und auch eine unterschiedliche Chemo- und Stereoselektivität beobachtet werden konnte.^[26,52-59] Die in diesen Reaktionen intermediär erhaltenen Organoborane wurden lange Zeit vor allem dazu verwendet, um durch eine nachfolgende Oxidation der B–C-Bindung Alkohole darzustellen (Schema 2).^[49]



Schema 2. Unterschiedliche Regio-, Chemo- und Stereoselektivität bei der Darstellung von Alkoholen durch unkatalysierte bzw. katalysierte Hydroborierung und nachfolgende Oxidation.

In den letzten Jahren hat jedoch eine deutlich vielseitigere Folgereaktion an Bedeutung gewonnen: die palladiumkatalysierte Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion, die die Knüpfung einer C–C-Bindung ausgehend von Organoboranen und Arylhalogeniden ermöglicht (Schema 3).^[60–66] Im Vergleich zu den meisten anderen C–C-Knüpfungsreaktionen läuft diese Umsetzung unter milden Bedingungen ab und weist eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen sowie eine hohe Regio- und Stereoselektivität auf. Das große Potential dieser Reaktion wurde durch den Nobelpreis für Chemie 2010 gewürdigt.^[67–69]



Schema 3. Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung.

Im Verlaufe der Entwicklung der oben genannten Organoboran-Synthesen führte das Interesse am mechanistischen Ablauf dieser Katalysen Isolierung Charakterisierung zahlreicher zur und Übergangsmetall-Borylkomplexe.^[70-77] Vertreter dieser Verbindungsklasse, in der eine elektronenpräzise Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindung zwischen Metall und Bor vorliegt, wurden erstmals 1990 durch Arbeitsgruppen um Baker und Merola die strukturell charakterisiert.^[78,79] Seither konnte eine große Anzahl an Borylkomplexen dargestellt werden, wobei die Metall-Bor-Bindung vorwiegend über zwei verschiedene Synthesewege geknüpft wurde: entweder durch eine Salzeliminierungsreaktion zwischen einem anionischen Übergangsmetallkomplex und einem Halogenboran oder durch die oxidative Addition eines Borans an ein Metallzentrum in niedriger Oxidationsstufe (Schema 4).^[71,80,81]



Schema 4. Darstellung von Borylkomplexen durch Salzeliminierung (oben) und durch oxidative Addition (unten). Mehrere Borylkomplexe konnten inzwischen als katalytisch aktive Spezies in Borylierungsreaktionen identifiziert werden, wobei in diesen Fällen überwiegend Catechol- und Pinakolboryl-Liganden verwendet wurden (Schema 5).^[41,82-84]



Schema 5. Mechanismus der Rh-katalysierten Borylierung von Oktan.

Die in diesen Synthesen verwendeten Diborane(4), B_2Cat_2 (3) und B_2Pin_2 (4), zeigen im Allgemeinen sehr ähnliche Reaktivitäten, aber es ergeben sich dennoch einige Unterschiede. So besitzen Borylliganden in Metallkomplexen generell einen relativ großen *trans*-Einfluss, wobei dieser im Falle des Pinakolboryl-Liganden etwas stärker ist als beim Catecholboryl-Liganden.^[76,85] Weiterhin bewirkt der aromatische Ring des Catecholrestes eine Delokalisation der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen, wodurch die B–O-Bindung geschwächt und die Lewis-Acidität am Boratom erhöht wird.^[85–87] Dies führt dazu, dass B_2Cat_2 (3) mit einigen Lewis-Basen Addukte bildet, während mit B_2Pin_2 (4) unter diesen Bedingungen keine Reaktion erfolgt.^[88,89] 4 ist in nahezu allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich, während für Umsetzungen mit 3 ein polares Solvens benötigt wird, was dazu führt, dass in den meisten Anwendungen B_2Pin_2 (4) gegenüber B_2Cat_2 (3) bevorzugt wird.

Durch die ständig wachsende Bandbreite an Anwendungsbereichen für Diborane(4) ist ein günstiger Zugang zu **3** und **4** unerlässlich. Die bisher übliche Synthese dieser Diborane(4) verläuft ausgehend von Bortribromid und Dimethylamin über mehrere Stufen. Die B–B-Bindung wird dabei reduktiv mit Natrium oder Natrium-Kalium-Legierung über eine Wurtz-Kupplung von BrB(NMe₂)₂ zu B₂(NMe₂)₄ (**2**) geknüpft. Dieser Syntheseweg wurde zum ersten Mal anfangs der 1960er Jahre durch die Arbeitsgruppen um Brotherton und Nöth beschrieben^[12,13] und im Laufe der folgenden Jahrzehnte mehrfach modifiziert und optimiert.^[16,19,22,90,91] **3** und **4** können durch die nachfolgende Umsetzung von B₂(NMe₂)₄ (**2**) mit den entsprechenden Diolen erhalten werden (Schema 6).^[14,17,90–92]

Dieser Syntheseweg findet derzeit in der Industrie im großtechnischen Maßstab Anwendung, beinhaltet jedoch mehrere Nachteile. So verläuft die Reaktion über mehrere Stufen und ist daher zeitaufwändig. Weiterhin sind für die B–B-Bindungsknüpfung drastische Reaktionsbedingungen nötig und es fallen große Mengen an salzhaltigen Abfällen an. Dies führt dazu, dass die kommerziell erhältlichen Diborane(4) **3** und **4** relativ teuer sind. So liegen die Preise von **4**, das derzeit von über 200 Anbietern vertrieben wird, in der Regel bei mehreren tausend Euro pro Kilogramm.



Schema 6. Gegenwärtige Synthesemethode für B₂Cat₂ (3) bzw. B₂Pin₂ (4).

Ein alternativer Zugang zu **3** gelang Hartwig *et al.* durch die Reduktion von Chlorocatecholboran (**5**) mit Natriumamalgam. Auch diese Reaktion ist im Hinblick auf die entstehenden Abfälle aufgrund der Verwendung von Quecksilber nicht unproblematisch. Außerdem kann auf diesem Wege nur B_2Cat_2 (**3**) dargestellt werden, während B_2Pin_2 (**4**) nicht zugänglich ist (Schema 7).^[93]



Schema 7. Darstellung von B₂Cat₂ (3) mit Natriumamalgam.

Eine Möglichkeit, die oben genannten Probleme bei der Darstellung von **3** und **4** weitestgehend zu vermeiden, stellt die Synthese durch eine Dehydrokupplung ausgehend von Catecholboran (HBCat, **6**) und Pinakolboran (HBPin, **7**) in Aussicht. Derartige sauerstoff- und auch stickstoffsubstituierte Hydroborane des Typs (RO)₂BH (**6–8**) bzw. (R₂N)₂BH (**9–11**) sind bereits seit längerem literaturbekannt (Abbildung 2).^[94–100]



Abbildung 2. Beispiele für sauerstoff- und stickstoffsubstituierte Hydroborane (6–11).

Vor allem **6** und **7** bieten den Vorteil einer unkomplizierten Darstellung durch die Umsetzung eines BH_3 -Basenaddukts mit den entsprechenden Diolen, wobei jedoch zwei Äquivalente Hydrid des verwendeten BH_3 -Reagenzes in Form von H_2 verloren gehen.^[101-105] Bei der Synthese von HBCat (**6**) kann dies verhindert werden, indem als Catechol-Quelle B_2Cat_3 (**12**) eingesetzt wird (Schema 8).^[106]



Schema 8. Darstellung von Catecholboran (6) und Pinakolboran (7).

6 und 7 sind aufgrund ihrer Stabilität und einfachen Handhabung als Standardreagenzien in vielen Umsetzungen mit organischen Substraten in der etabliert. Neben der Verwendung metallkatalysierten Hydroborierung^[26,54-59] können **6** und **7** in vielen Fällen für dieselben Anwendungsbereiche wie die entsprechenden Diborane(4) 3 und 4 verwendet werden, beispielsweise bei der Borylierung von C-H-Bindungen. Diese Reaktion verläuft unter Verwendung von B_2Cat_2 (3) oder B_2Pin_2 (4) leicht exotherm, während die Umsetzung ausgehend von HBCat (6) und HBPin (7) annähernd thermoneutral ist.^[107,108] Durch das Entweichen des entstehenden Wasserstoffs aus dem Gleichgewicht existiert für diese Reaktionen jedoch ebenfalls eine Triebkraft, so dass bei der metallkatalysierten C-H-Aktivierung in vielen Fällen 6 und 7

gleichermaßen wie die entsprechenden Diborane(4) Verwendung finden.^[32,37,40,109]

Das oben erwähnte Konzept der Dehydrokupplung bietet eine alternative, allgemeine Möglichkeit, um Element-Element-Bindungen zu knüpfen, während die hierfür üblicherweise verwendeten Synthesemethoden überwiegend elementspezifisch ablaufen und häufig drastische Reaktionsbedingungen benötigen.^[110-112] Heteronukleare Dehydrokupplungen sind für viele Elemente bekannt,^[112,113] unter anderem auch für Bor. Vor allem die Synthese von Dimeren und Polymeren von Phosphan-^[113-118] und Ammin-Boran-Addukten^[113,117-126] wurde in jüngerer Zeit intensiv untersucht, wobei sowohl späte als auch frühe Übergangsmetalle als Katalysatoren Verwendung fanden (Schema 9).



$$2 \operatorname{Me}_{2} \operatorname{HN} - \operatorname{BH}_{3} \xrightarrow{(2 \operatorname{Mol}^{()}) \operatorname{oder} [\operatorname{Cp}_{2}^{-1}]}_{20 \ ^{\circ} \mathrm{C}} \xrightarrow{\operatorname{Me}_{2} \mathrm{N} - \operatorname{BH}_{2}}_{H_{2} \mathrm{B} - \operatorname{NMe}_{2}} + 2 \operatorname{H}_{2}$$

Schema 9. Beispiele für die Dehydrokupplung von Phosphan- und Amin-Boran-Addukten.

Der hohe Gewichtsanteil an Wasserstoff, der in H₃B–NH₃ bei 19.6 Gew.% liegt, hat dazu geführt, dass Ammin-Borane als chemischer Wasserstoffspeicher in Betracht gezogen werden. In den letzten Jahren wurde dieses Anwendungsgebiet intensiv untersucht, wobei vor allem die H₂-Abspaltung unter milden Bedingungen und die Möglichkeit der Rehydrierung der Dehydrokupplungsprodukte von Interesse sind.^[121,127–129] Auch die Darstellung von Element–Element-Bindungen durch homonukleare Dehydrokupplung ist bereits seit längerem bekannt,^[112,113,130] wobei vor allem die Synthese von Disilanen und Polysilanen ausgehend von Si-H-Bindungen eingehend untersucht wurde.^[131-139] Als Katalysatoren für diese Si-Si-Bindungsknüpfungen können generell viele verschiedene Übergangsmetall-Verbindungen verwendet werden,^[130,139-143] überwiegend kommen aber Derivate von Gruppe 4-Metallocenen zum Einsatz.^[135,137-139]



Schema 10. Vermuteter Mechanismus der Ni-katalysiertren Dehydrokupplung von Phenylsilan.

Als katalytisch aktive Spezies werden in vielen dieser Synthesen die Metallocene [Cp₂M] (M = Ti, Zr, Hf) selbst vermutet. Diese werden vorwiegend durch die thermische Zersetzung der entsprechenden Dialkylmetallocene^[131-133] oder durch die Reduktion der Metallocendichloride mit *n*-Butyllithium^[135,136,144] oder Aluminiumhydriden generiert.^[145-148] Der mechanistische Ablauf der Si–Si-Bindungsknüpfung wurde für frühe^[134,149-151] und späte^[152] Übergangsmetallkatalysatoren untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse deuten auf eine σ -Bindungsmetathese hin (Schema 10).

Auch für weitere Elemente wie beispielsweise Zinn^[113,153-155] oder Phosphor^[112,113,156-160] sind homonukleare Dehydrokupplungen bekannt. Die erste katalytische B–B-Bindungsknüpfung unter H₂-Eliminierung gelang Sneddon und Corcoran, jr. bei der Umsetzung von verschiedenen Boranen und Carboranen mit PtBr₂ (Schema 11).^[161-163]



Schema 11. Dehydrokupplung von Pentaboran(9).

Himmel *et al.* berichteten kürzlich über die rhodiumkatalysierte Synthese eines doppelt basenstabilisierten Diborans(4) durch Wasserstoffabspaltung aus dem entsprechenden Diboran(6).^[164–166]

Die Möglichkeit einer Darstellung von B_2Cat_2 (**3**) und B_2Pin_2 (**4**) mittels Dehydrokupplung ist vor allem im Hinblick auf die oben genannte Abfallproblematik vielversprechend, da in dieser Reaktion als einziges Nebenprodukt Wasserstoff zu erwarten ist. Dieser Syntheseweg wurde in einigen experimentellen und theoretischen Studien in Betracht gezogen, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeiten jedoch auf der Aktivierung von C-H-Bindungen lag. Hartwig *et al.* untersuchten die Reaktivität von Rhodium-Bisboryl- und -Trisboryl-Komplexen, die die Borylierung von Alkanen katalysieren. Durch die Möglichkeit zur reduktiven Eliminierung von zwei Borylliganden können diese Verbindungen auch als Zwischenstufe für die Dehydrokupplung von Pinakolboran (7) in Betracht gezogen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieser Reaktionsweg kinetisch benachteiligt ist, da die Eliminierung von 7 deutlich schneller verläuft als die Abspaltung von 4 und H₂.^[41,167,168]

Die Arbeitsgruppe um Marder beobachtete die Bildung geringer Mengen B_2Pin_2 (**4**) als Nebenprodukt in der Rh-katalysierten Synthese von Arylund Benzylborsäureestern.^[169] Theoretische Untersuchungen zeigten, dass unter diesen Reaktionsbedingungen die Bildung einer B-C-Bindung gegenüber der Dehydrokupplung thermodynamisch begünstigt ist, wobei jedoch geringe Mengen an **4** im Gleichgewicht mit H₂ und **7** vorliegen können.^[107,108,170]

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Zugang zu Bis(catecholato)diboran (3) und Bis(pinakolato)diboran (4) durch eine katalytische Dehydrokupplung ausgehend von Catecholboran (6) und Pinakolboran (7) erarbeitet werden. Bindungsdissoziationsenergien der Aus den beteiligten Reaktionspartner lässt sich ableiten, dass die Dehydrokupplung von 6 und 7 leicht endotherm verläuft.^[107,108] Die Entfernung des entstehenden Wasserstoffs aus dem Gleichgewicht eröffnet jedoch prinzipiell die Möglichkeit der Anreicherung von B_2Cat_2 (3) und B_2Pin_2 (4). Durch die Untersuchung der Reaktivität von verschiedenen homogenen und heterogenen Katalysatoren und die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Dehydrokupplung soll ein alternatives Syntheseverfahren zur momentan industriell verwendeten Darstellungsmethode von **3** und **4** entwickelt werden.

II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1 Homogene Katalyse

1.1 Bis(catecholato)diboran (3)



Schema 12. Homogen katalysierte Dehydrokupplung von HBCat (6).

1.1.1 PtCl₂ (13) und PdCl₂ (14)

Die Arbeiten von Sneddon und Corcoran, jr. haben gezeigt, dass Dehydrokupplungen ausgehend von B-H-Bindungen durch $PtBr_2$ katalysiert werden können.^[161-163] Die Umsetzungen von Catecholboran (**6**) mit $PtCl_2$ (**13**) und $PdCl_2$ (**14**) in Methylcyclohexan sollen zeigen, ob dieses System eine ähnliche Reaktivität aufweist (Schema 12). Bei Raumtemperatur kann jedoch auch nach mehreren Tagen kein B₂Cat₂ (**3**) detektiert werden. Beim Erhitzen der anfangs braunen Lösungen auf 125 °C kann jeweils die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet werden, bei dem es sich vermutlich um elementares Platin bzw. Palladium handelt. Zusätzlich können mittels GC Spuren an B₂Cat₂ (**3**) beobachtet werden, wobei **3** anhand des Massenspektrums mit dem Molekülpeak m/z = 238 identifiziert werden kann (Abbildung 3). Die ¹¹B-NMR-Spektren zeigen ein Singulett bei 27.5 ppm, das auf die Bildung von ClBCat (**5**) hindeutet und ebenfalls für eine Reduktion der Pt(II)- bzw. Pd(II)-Verbindungen spricht.^[171] Eine weitere Anreicherung von **3** kann nicht beobachtet werden.



Abbildung 3. Massenspektrum von B₂Cat₂ (3).

1.1.2 [Pt(PCy₃)₂] (15) und [Pt(PMcy₃)₂] (16)

Bei der Umsetzung von vier Äquivalenten HBCat (**6**) mit der Pt(0)-Verbindung $[Pt(PCy_3)]_2$ (**15**) in Benzol kann nach zwei Stunden bei Raumtemperatur eine leichte Gelbfärbung der zunächst farblosen Lösung beobachtet werden. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal bei 13.4 ppm, das auf die Zersetzung von HBCat (**6**) durch freies PCy₃ hindeutet.^[172] Im ¹H-NMR-Spektrum wird durch zwei Multipletts bei 6.82 und 7.06 ppm die Bildung sehr geringer Mengen an B₂Cat₂ (**3**) bestätigt. Ein Triplett bei –3.09 ppm weist auf die Entstehung der Verbindung *trans*-[PtH₂(PCy₃)₂] hin.^[173] In der Reaktion eines großen Überschusses von reinem **6** mit 0.05 Mol% der Verbindung [Pt(PMcy₃)]₂ (**16**), in der im Vergleich zu **15** die Cyclohexylgruppen am Phosphor durch Methylcyclohexylgruppen ersetzt wurden, verfärbt sich die Lösung beim Erhitzen auf 110 °C aufgrund der teilweisen Zersetzung von **6** schwarz.
Außerdem kann die Bildung von **3** beobachtet werden, wobei mittels GC nach 20 h eine TON von 16 ermittelt wird (Abbildung 4; Details zur GC-Analytik: siehe Experimentalteil).



Abbildung 4. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 16 nach 20 h.

1.1.3 [(dcpe)PtCl₂] (17)

die Verwendung des chelatisierenden Durch dcpe-Liganden soll einerseits die Entstehung eines trans-Dihydridokomplexes verhindert andererseits intermediare Bildung von *cis*-[PtH₂(dcpe)] und die begünstigt werden. Diese Verbindung ist nur unter Wasserstoffatmosphäre stabil und spaltet ansonsten sehr leicht H₂ ab, wodurch die Triebkraft der erwünschten Dehydrokupplung erhöht werden kann.^[174] Aufgrund der einfacheren Darstellung und Handhabung im Vergleich zur entsprechenden Pt(0)-Verbindung wird der Pt(II)-Komplex [(dcpe)PtCl₂] (17) verwendet, der durch Catecholboran (6) in situ reduziert werden soll. Beim Erhitzen einer Lösung aus 6 und [(dcpe)PtCl₂] (17, 7 Mol%) in Toluol kann ab 40 °C eine Braunfärbung beobachtet werden und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt die Bildung von ClBCat (**5**). Beim weiteren Erhitzen auf 125 °C kann jedoch auch nach mehreren Stunden kein Dehydrokupplungsprodukt B_2Cat_2 (**3**) detektiert werden. Bei der Verwendung von Methylcyclohexan als Lösungsmittel können unter identischen Reaktionsbedingungen nach 5 h im GC Spuren an **3** nachgewiesen werden. Eine deutliche Verbesserung des Umsatzes wird erreicht, indem auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet und der Katalysator in reinem Catecholboran (**6**) umgesetzt wird. Beim Erhitzen von 0.05 Mol% **17** in **6** tritt ab 75 °C eine Braunfärbung auf und es ist eine deutliche Gasentwicklung zu sehen, die jedoch mit fortschreitender Reaktionsdauer langsam abnimmt. Nach 4 h bei 110 °C kann mittels GC eine TON von 43 für die Bildung von **3** bestimmt werden, die nach 20 h auf 65 gesteigert werden kann (Abbildung 5).



Abbildung 5. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 17 nach 20 h.

Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit führt nochmals zu einem geringfügigen Anstieg der Umsatzzahl. Allerdings ist seit Längerem bekannt, dass HBCat (**6**) beim Erhitzen teilweise zersetzt wird, was auch hier beobachtet werden kann.^[101] Durch eine Verdopplung des Überschusses an Catecholboran, was entsprechend eine Katalysatorbeladung von 0.025 Mol% bewirkt, kann die TON nach 20 h auf 88

erhöht werden. Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen, wird die Umsetzung mit 0.025 Mol% [(dcpe)PtCl₂] (**17**) in reinem **6** bei 80 °C durchgeführt. Nach 20 h ist die gemessene TON mit 18 hier jedoch deutlich niedriger als bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C.

1.1.4 [(dcpe)PdCl₂] (18)

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Bildung von B_2Cat_2 (3) durch [(dcpe)PtCl₂] katalysiert werden kann, soll auch die Reaktion des analogen Pd-Komplexes [(dcpe)PdCl₂] (18) mit Catecholboran untersucht werden. Bei der Umsetzung von 5 Mol% Katalysator mit HBCat (6) in Methylcyclohexan können nach 8 h bei 125 °C im GC Spuren von B_2Cat_2 (3) nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von reinem 6 wird auch hier die Bildung von 3 begünstigt. Beim Erhitzen kann ab 75 °C eine Braunfärbung der Lösung sowie eine deutliche Gasentwicklung beobachtet werden, die jedoch kontinuierlich abnimmt. Mit einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% wird nach 20 h bei 110 °C im GC eine TON von 75 bestimmt. Durch eine Vergrößerung des Überschusses an 6 (0.025 Mol% Katalysator) kann dieser Wert auf 91 gesteigert werden (Abbildung 6). Damit ist die Aktivität des Katalysators 18 fast identisch mit derjenigen der analogen Pt-Verbindung [(dcpe)PtCl₂] (17), die eine Umsatzzahl von 94 lieferte.



Abbildung 6. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 18 nach 20 h.

1.1.5 [(dcpe)NiCl₂] (19)

Auch Nickel, das leichteste der Gruppe 10-Metalle, kann die Dehydrokupplung von Catecholboran (**6**) zu B_2Cat_2 (**3**) katalysieren. Beim Erhitzen einer Lösung von [(dcpe)NiCl₂] (**19**) in reinem **6** verfärbt sich die Lösung ebenfalls braun und es kann eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden. Die nach 20 h bei 110 °C gemessenen Umsatzzahlen von 36 (0.05 Mol% Katalysator) und 48 (0.025 Mol% Katalysator) sind hier jedoch deutlich niedriger als im Falle der beiden schwereren Homologen Palladium und Platin.

1.1.6 [(dppm)PtCl₂] (20)

Durch die Verwendung von $[(dppm)PtCl_2]$ (**20**) als Katalysator soll untersucht werden, welchen Einfluss die Änderung des chelatisierenden Phosphanliganden auf die Dehydrokupplung hat. Wie bei den übrigen Umsetzungen mit homogenen Katalysatoren kann auch hier beim Erhitzen eine Braunfärbung der Lösung sowie eine deutliche Gasentwicklung, die kontinuierlich schwächer wird, beobachtet werden. Die mittels GC bestimmten Umsatzzahlen sind jedoch höher als in den vorangegangenen Reaktionen. So kann bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% und einer Temperatur von 110 °C nach 4 h eine TON von 32 und nach 20 h eine TON von 94 erzielt werden (Abbildung 7). Bei der Verwendung von nur 0.025 Mol% Katalysator erhöhen sich diese Werte auf 64 nach 4 h und 162 nach 20 h.



Abbildung 7. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 20 nach 20 h.

1.1.7 $[Cp_2TiCl_2]$ (21)

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Dehydrokupplung von Catecholboran (**6**) durch Metalle der Gruppe 10 katalysiert werden kann, soll diese Reaktivität auf frühe Übergangsmetalle übertragen werden. Derivate von Gruppe 4-Metallocenen finden seit Längerem Verwendung in der Dehydrokupplung von Silanen.^[135,137-139] Bei der Umsetzung von Titanocenderivaten mit **6** bei tiefen Temperaturen konnten Hartwig *et al.* σ -Borankomplexe erhalten.^[175-177] Um die Möglichkeit einer Dehydro-

untersuchen, wird kupplungsreaktion zu Catecholboran **(6)** mit [Cp₂TiCl₂] (**21**) umgesetzt. Beim Erhitzen einer verdünnten Lösung aus **6** mit 21 in Toluol auf 110 °C findet keine Reaktion statt. Unverdünntes 6 kann den Katalysator 21 jedoch aufgrund seiner reduktiven Eigenschaft aktivieren, so dass auf eine vorherige Reduktion von 21, die bei den meisten Anwendungen üblich ist, verzichtet werden kann. Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich die anfangs rote Lösung braun und es ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten, die kontinuierlich abnimmt. Die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung mit 0.05 Mol% Katalysator nach 20 h zeigt, dass unter diesen Bedingungen nur sehr wenig B_2Cat_2 (3) gebildet wird (TON = 3).^[178]

1.1.8 $[Cp_2ZrCl_2]$ (22)

Wird $[Cp_2ZrCl_2]$ (22) unter identischen Bedingungen wie zuvor 21 mit Catecholboran (6) umgesetzt, verfärbt sich die Lösung langsam gelblich und es ist eine deutliche Gasentwicklung zu sehen, die auch hier im Verlaufe der Reaktion wieder abnimmt. Nach 4 h bei 110 °C kann mittels GC eine Umsatzzahl von 14 bestimmt werden, die sich nach 20 h auf 40 erhöht (Abbildung 8). Weiteres Erhitzen führt zur stärkeren Zersetzung von 6, während sich die Menge an B₂Cat₂ (3) nicht erhöht.^[178]



Abbildung 8. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 22 nach 20 h.

1.1.9 $[Cp_2HfCl_2]$ (23) und $[Cp_2^*HfCl_2]$ (24)

Auch $[Cp_2HfCl_2]$ (23) soll auf die Reaktivität gegenüber Catecholboran (6) untersucht werden. Dazu werden 0.05 Mol% 23 in 6 auf 110 °C erhitzt. Dabei ist eine gelbbraune Färbung und eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten. Die aus dem GC ermittelten Umsatzzahlen für die Entstehung von B₂Cat₂ (3) betragen nach 5 h 38 und nach 20 h 90 (Abbildung 9), was in etwa dem unter denselben Reaktionsbedingungen mit [(dppm)PtCl₂] (20) erhaltenen Wert entspricht.



Abbildung 9. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 23 nach 20 h.

Nachdem überschüssiges **6** für eine spätere Wiederverwendung im Hochvakuum entfernt worden ist, erhält man durch Sublimation des Rückstandes einen weißen Feststoff, der aus B_2Cat_2 (**3**), B_2Cat_3 (**12**) und $O(BCat)_2$ (**25**) besteht. Durch nachfolgendes Waschen mit Acetonitril und Hexan kann **3** mit einer TON von 47 isoliert werden. Der hier erkennbare Trend, dass Hf eine höhere Reaktivität als seine leichteren Homologen Ti und Zr zeigt, ist dabei genau entgegengesetzt zu den Beobachtungen der Arbeitsgruppen um Manners und Chirik, die bei der Dehydrokupplung von Ammin-Boran-Addukten die besten Ergebnisse mit Titanocen-Derivaten erzielen konnten.^[122,123,125] Unter Verwendung der Verbindung $[Cp_{2}^{*}HfCl_{2}]$ (24), in der der Cyclopentadienylligand von 23 durch einen Pentamethylcyclopentadienylliganden ersetzt wird, kann unter identischen Reaktionsbedingungen ebenfalls die Bildung von 3 beobachtet werden. Allerdings sind die Umsatzzahlen mit 6 nach 4 h und 18 nach 20 h deutlich niedriger als im Falle von 23, was möglicherweise auf die größere sterische Hinderung am Katalysator zurückgeführt werden kann.^[178]

1.1.10 HfI₄ (26)

Um die Reaktion von Catecholboran (**6**) mit einer Verbindung der Gruppe 4, die kein Metallocenderivat darstellt, zu untersuchen, wird HfI₄ (**26**) (0.05 Mol%) mit **6** auf 110 °C erhitzt. Auch hier ist eine gelbbraune Färbung sowie eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Während eine starke Zersetzung von **6** auftritt, kann mittels GC auch die Bildung von B_2Cat_2 (**3**) bestätigt werden. Allerdings ist die ermittelte Umsatzzahl nach 20 h mit 5 sehr niedrig und kann auch durch eine längere Reaktionszeit nicht verbessert werden (Abbildung 10).^[178]



Abbildung 10. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 26 nach 20 h.

1.1.11 Übersicht

Katalyzator (Boladung)	Reaktions-	TON	
Ratarysator (Deladung)	bedingungen	B_2Cat_2 (GC)	
[Pt(PMcy ₃) ₂] (16) (0.05%)	20 h, 110 °C	16	
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.05%)	4 h, 110 °C	43	
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.05%)	20 h, 110 °C	65	
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.025%)	20 h, 110 °C	88	
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.025%)	20 h, 80 °C	18	
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.05%)	20 h, 110 °C	75	
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.025%)	20 h, 110 °C	91	
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.05%)	20 h, 110 °C	36	
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.025%)	20 h, 110 °C	48	
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.05%)	4 h, 110 °C	32	
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.05%)	20 h, 110 °C	94	
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.025%)	4 h, 110 °C	64	
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.025%)	20 h, 110 °C	162	
[Cp ₂ TiCl ₂] (21) (0.05%)	20 h, 110 °C	3	
[Cp ₂ ZrCl ₂] (22) (0.05%)	4 h, 110 °C	14	
[Cp ₂ ZrCl ₂] (22) (0.05%)	20 h, 110 °C	40	
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	5 h, 110 °C	38	
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	90	
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	47 ^[a]	
[Cp [*] ₂ HfCl ₂] (24) (0.05%)	4 h, 110 °C	6	
[Cp [*] ₂ HfCl ₂] (24) (0.05%)	20 h, 110 °C	18	
HfI ₄ (26) (0.05%)	20 h, 110 °C	5	

Tabelle 1. Übersicht zur Bildung von B_2Cat_2 (3) durch homogene Katalyse.

^[a] TON für isoliertes **3**

Ausgehend von Catecholboran (**6**) ist die Bildung von B_2Cat_2 (**3**) durch mehrere homogene Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen möglich. Dabei werden größtenteils Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe mit Chelatphosphan-Liganden eingesetzt, aber auch mehrere Verbindungen der Gruppe 4 können verwendet werden. Die höchsten Umsatzzahlen werden durch die Verwendung eines großen Überschusses an reinem Catecholboran (**6**) erzielt, wobei die am besten geeignete Reaktionstemperatur bei 110 °C und damit knapp unterhalb des Siedepunktes von **6** liegt. Die optimale Reaktionsdauer beträgt 20 h. Durch längeres Erhitzen können die Umsatzzahlen zwar leicht gesteigert werden, aber die Zersetzung von **6** nimmt dabei ebenfalls stark zu.

1.2 Bis(pinakolato)diboran (4)



Schema 13. Homogen katalysierte Dehydrokupplung von HBPin (7).

Die Verbindungen, die die Dehydrokupplung von HBCat (**6**) zu B₂Cat₂ (**3**) homogen katalysieren, sollen auch im Hinblick auf die Synthese von B₂Pin₂ (**4**) untersucht werden (Schema 13). Die Bildung von **4** wird jedoch nur in den Reaktionen von **7** mit [(dcpe)PtCl₂] (**17**) (0.05 Mol%) und [(dppm)PtCl₂] (**20**) (0.01 Mol%) mittels GC-MS nachgewiesen. **4** kann dabei anhand des Massenspektrums identifiziert werden, wobei das Fragment mit m/z = 239 durch die Abspaltung einer Methylgruppe von **4** entsteht, während der Molekülpeak selbst mit m/z = 254 nicht detektiert werden kann (Abbildung 11).



Abbildung 11. Massenspektrum von B₂Pin₂ (4).

Die Umsatzzahlen von 13 nach 11 h im Falle von [(dcpe)PtCl₂] (**17**) und 10 nach 20 h bei 110 °C im Falle von [(dcpe)PtCl₂] (**20**) sind jedoch deutlich niedriger als bei der Dehydrokupplung von **6**. Sowohl in diesen beiden Reaktionen als auch bei den Umsetzungen mit [(dcpe)PdCl₂] (**18**), [(dcpe)NiCl₂] (**19**), [(COD)PtI₂] (**27**) und [CpFe(CO)₂]₂ (**28**), in denen kein **4** detektiert werden kann, ist eine starke Zersetzung von **7** zu beobachten (Abbildung 12).



Abbildung 12. GC der Umsetzung von HBPin (7) mit 17 nach 11 h.

Von den dabei entstehenden Abbauprodukten können die Verbindungen HOBPin (**29**) NMR-spektroskopisch und O(BPin)₂ (**30**) durch Massenspektrometrie (m/z = 270) identifiziert werden (Abbildung 13).^[179,180] Bei den Umsetzungen von reinem **7** mit Verbindungen der Gruppe 4 wird kein B₂Pin₂ (**4**) gebildet. Auch nach Aktivierung der Katalysatoren mit *n*-BuLi können nur im Falle von [Cp^{*}₂HfCl₂] (**24**) nach 4.5 h bei 110 °C im GC Spuren von **4** nachgewiesen werden, während bei den anderen Metallocenderivaten keine Dehydrokupplung stattfindet. Die Zersetzung von **7** ist in diesen Reaktionen schwächer ausgeprägt als im Falle der späten Übergangsmetall-Katalysatoren.^[178]



Abbildung 13. Massenspektrum von O(BPin)₂ (30).

1.3 Tetrakis(pyrrolidino)diboran (31)



Schema 14. Umsetzung von Bis(pyrrolidino)diboran (10) mit 20.

Um zu untersuchen, ob stickstoffsubstituierte Diborane(4) durch eine Dehydrokupplungsreaktion erhalten werden können, wird Bis(pyrrolidino)boran (**10**) mit 0.1 Mol% [(dppm)PtCl₂] (**20**) auf 100 °C erhitzt (Schema 14). Während unter diesen Bedingungen nach 20 h kein Tetrakis(pyrrolidino)diboran (**31**) entsteht, können durch eine Erhöhung der Temperatur auf 140 °C nach weiteren 22 h mittels GC-MS Spuren von **31** detektiert werden (m/z = 302), das durch längeres Erhitzen jedoch nicht angereichert werden kann (Abbildung 14).



Abbildung 14. Massenspektrum von Tetrakis(pyrrolidino)diboran (31).

Bei dieser Umsetzung werden vorwiegend Zersetzungsprodukte gebildet, wobei das Massenspektrum des intensivsten Signals im GC mit m/z = 318 auf die Bildung von Bis[bis(pyrrolidinoboryl)]oxid (**32**) hindeutet (Abbildung 15).



Abbildung 15. Massenspektrum von 32.

2 Heterogene Katalyse

2.1 Bis(catecholato)diboran (3)



Schema 15. Heterogen katalysierte Dehydrokupplung von HBCat (6).

2.1.1 Palladium auf Kohle (33)

Bei der oben erwähnten Umsetzung von $PdCl_2$ (14) mit Catecholboran (6) konnte die Bildung von elementarem Palladium und B_2Cat_2 (3) beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Dehydrokupplung auch heterogen katalysiert werden kann (Schema 15). In der Reaktion von 6 mit 9.1 Mol% Palladium auf Kohle (33) in Methylcyclohexan können im GC nach vier Stunden Spuren von B_2Cat_2 (3) detektiert werden. Wie bei der homogenen Katalyse wird auch hier die Menge an **3** deutlich erhöht, indem auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet und die Reaktion in reinem 6 durchgeführt wird. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% kann nach 20 h bei 110 °C eine TON von 36 bestimmt werden. Durch eine Verringerung der Katalysatormenge auf 0.025 Mol% kann diese bei einer Reaktionszeit von 22 h auf 77 erhöht werden (Abbildung 16). Längeres Erhitzen steigert die Umsatzzahl weiter auf 107 nach 42 h und 121 nach 62 h, aber auch die Zersetzung von 6 nimmt dabei aufgrund der längeren Reaktionszeit deutlich zu.



Abbildung 16. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 33.

2.1.2 Platin auf Kohle (34)

2.1.2.1 thermische Umsetzung

Die Dehydrokupplung von Catecholboran (**6**) zu B_2Cat_2 (**3**) kann auch durch Platin auf Kohle (10 Gew%) (**34**) katalysiert werden. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.2 Mol% kann nach 24 h bei 105 °C eine TON von 10 bestimmt werden. Durch eine Reduzierung der Katalysatormenge auf 0.05 Mol% kann die Umsatzzahl auf 105 nach 20 h bei 105 °C erhöht werden, während die Verwendung von nur 0.025 Mol% **34** eine weitere Erhöhung der TON auf 190 zur Folge hat. Um die Auswirkung der Katalysatorbeladung weiter zu untersuchen, wird **6** mit nur 0.006 Mol% Platin auf Kohle (**34**) für 24 h auf 105 °C erhitzt. Nach dem Entfernen von überschüssigem Catecholboran (**6**) und der Aufarbeitung des Rückstandes kann **3** isoliert werden, wobei das Produkt mit einer TON von 350 erhalten wird. Auch bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf 80 °C kann die Bildung von **3** beobachtet werden, allerdings ist die nach 24 h ermittelte TON von 92 deutlich niedriger als die bei 105 °C beobachtete Umsatzzahl von 190.

2.1.2.2 Mikrowellenreaktion



Schema 16. Mikrowellenreaktion zur Dehydrokupplung von HBCat (6).

In einer weiteren Umsetzung von **6** mit 0.05 Mol% Platin auf Kohle (**34**) soll untersucht werden, ob die Dehydrokupplungsreaktion auch mit Hilfe von Mikrowellen initiiert werden kann (Schema 16). Nach 40 min Reaktionszeit bei 105 °C kann mittels GC eine TON von 6 bestimmt werden, so dass davon auszugehen ist, dass Mikrowellen keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion im Vergleich zu anderen thermischen Bedingungen ausüben (Abbildung 17).



Abbildung 17. GC der Mikrowellenreaktion von HBCat (6) mit 34.

2.1.3 Platin auf Aluminiumoxid (35)

Die Verwendung von Platin auf Aluminiumoxid (0.5 Gew% Pt, 35) soll zeigen, inwiefern das Trägermaterial des Katalysators die Dehydrokupplung beeinflusst. Bei der Umsetzung von 0.05 Mol% 35 mit Catecholboran (6) kann nach 4 h bei 105 °C mittels GC eine TON von 67 für die Bildung von **3** bestimmt werden, die sich nach 20 h auf 95 erhöht. Da der Katalysator in Form von Pellets vorliegt, kann er sehr leicht quantitativ von der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Nach dem Waschen mit Aceton, Ethanol und Hexan sowie mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum kann **35** erneut mit **6** umgesetzt werden, wobei nach 20 h bei 105 °C eine etwas geringere Umsatzzahl von 73 beobachtet werden kann. Auch bei der erneuten Wiederverwendung des Katalysators kann im GC die Bildung von 3 detektiert werden, wobei die TON auf 60 abnimmt. Analog zu den vorangegangenen Umsetzungen kann durch eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 0.025 Mol% eine Steigerung der Umsatzzahl beobachtet werden, die in diesem Falle nach 20 h bei 105 °C 220 beträgt (Abbildung 18).



Abbildung 18. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 35 nach 20 h.

2.1.4 Ti-, Zr- und Hf-Pulver (36-38)

Wie im Falle der homogenen Katalysatoren soll die Dehydrokupplung auch unter heterogenen Bedingungen durch die Verwendung von frühen Übergangsmetallen untersucht werden. Dazu wird Catecholboran (**6**) mit Metallpulvern der Gruppe 4-Elemente Titan (**36**), Zirconium (**37**) und Hafnium (**38**) umgesetzt. In allen Rektionen kann die Bildung von B₂Cat₂ (**3**) im GC nachgewiesen werden. Die erhaltenen Umsatzzahlen sind aber jeweils sehr niedrig. Nach 20 h bei 110 °C wird im Falle von Ti (0.4 Mol%) eine TON von 5 und im Falle von Zr und Hf (jeweils 0.1 Mol%) eine TON von 10 bzw. 13 bestimmt (Abbildung 19). Bei allen drei Umsetzungen wird eine starke Zersetzung von **6** beobachtet.^[178]



Abbildung 19. GC der Umsetzung von HBCat (6) mit 37 nach 20 h.

2.1.5 Übersicht

Katalwatan (Baladung)	Reaktions-	TON	
Katalysatol (Delauulig)	bedingungen	B_2Cat_2 (GC)	
Palladium auf Kohle (33) (0.05%)	20 h, 110 °C	36	
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	22 h, 110 °C	77	
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	42 h, 110 °C	107	
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	62 h, 110 °C	121	
Platin auf Kohle (34) (0.2%)	24 h, 105 °C	10	
Platin auf Kohle (34) (0.05%)	20 h, 105 °C	105	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 105 °C	190	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	24 h, 80 °C	92	
Platin auf Kohle (34) (0.006%)	20 h, 105 °C	350 ^[a]	
Platin auf Kohle (34) (0.05%)	40 min Mikrowelle,	6	
	105 °C		
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	4 h, 105 °C	67	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C	95	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	73	
	1 x Recycling		
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	60	
	2 x Recycling		
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.025%)	20 h, 105 °C	220	
Titan-Pulver (36) (0.4%)	20 h, 110 °C	5	
Zirconium-Pulver (37) (0.1%)	20 h, 110 °C	10	
Hafnium-Pulver (38) (0.1%)	20 h, 110 °C	13	

Tabelle 2. Übersicht zur Bildung von B_2Cat_2 (3) durch heterogene Katalyse.

^[a] TON für isoliertes **3**

Ausgehend von Catecholboran (6) ist die Bildung von B_2Cat_2 (3) durch mehrere heterogene Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen möglich. Die höchsten Umsatzzahlen werden durch die Verwendung von Platin auf Kohle (34) oder Aluminiumoxid (35) sowie eines großen Überschusses an 6 bei einer Reaktionsdauer von 20 h erzielt. Durch längeres Erhitzen ist eine leichte Steigerung der TON möglich, aber auch die Zersetzung von 6 nimmt dabei stark zu. Die optimale Temperatur liegt mit 105–110 °C knapp unterhalb des Siedepunktes von 6. Auch die Wiederverwendung des heterogenen Katalysators 35 ist möglich, wobei die Umsatzzahlen bei jedem Recyclingzyklus leicht abnehmen.

2.2 Bis(pinakolato)diboran (4)



Schema 17. Heterogen katalysierte Dehydrokupplung von HBPin (7).

2.2.1 Palladium auf Kohle (33)

Wie im Falle der homogenen Katalyse soll auch unter heterogenen Bedingungen die Möglichkeit einer Dehydrokupplung von Pinakolboran (7) untersucht werden (Schema 17). Bei der Umsetzung von 7 mit 0.25 Mol% Palladium auf Kohle (**33**) können nach 8 h bei 90 °C im GC Spuren von B_2Pin_2 (**4**) detektiert werden. Auch hier können die Bedingungen für die Dehydrokupplung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C und eine Verringerung der Katalysatorbeladung auf 0.025 Mol% verbessert werden, so dass nach 19 h eine TON von 68 für die Bildung von **4** bestimmt wird. Eine längere Reaktionszeit bewirkt eine starke Zersetzung von **7** sowie des bereits entstandenen **4**.

2.2.2 Platin auf Kohle (34)

Die Dehydrokupplung von Pinakolboran (7) kann auch durch Platin auf Kohle (**34**) katalysiert werden. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.025 Mol% beträgt die gaschromatographisch ermittelte Umsatzzahl an B_2Pin_2 (**4**) nach 20 h bei 110 °C 63. Nach dem Entfernen von überschüssigem Pinakolboran (7) für eine spätere Wiederverwendung und zweistündigem Erhitzen des Rückstandes auf 130 °C im Hochvakuum gelingt die Rückgewinnung des Katalysators. Bei der erneuten Umsetzung mit **7** zeigt die erhaltene TON von 68, dass sich die Katalysatoraktivität nicht verringert hat. (Abbildung 20).



Abbildung 20. Umsetzung von HBPin (7) mit recyceltem 34.

Wird der Katalysator **34** nochmals recycelt, kann zwar erneut die Bildung von **4** beobachtet werden, aber die Zersetzung von **7** nimmt in diesem Fall stark zu, was auch dazu führt, dass das bereits entstandene **4** wieder abgebaut wird.

2.2.3 Platin auf Aluminiumoxid (35)

In der Reaktion von Pinakolboran (7) mit 0.05 Mol% Platin auf Aluminiumoxid (35) beträgt die für die Bildung von B_2Pin_2 (4) mittels GC bestimmte TON nach 20 h bei 110 °C 11. Wie auch in den vorangegangenen Umsetzungen kann die Umsatzzahl durch die Verringerung der Katalysatorbeladung erhöht werden. In der Reaktion von 7 mit 0.005 Mol% 35 entspricht die nach nur 4 h bei 110 °C im GC detektierte Menge an 4 einer TON von 110. Nach insgesamt 8 h wird das überschüssige Pinakolboran (7) zur Isolierung von B_2Pin_2 (4) im Vakuum entfernt und in einer Kühlfalle zur späteren Wiederverwendung gesammelt. Der verbliebene Rückstand wird in Pentan gelöst und mit entgaster, verdünnter HCl extrahiert. Durch die nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels und Sublimation bei 100 °C im Hochvakuum kann **4** mit einer TON von 93 isoliert werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt auch hier zu einer starken Zersetzung von **7**.

2.2.4 Übersicht

Katakusatar (Baladung)	Reaktions-	TON	
Katalysator (Beladung)	bedingungen	B_2Pin_2 (GC)	
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	19 h, 110 °C	68	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 110 °C	63	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 110 °C,	68	
	1 x Recycling		
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 110 °C	11	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.005%)	4 h, 110 °C	110	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.005%)	8 h, 110 °C	93 ^[a]	

Tabelle 3. Übersicht zur Bildung von B₂Pin₂ (4) durch heterogene Katalyse.

^[a] TON für isoliertes **4**

Die Dehydrokupplung von Pinakolboran (7) zu B_2Pin_2 (4) gelingt unter Verwendung von heterogenen Katalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C, wobei die erhaltenen Umsatzzahlen deutlich niedriger sind als im Falle von B_2Cat_2 (3). Die Rückgewinnung und Wiederverwendung des Katalysators ist im Falle von Pt auf Kohle (34) möglich. Wie bei der homogenen Katalyse kann auch hier bei längeren Reaktionszeiten die Zersetzung von 7 beobachtet werden, die durch die Verwendung von frisch destilliertem 7 zwar verringert, aber nicht komplett verhindert werden kann.

2.3 Tetrakis(pyrrolidino)diboran (31)



Schema 18. Umsetzung von Bis(pyrrolidino)diboran (10) mit Pt auf Al_2O_3 (35).

Auch die Dehydrokupplung von Bis(pyrrolidino)boran (10) soll unter heterogenen Bedingungen untersucht werden. Dazu wird 10 mit 0.1 Mol% Platin auf Aluminiumoxid (35) auf 100 °C erhitzt (Schema 18). Nach 20 h können im GC Spuren von Tetrakis(pyrrolidino)diboran (**31**) detektiert werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 140 °C nimmt nach insgesamt 48 h die Menge an **31** leicht zu. Durch längeres Erhitzen gelingt keine Anreicherung dieser Verbindung, so dass eine katalytische Darstellung von **31** unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Wie unter homogen-katalytischen Bedingungen werden bei dieser mehrere Zersetzungsprodukte Umsetzung gebildet, wobei das Massenspektrum des intensivsten Signals im GC mit m/z = 318 auch hier auf die Bildung von Bis[bis(pyrrolidinoboryl)]oxid (32) hindeutet.

3 Verfahrensvariationen der Dehydrokupplung

3.1 Soxhlet-artige Anreicherung der Diborane(4)

3.1.1 Versuchsaufbau

vollständige Umsetzung von Catecholboran (6) und Pinakol-Eine boran (7) zu den entsprechenden Diboranen(4) B_2Cat_2 (3) und B_2Pin_2 (4) kann in den oben beschriebenen Versuchen nicht beobachtet werden. Während anfangs jeweils eine deutliche Wasserstoffentwicklung auftritt, nimmt diese im Verlauf der Reaktion kontinuierlich ab. GC-MS-Untersuchungen zeigen, dass die Geschwindigkeit der Bildung von 3 und 4 mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt und die Ausbeute insgesamt 5% nicht übersteigt. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die Ursache dafür in der Deaktivierung des Katalysators liegt. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da die Reaktionen von gebrauchtem Katalysator mit frischem Boran nur geringfügig niedrigere Umsatzzahlen liefern als der unbenutzte Katalysator. Die Beobachtung, dass große Überschüsse an Boran die besten Ergebnisse liefern, legt hingegen die Vermutung nahe, dass die zunehmende Konzentration des sich im Gemisch anreichernden Diborans(4) die Reaktion verlangsamt. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der Addition der B–B-Bindung von **3** und **4** an den Katalysator, wodurch dieser reversibel blockiert wird, was eine Konkurrenzreaktion zu der für die Dehydrokupplung benötigte B-H-Addition darstellt. Dies steht im Einklang zu den Beobachtungen von Hartwig et al., die eine deutliche kinetische Begünstigung der B-B-Addition gegenüber der B-H-Addition an Rh-Verbindungen beobachteten, so dass auch eine relativ geringe Diboran(4)-Konzentration die Reaktion von 6 bzw. 7 mit dem Katalysator in hohem Maße hemmt.^[41] Um dies zu verhindern, ist es nötig, 3 und 4 kontinuierlich aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Eine destillative Abtrennung von 3 und 4 aus der Reaktionslösung ist nicht möglich, da die Diborane(4) deutlich schwerer flüchtig sind als die

Borane 6 und 7. Die gute Löslichkeit von 3 und 4 in unverdünntem 6 bzw. 7 verhindert zudem das Ausfällen aus der Reaktionsmischung. Eine Möglichkeit zur Anreicherung von 3 und 4 bietet jedoch der Einsatz einer Soxhlet-artigen Reaktionsapparatur (Abbildung 21).



Abbildung 21. Schematische Zeichnung der Soxhlet-artigen Reaktionsapparatur zur Anreicherung von B₂Cat₂ (3) und B₂Pin₂ (4).

Dazu wird **6** oder **7** mit dem hochsiedenden Lösungsmittel Mesitylen verdünnt, um das Ausmaß der Zersetzung des Borans während der Reaktion zu verringern (**A**). Anschließend wird die Lösung auf 155 °C erhitzt, wobei reines **6** oder **7** in die eigentliche Reaktionskammer **B** destilliert und dort mit einem heterogenen Katalysator zur Reaktion gebracht wird (**C**). Dabei bietet sich die Verwendung von Pt (**35**), Rh (**39**) oder Pd auf Aluminiumoxid (**40**) an, da diese kommerziell in Pelletform erhältlich sind (0.5 Gew.% Edelmetallgehalt) und daher leicht auf einem grobporigen Frittenboden in der Reaktionskammer gehalten werden können (**D**), die während der gesamten Reaktionsdauer über einen beheizten Glasmantel auf 110 °C erhitzt wird (**E**, Abbildung 22).



Abbildung 22. Reaktionskammer mit Katalysator auf Frittenboden.

Über den Frittenboden fließt die Lösung aus dem Boran **6** bzw. **7** und dem entstandenen Diboran(4) **3** bzw. **4** in den Ausgangskolben zurück. Dabei wird der Fluss mit Hilfe eines Teflonhahns so reguliert, dass der Katalysator immer knapp mit Boran bedeckt bleibt (**F**), wodurch die Katalysatorbeladung in der Reaktionszone ständig bei etwa 0.03 Mol%liegt. Auf diese Weise bleibt die Konzentration von **3** bzw. **4** am Katalysator durchgehend sehr niedrig, während diese Verbindungen im Ausgangskolben **A** kontinuierlich angereichert werden.



Abbildung 23. Gesamtansicht der Soxhlet-artigen Apparatur.

3.1.2 Bis(pinakolato)diboran (4)

Bei der Umsetzung von Pinakolboran (7) in dieser Soxhlet-artigen Reaktionsapparatur ist eine deutliche Gasentwicklung am Katalysator zu erkennen, die im Gegensatz zu den oben beschriebenen Umsetzungen auch über viele Stunden hinweg konstant bleibt (Abbildung 24).



Abbildung 24. Gasentwicklung am Katalysator.

Trotz der Verdünnung von 7 mit Mesitylen nimmt bei längerer Reaktionszeit dessen Zersetzung zu, wobei das Ausmaß vom verwendeten Katalysator abhängig ist. Daraus ergibt sich, dass die Umsetzung im Falle von Rhodium auf Aluminiumoxid (**39**) nach 20 h beendet werden muss, während die Zersetzung von Pinakolboran (**7**) bei der Verwendung von Palladium (**40**) bzw. Platin (**35**) auf Aluminiumoxid erst nach 40 h bzw. 48 h in größerem Ausmaß auftritt. Die Umsatzzahlen, die mittels GC bestimmt werden, sind hier deutlich höher als in den vorangegangenen Reaktionen. Im Falle von Rh auf Aluminiumoxid (**39**) beträgt die gemessene TON 460. Die Verwendung von Palladium (**40**) bzw. Platin auf Aluminiumoxid (**35**) ergibt nach 20 h Werte von 250 bzw. 800. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 40 h bzw. 48 h hat eine weitere Steigerung der TON auf 670 bzw. 1850 zur Folge. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Dehydrokupplung bei dieser Reaktionsführung nicht abnimmt, können hier auch aussagekräftige Umsatzfrequenzen (TOF) bestimmt werden. Nach 20 h betragen diese im Falle von **39** 23 h⁻¹, bei **40** 13 h⁻¹ und bei **35** 40 h⁻¹. Die für **40** nach 40 h und für **35** nach 48 h ermittelten TOF-Werte von 17 h⁻¹ bzw. 38 h⁻¹ bestätigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch über einen längeren Zeitraum annähernd konstant bleibt.

Nach dem Ende der Umsetzung wird überschüssiges 7 zusammen mit dem Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Durch eine nachfolgende Destillation bei Normaldruck kann reines 7 zurückgewonnen werden. Alternativ dazu hat es sich bewährt, die Zusammensetzung des Pinakolboran-Mesitylen-Gemisches durch GC-MS quantitativ zu bestimmen und ohne weitere Trennung für nachfolgende Umsetzungen zu verwenden. Der aus der Reaktionslösung erhaltene, aus B_2Pin_2 (4), PinBOH (29), (PinB)₂O (30) und weiteren Nebenprodukten bestehende Feststoff wird in Pentan gelöst und mit entgaster, verdünnter HCl extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels kann durch Sublimation bei 65 °C im Hochvakuum reines 4 erhalten werden. Die Umsatzzahlen für isoliertes B_2Pin_2 (4) betragen 284 für Rh auf Al_2O_3 (39), 513 für Pd auf Al₂O₃ (**40**) und 1050 für Pt auf Al₂O₃ (**35**), die Umsatzfrequenzen entsprechend 14 h^{-1} , 13 h^{-1} und 22 h^{-1} . Der Zusatz von 2 Mol% einer Lewis-Base wie PiPr₃ oder Pyridin verhindert die Zersetzung von 7 bei den Umsetzungen mit **35**, **39** und **40**,^[169] aber die Bildung von **4** wird dabei ebenfalls fast komplett unterdrückt.

Katalysator	Reaktions-	TON		TOF [h ⁻¹]	
	bedingungen	GC	isoliert	GC	isoliert
Rhodium auf Al ₂ O ₃ (39)	20 h, 110 °C	460	280	23	14
Palladium auf Al_2O_3 (40)	20 h, 110 °C	250		13	
Palladium auf Al_2O_3 (40)	40 h, 110 °C	670	513	17	13
Platin auf Al ₂ O ₃ (35)	20 h, 110 °C	800		40	
Platin auf Al_2O_3 (35)	48 h, 110 °C	1850	1050	38	22

 Tabelle 4. Synthese von B2Pin2 (4) mit Soxhlet-artiger Reaktionsapparatur.

3.1.3 Bis(catecholato)diboran (3)

In den bisherigen Umsetzungen hat sich gezeigt, dass die Dehydrokupplung von Catecholboran (6) generell deutlich bessere Ergebnisse liefert als diejenige von Pinakolboran (7). Dies wird bei der Verwendung der Soxhlet-artigen Apparatur in verstärktem Maße deutlich. Nach 20 h bei 110 °C betragen die mittels GC bestimmten TON für die Bildung von B₂Cat₂ (3) für Rh auf Al₂O₃ (39) 6550, für Pd auf Al_2O_3 (**40**) 3920 und für Pt auf Al_2O_3 (**35**) 11600, während die ermittelten TOF-Werte entsprechend bei 325 h^{-1} , 196 h^{-1} und 580 h^{-1} liegen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit ist nicht sinnvoll, da sich bereits nach 20 h ein beträchtlicher Teil des Borans zersetzt hat, was sich in der Bildung eines braunen Feststoffs äußert. Überschüssiges 6 kann zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt und wie 7 entweder durch Destillation bei Normaldruck isoliert oder ohne Abtrennung für weitere Umsetzungen verwendet werden. Der verbleibende Rückstand besteht aus B_2Cat_2 (3), B_2Cat_3 (12), Catechol und größeren Mengen eines weiteren, braunen Zersetzungsprodukts, das sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist und somit nicht näher charakterisiert werden kann. Durch eine nachfolgende

Sublimation bei 110 °C im Hochvakuum und Waschen des dabei erhaltenen Rohprodukts mit Acetonitril und Hexan gelingt die Isolierung von **3**. Die TON betragen dabei 3707 für Rh auf Al₂O₃ (**39**) und 2157 für Pd auf Al₂O₃ (**40**), die TOF entsprechend 185 h⁻¹ und 108 h⁻¹. Die besten Ergebnisse liefert Pt auf Al₂O₃ (**35**), das bei der Umsetzung von 149 mg Katalysator (0.75 mg Pt, 3.82 µmol) mit **6** die Isolierung von 8.05 g (33.8 mmol) B₂Cat₂ (**3**) ermöglicht. Dies entspricht einer TON von 8854 und einer TOF von 443 h⁻¹ (Abbildung 25).

Tabelle 5. Synthese von B₂Cat₂ (3) mit Soxhlet-artiger Reaktionsapparatur.

Katalysator	Reaktions- bedingungen	TON		TOF [h ⁻¹]	
		GC	isoliert	GC	isoliert
Rhodium auf Al_2O_3 (39)	20 h, 110 °C	6500	3707	325	185
Palladium auf Al_2O_3 (40)	20 h, 110 °C	3920	2157	196	108
Platin auf Al ₂ O ₃ (35)	20 h, 110 °C	11600	8854	580	443



8.05 g (33.8 mmol) B₂Cat₂ (**3**) TON 8854

Abbildung 25. Mengenvergleich von eingesetztem Katalysator und isoliertem B₂Cat₂ (3)

3.2 Alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensationszyklen

Die durch die Soxhlet-artige Reaktionsapparatur erhaltenen TON- und TOF-Werte haben gezeigt, dass die kontinuierliche Entfernung der Reaktionsprodukte B_2Cat_2 (3) und B_2Pin_2 (4) eine enorme Umsatzsteigerung bewirkt. Der Nachteil bei dieser Reaktionsführung liegt jedoch darin, dass kontinuierliches Erhitzen notwendig ist, um HBCat (6) und HBPin (7) in die Reaktionskammer zu destillieren. Dadurch geht ein beträchtlicher Teil der Borane durch Zersetzung verloren. Um dies zu verhindern, sollen 6 und 7 durch das Anlegen eines Vakuums verdampft und im Kreis geführt werden. Da jedoch in der Reaktionskammer Normaldruck herrschen muss, um die erforderliche Temperatur für die Dehydrokupplung aufrecht erhalten zu können, ist die Verwendung einer aufwändigeren Apparatur erforderlich (Schematische Zeichnung: Abbildung 26; Foto: Abbildung 27). Das Prinzip, ständig frisch destilliertes, unverdünntes HBCat (6) bzw. HBPin (7) über den heißen Katalysator laufen zu lassen (A), bleibt dabei unverändert. Die Reaktionslösung wird in einem der beiden Kolben (**B links**) aufgefangen, bis dieser voll ist. Anschließend wird der Fluss in Kolben Brechts umgeleitet und die Hähne, die **B** links mit **B** rechts und der Reaktionskammer verbinden, geschlossen, um das Anlegen eines Vakuums an **B links** zu ermöglichen. Über eine Schlauchverbindung (C) wird das Boran 6 bzw. 7 in die Kühlfalle (D) einkondensiert, während das entstandene 3 bzw. 4 in B links zurückbleibt. Durch anschließendes Erwärmen der Kühlfalle unter Normaldruck wird 6 bzw. 7 aufgetaut und im Vorratskolben E gesammelt, aus dem es wiederum in die Reaktionskammer A eingebracht werden kann (vergrößerte Abbildung von Vorratskolben, Reaktionskammer und Auffangkolben: Abbildung 28).



Abbildung 26. Schematische Zeichnung der Apparatur zur Synthese von B₂Cat₂ (3) durch alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensationszyklen.


Abbildung 27. Gesamtansicht der Apparatur zur Synthese von B₂Cat₂ (3) durch alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensationszyklen.



Abbildung 28. Vorratskolben, Reaktionskammer und Auffangkolben.

Die beiden Kolben **B links** und **B rechts** werden abwechselnd zum Auffangen der Reaktionslösung und zur Vakuumdestillation von **6** bzw. **7** verwendet, so dass ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage möglich ist. Nach dem Ende der Umsetzung kann überschüssiges Boran im Vorratskolben **E** zur Wiederverwendung gesammelt werden, während die in den Kolben **B** vorliegenden Diborane(4) wie oben beschrieben isoliert werden (Abbildung 29).



Abbildung 29. Anreicherung von B_2Cat_2 (3) in den Auffangkolben

Obwohl während der gesamten Umsetzung eine ständige Gasentwicklung beobachtet kann, entstehen bei der Reaktion von Pinakolboran (7) mit Pt auf Al_2O_3 (**35**) nur sehr geringe Mengen B_2Pin_2 (**4**). Eine Zersetzung von 7 tritt jedoch ebenfalls nicht auf.

Deutlich bessere Ergebnisse können bei der Umsetzung von Catecholboran (6) mit 35 erzielt werden. Nach einer Reaktionszeit von 14 h beträgt die TON für das isolierte Produkt 3 6227. Aufgrund der geringeren Reaktionsdauer ist für den Vergleich mit dem unter Verwendung der Soxhlet-artigen Apparatur erhaltenen Ergebnis die TOF aussagekräftiger. Diese beträgt hier 444 h^{-1} und ist somit annähernd identisch mit dem unter Soxhlet-artigen Bedingungen erhaltenen Wert von 443 h^{-1} .

Das Verfahren mit Vakuumdestillation bietet jedoch zwei entscheidende Vorteile im Hinblick auf den Verbrauch an Catecholboran (**6**): Einerseits kann überschüssiges **6** direkt zurückgewonnen werden, während bei der Soxhlet-artigen Umsetzung eine anschließende Destillation bei Normaldruck nötig ist, bei der ein Teil des Borans verloren geht. Andererseits ist die Zersetzung von **6** während der Reaktion deutlich geringer. Es werden zwar auch die Nebenprodukte B_2Cat_3 (**12**) und Catechol in etwas geringerem Ausmaß gebildet, aber die Entstehung des oben beschriebenen, schwer löslichen braunen Zersetzungsprodukts bleibt hier gänzlich aus.

Die Verwendung dieser Apparatur eröffnet zusätzlich die Möglichkeit der Hochskalierung der Reaktion, da alle Bauteile getrennt voneinander evakuiert und unter Schutzgas gesetzt werden können. Dadurch ist es möglich, bei Bedarf die Kolben **B** auszuwechseln oder zusätzliches Boran in den Vorratskolben **E** nachzufüllen. Daraus ergibt sich, dass die Umsetzung in einem größeren Maßstab so lange ohne Unterbrechung laufen kann, bis die Aktivität des Katalysators abnimmt.

III ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein neuer synthetischer Zugang für die Diborane(4) Bis(catecholato)diboran (3) und Bis(pinakolato)diboran (4) durch eine katalytische Dehydrokupplung ausgehend von reinem Catecholboran (6) und Pinakolboran (7) erarbeitet werden. Unter homogen-katalytischen Bedingungen fanden bei der Synthese von **3** vor allem Chelatphosphan-Komplexe von Gruppe 10-Metallen Verwendung. Die besten Ergebnisse lieferte dabei [(dppm)PtCl₂] (**20**), das bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% in der Umsetzung mit reinem 7 nach 20 h bei 110 °C eine TON von 94 lieferte. Unter denselben Bedingungen konnten mit [(dcpe)PtCl₂] (**17**), [(dcpe)PdCl₂] (**18**) und [(dcpe)NiCl₂] (**19**) TON von 65, 75 und 36 erzielt werden. Bei einer Reduzierung der Katalysatorbeladung auf 0.025 Mol% erhöhten sich diese Umsatzzahlen auf 162 für 20, 88 für 17, 91 für 18 und 48 für 19. Auch Derivate von Gruppe 4-Metallocenen können die Dehydrokupplung von Catecholboran (6) katalysieren, wobei mit [Cp₂HfCl₂] (23) bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% nach 20 h bei 110 °C mittels GC eine TON von 90 bestimmt wurde, was in etwa dem Ergebnis von [(dppm)PtCl₂] (20) entspricht. Die TON für isoliertes **3** beträgt in dieser Reaktion 47.

Wurde Pinakolboran (7) als Ausgangsverbindung eingesetzt, war unter homogen-katalytischen Bedingungen eine starke Zersetzung von 7 zu beobachten. Die späten Übergangsmetalle lieferten TON von maximal 13. Im Falle der Verbindungen der Gruppe 4 wurden nur in der Umsetzung mit $[Cp_{2}^{*}HfCl_{2}]$ (24) Spuren von $B_{2}Pin_{2}$ (4) detektiert.

Katalwator (Boladung)	Reaktions-	TON
Ratalysator (Delauuliy)	bedingungen	B ₂ Cat ₂ (GC)
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.05%)	20 h, 110 °C	65
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.025%)	20 h, 110 °C	88
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.05%)	20 h, 110 °C	75
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.025%)	20 h, 110 °C	91
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.05%)	20 h, 110 °C	36
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.025%)	20 h, 110 °C	48
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.05%)	20 h, 110 °C	94
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.025%)	20 h, 110 °C	162
[Cp ₂ ZrCl ₂] (22) (0.05%)	20 h, 110 °C	40
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	90
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	47 ^[a]

Tabelle 6. Übersicht zur Bildung von B₂Cat₂ (3) durch homogene Katalyse.

^[a] TON für isoliertes **3**

Die Bildung von Tetrakis(pyrrolidino)diboran (**31**) konnte unter homogenen Bedingungen mit [(dppm)PtCl₂] (**20**) sowie unter heterogenen Bedingungen mit Pt auf Al_2O_3 (**35**) beobachtet werden. Allerdings entstanden jeweils nur Spuren dieser Verbindung.

Im Falle der Synthese von B_2Cat_2 (**3**) konnten die Umsatzzahlen unter heterogen-katalytischen Bedingungen verbessert werden. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.05 Mol% wurde mit 105 die höchste TON bei der Umsetzung von **6** mit Pt auf Kohle (**34**) erzielt. Pt auf Al_2O_3 (**35**) lieferte eine leicht niedrigere TON von 95, die sich bei der Wiederverwendung des Katalysators auf 73 bzw. 60 verringerte. Palladium auf Kohle (**33**) zeigte unter diesen Bedingungen eine deutlich geringere katalytische Aktivität (TON = 36). Die Verwendung von nur 0.025 Mol% Katalysator hatte eine Erhöhung der mittels GC bestimmten Umsatzzahlen auf 190 für Pt auf Kohle (**34**) und 220 bzw. 77 für Pt auf Al_2O_3 (**35**) und Palladium auf Kohle (**33**) zur Folge. Eine weitere Verringerung der Katalysatorbeladung auf 0.006 Mol% **34** führte nochmals zu einer Steigerung der TON für isoliertes **3** auf 350. Metallpulver der Gruppe 4 konnten die Bildung von B_2Cat_2 (**3**) ebenfalls katalysieren, aber die erhaltenen Umsatzzahlen waren mit maximal 13 für Hf-Pulver (**38**) sehr gering.

Katalyzator (Boladung)	Reaktions-	TON
Katalysatol (Delauuliy)	bedingungen	B ₂ Cat ₂ (GC)
Palladium auf Kohle (33) (0.05%)	20 h, 110 °C	36
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	22 h, 110 °C	77
Platin auf Kohle (34) (0.05%)	20 h, 105 °C	105
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 105 °C	190
Platin auf Kohle (34) (0.006%)	20 h, 105 °C	350 ^[a]
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C	95
Platin auf Al ₂ O ₃ (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	73
	1 x Recycling	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	60
	2 x Recycling	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.025%)	20 h, 105 °C	220
Zirconium-Pulver (37) (0.1%)	20 h, 110 °C	10
Hafnium-Pulver (38) (0.1%)	20 h, 110 °C	13

 Tabelle 7.
 Übersicht zur Bildung von B2Cat2 (3) durch heterogene Katalyse.

^[a] TON für isoliertes **3**

Die Dehydrokupplung von Pinakolboran (7) lieferte unter heterogenen Bedingungen ebenfalls bessere Ergebnisse als die zuvor verwendeten homogenen Katalysatoren. Mit Palladium auf Kohle (**33**) (0.025 Mol%) wurde für die Bildung von B_2Pin_2 (**4**) nach 20 h eine TON von 68 bestimmt. Platin auf Kohle (**34**) lieferte mit einer TON von 63 ein ähnliches Ergebnis, wobei der Katalysator ohne Aktivitätsverlust einmal wiederverwendet werden konnte. Eine Reduzierung der Katalysatorbeladung auf 0.005 Mol% führte unter Verwendung von Pt auf Al_2O_3 (**35**) nach 4 h Reaktionszeit zu einer Erhöhung der mittels GC bestimmten TON auf 110. Die TON bezogen auf isoliertes **4** betrug nach 8 h 93.

Katalwaatar (Baladung)	Reaktions-	TON	
Katalysator (Delautily)	bedingungen	B_2Pin_2 (GC)	
Palladium auf Kohle (33) (0.025%)	19 h, 110 °C	68	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 110 °C	63	
Platin auf Kohle (34) (0.025%)	20 h, 110 °C,	68	
	1 x Recycling		
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.005%)	4 h, 110 °C	110	
Platin auf Al_2O_3 (35) (0.005%)	8 h, 110 °C	93 ^[a]	

Tabelle 8.	Übersicht zur	Bildung von	B ₂ Pin ₂ (4)	durch	heterogene	Katalyse.
------------	---------------	--------------------	---	-------	------------	-----------

^[a] TON für isoliertes **4**

In allen Reaktionen von HBCat (**6**) und HBPin (**7**) mit homogenen und heterogenen Katalysatoren konnte beobachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrokupplung ständig abnimmt.

Dies konnte durch die Verwendung einer Soxhlet-artigen Apparatur verhindert werden, die eine kontinuierliche Entfernung der Produkte **3** und **4** aus der Reaktionslösung ermöglichte. Dies führte zu einer deutlichen Steigerung der Umsatzzahlen. Der Katalysator Rh auf Al₂O₃ (**39**) lieferte nach 20 h eine TON von 460 für die Bildung von **4**, die sich unter Verwendung von Pd auf Al₂O₃ (**40**) auf 670 nach 40 h erhöht. Die besten Ergebnisse konnten mit Pt auf Al₂O₃ (**35**) mit einer TON von 1850 nach 48 h erreicht werden. Die Umsatzfrequenzen lagen in diesen Reaktionen entsprechend bei 23 h⁻¹ (**39**), 17 h⁻¹ (**40**) und 38 h⁻¹ (**35**). Die Umsatzzahlen in Bezug auf das isolierte Produkt **4** betrugen dabei 280 (Rh auf Al₂O₃, **39**), 513 (Pd auf Al₂O₃, **40**) und 1050 (Pt auf Al₂O₃, **35**), die Umsatzfrequenzen entsprechend 14 h⁻¹ (**39**), 13 h⁻¹ (**40**) und 22 h⁻¹ (**35**).

1 2 · 1 ·	Reaktions-]	TON		TOF [h ⁻¹]	
Katalysator	bedingungen	GC	isoliert	GC	isoliert	
$B_2 Pin_2$ (4)						
Rhodium auf Al_2O_3 (39)	20 h, 110 °C	460	280	23	14	
Palladium auf Al_2O_3 (40)	40 h, 110 °C	670	513	17	13	
Platin auf Al_2O_3 (35)	48 h, 110 °C	1850	1050	38	22	
B_2Cat_2 (3)						
Rhodium auf Al_2O_3 (39)	20 h, 110 °C	6500	3707	325	185	
Palladium auf Al_2O_3 ($f 40$)	20 h, 110 °C	3920	2157	196	108	
Platin auf Al ₂ O ₃ (35)	20 h, 110 °C	11600	8854	580	443	

Tabelle 9. Ergebnisse der Dehydrokupplung von HBPin (7) und HBCat (6)unter Soxhlet-artigen Bedingungen.

Bei der Dehydrokupplung von HBCat (**6**) zu B_2Cat_2 (**3**) konnten diese Werte nochmals deutlich verbessert werden. Die mittels GC ermittelten TON lagen nach einer Reaktionszeit von 20 h bei 6500 für Rh auf Al_2O_3 (**39**), 3920 für Pd auf Al_2O_3 (**40**) und 11600 für Pt auf Al_2O_3 (**35**), die Umsatzfrequenzen entsprechend bei 325 h⁻¹ (**39**), 196 h⁻¹ (**40**) und 580 h⁻¹ (**35**). Die Umsatzzahlen, die für die Bildung von B_2Cat_2 (**3**) nach der Isolierung bestimmt wurden, betrugen 3707 (Rh auf Al_2O_3 , **39**), 2157 (Pd auf Al_2O_3 , **40**) und 8854 (Pt auf Al_2O_3 , **35**) Die Umsatzfrequenzen lagen entsprechend bei 185 h⁻¹ (**39**), 108 h⁻¹ (**40**) und 443 h⁻¹ (**35**).

Da bei dieser Reaktionsführung dauerhaftes Erhitzen nötig ist, wird ein Teil der Borane **6** und **7** zersetzt. Durch eine kontinuierliche Vakuumdestillation und Rekondensation von **6** bzw. **7** sollte dies verhindert werden. Während B_2Pin_2 (**4**) auf diesem Wege nicht dargestellt werden konnte, gelang unter Verwendung von Pt auf Al_2O_3 (**35**) die Isolierung von B_2Cat_2 (**3**) nach 14 h mit einer TON von 6227. Die dabei erhaltene TOF von 444 h⁻¹ ist annähernd identisch mit dem unter Soxhlet-artigen Bedingungen erhaltenen Wert. Die Zersetzung von **6** war dabei jedoch deutlich geringer.

IV SUMMARY

Within the scope of this research project, new protocols for syntheses of diboranes(4) bis(catecholato)diborane (3) and bis(pinacolato)the diborane (4) via catalytic dehydrocoupling of neat catecholborane (6) and pinacolborane (7) were developed. Under homogeneous catalytic conditions, mostly group 10 complexes containing chelating phosphino ligands were employed for the synthesis of **3**. By heating 0.05 mol% of $[(dppm)PtCl_2]$ (20) (dppm = bis(diphenvlphosphino)methane) with neat 6 at 110 °C for 20 h, a turnover number (TON) of 94 was determined by GC. Under identical reaction conditions, the complexes [(dcpe)PtCl₂] (17), $[(dcpe)PdCl_2]$ (18) (dcpe = bis(dicyclohexylphosphino)ethane) and [(dcpe)NiCl₂] (**19**) yielded TONs of 65, 75 and 36. By reducing the catalyst loading to 0.025 mol%, the TONs were increased to 162 for 20, 88 for **17**, 91 for **18** and 48 for **19**, respectively. Derivatives of group 4 metallocenes were also proven to be suitable catalysts for the dehydrocoupling of HBCat (6). The reaction of 0.05 mol% [Cp₂HfCl₂] (23) with neat 6 afforded a TON of 90 (based on GC), which matches the result achieved with **20** under identical conditions. The product **3** could be isolated with a TON of 47.

Starting from pinacolborane (7), only low TONs were observed for the formation of B_2Pin_2 (4) under homogeneous conditions. Late transition metals yielded TONs of no more than 13, whereas decomposition of 7 predominated. In the reactions with group 4 compounds, only in the case of $[Cp_2^*HfCl_2]$ (24) were trace amounts of 4 detected by GC.

Tetrakis(pyrrolidino)diborane (**31**) was formed from bis(pyrrolidino)borane (**10**) under both homogeneous and heterogeneous catalytic conditions with $[(dppm)PtCl_2]$ (**20**) and Pt on Al₂O₃ (**35**), respectively, albeit only in trace amounts.

63

Catalyst (Loading)	Reaction	TON
Catalyst (Loauling)	Conditions	B ₂ Cat ₂ (GC)
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.05%)	20 h, 110 °C	65
[(dcpe)PtCl ₂] (17) (0.025%)	20 h, 110 °C	88
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.05%)	20 h, 110 °C	75
[(dcpe)PdCl ₂] (18) (0.025%)	20 h, 110 °C	91
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.05%)	20 h, 110 °C	36
[(dcpe)NiCl ₂] (19) (0.025%)	20 h, 110 °C	48
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.05%)	20 h, 110 °C	94
[(dppm)PtCl ₂] (20) (0.025%)	20 h, 110 °C	162
[Cp ₂ ZrCl ₂] (22) (0.05%)	20 h, 110 °C	40
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	90
[Cp ₂ HfCl ₂] (23) (0.05%)	20 h, 110 °C	47 ^[a]

Table 1.Formation of B2Cat2 (3) under homogeneous catalytic conditions.

^[a] TON for isolated **3**

In the case of B_2Cat_2 (3), the TONs could be improved by the use of heterogeneous catalysts. Employing a catalyst loading of 0.05 mol%, Pt on carbon (34) yielded 105 turnovers. With Pt on Al_2O_3 (35), a slightly lower TON of 95 was achieved. Catalyst 35 could be recycled twice, whereas the TON decreased to 73 and 60, respectively. Palladium on carbon (33) displayed a lower catalytic activity than its platinum analogue, since it afforded a TON of only 36. A lower catalyst loading of 0.025 mol% yielded higher TONs of 190 for Pt on carbon (34), 220 for Pt on Al_2O_3 (35) and 77 for Palladium on carbon (33). By reducing the catalyst loading further to 0.006 mol% of 34, a TON of 350 based on isolated product 3 was found. Metal powders of group 4 elements also catalyzed the dehydrocoupling of HBCat (6), but the TONs were rather low, with a maximum value of 13 in the case of Hf powder (38).

Catalyst (Laading)	Reaction	TON
Catalyst (Loading)	Conditions	B ₂ Cat ₂ (GC)
Palladium on Carbon (33) (0.05%)	20 h, 110 °C	36
Palladium on Carbon (33) (0.025%)	22 h, 110 °C	77
Platinum on Carbon (34) (0.05%)	20 h, 105 °C	105
Platinum on Carbon (34) (0.025%)	20 h, 105 °C	190
Platinum on Carbon (34) (0.006%)	20 h, 105 °C	350 ^[a]
Platinum on Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C	95
Platinum on Al ₂ O ₃ (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	73
	1 x recycling	
Platinum on Al_2O_3 (35) (0.05%)	20 h, 105 °C,	60
	2 x recycling	
Platinum on Al_2O_3 (35) (0.025%)	20 h, 105 °C	220
Zirconium Powder (37) (0.1%)	20 h, 110 °C	10
Hafnium Powder (38) (0.1%)	20 h, 110 °C	13

Table 2.Formation of B2Cat2 (3) under heterogeneous catalytic conditions.

^[a] TON for isolated **3**

Heterogeneous conditions also enhanced the catalytic dehydrocoupling of pinacolborane (7). Heating neat 7 with palladium on carbon (**33**) (0.025 mol%) to 110 °C for 20 h afforded a TON of 68. Pt on Al_2O_3 (**35**) yielded a similar result with 63 turnovers, whereas the catalyst could be recycled once without decrease in catalytic activity. By further decreasing the loading of **35** to 0.005 mol%, the TON could be raised to 110 (based on GC) after 4 h at 110 °C. After 8 h, **4** was isolated with a TON of 93.

Catalyst (Loading)	Reaction	TON
Catalyst (Loading)	Conditions	B_2Pin_2 (GC)
Palladium on Carbon (33) (0.025%)	19 h, 110 °C	68
Platinum on Carbon (34) (0.025%)	20 h, 110 °C	63
Platinum on Carbon (34) (0.025%)	20 h, 110 °C,	68
	1 x recycling	
Platinum on Al_2O_3 (35) (0.005%)	4 h, 110 °C	110
Platinum on Al_2O_3 (35) (0.005%)	8 h, 110 °C	93 ^[a]
^[a] TON for isolated 4		

Table 3.Formation of B2Pin2 (4) under heterogeneous conditions.

In all reactions of HBCat (6) and HBPin (7) with homogeneous and heterogeneous catalysts, a constant decrease in the rate of the dehydrocoupling was observed. This could be avoided by using a Soxhlet-type reaction apparatus which enables the continuous removal of the products **3** and **4** from the reaction mixture, resulting in a dramatic increase of the TONs. Rh on Al_2O_3 (**39**) afforded a TON (based on GC) of 460 after 20 h for the formation of **4**. In the case of Pd on Al_2O_3 (**40**), a TON of 670 was determined by GC after 40 h. The best results were achieved with Pt on Al_2O_3 (**35**), yielding 1850 turnovers after 48 h. The turnover frequencies (TOF) of these reactions are 23 h⁻¹ (**39**), 17 h⁻¹ (**40**) and 38 h⁻¹ (**35**), respectively. Based on isolated **4**, the TONs amount to 280 (Rh on Al_2O_3 , **39**), 513 (Pd on Al_2O_3 , **40**) and 1050 (Pt on Al_2O_3 , **35**), whereas the TOFs are 14 h⁻¹ (**39**), 13 h⁻¹ (**40**) and 22 h⁻¹ (**35**), respectively.

Under these conditions, the dehydrocoupling of catecholborane (6) could be further enhanced. After a reaction time of 20 h, Rh on Al_2O_3 (39) and Pd on Al_2O_3 (40) afforded TONs (based on GC) of 6500 and 3920, with turnover frequencies of 325 h^{-1} and 196 h^{-1} . The best results were achieved with Pt on Al_2O_3 (**35**) with a TON of 11600 and a TOF of 580 h⁻¹. After isolation of **3**, the TONs were determined to be 3707 (Rh on Al_2O_3 , **39**), 2157 (Pd on Al_2O_3 , **40**) and 8854 (Pt on Al_2O_3 , **35**), with TOFs of 185 h⁻¹ (**39**), 108 h⁻¹ (**40**) and 443 h⁻¹ (**35**), respectively.

O-t-h-t	Reaction	Т	TON		TOF [h ⁻¹]	
Catalyst	Conditions	GC	isolated	GC	isolated	
$B_2 Pin_2$ (4)						
Rhodium on Al_2O_3 (39)	20 h, 110 °C	460	280	23	14	
Palladium on Al_2O_3 (40)	40 h, 110 °C	670	513	17	13	
Platinum on Al_2O_3 (35)	48 h, 110 °C	1850	1050	38	22	
B_2Cat_2 (3)						
Rhodium on Al_2O_3 (39)	20 h, 110 °C	6500	3707	325	185	
Palladium on Al_2O_3 (40)	20 h, 110 °C	3920	2157	196	108	
Platinum on Al_2O_3 (35)	20 h, 110 °C	11600	8854	580	443	

Table 4.Results for the dehydrocoupling of HBCat (6) and HBPin (7) under
Soxhlet-type conditions.

However, during these reactions, permanent heating is required, causing partial decomposition of the boranes **6** and **7**. Continuous vacuum distillation and recondensation of **6** and **7** was expected to eliminate this problem. Whereas B_2Pin_2 (**4**) was not accessible under these conditions, B_2Cat_2 (**3**) could be isolated with a TON of 6227 after 14 h. The respective turnover frequency of 444 h⁻¹ is almost identical with the one achieved by the Soxhlet-type reaction equipment. However, the decomposition of catecholborane (**6**) was decreased significantly.

V EXPERIMENTALTEIL

1 Arbeitstechnik und Analytik

1.1 Allgemeines

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der meisten Verbindungen werden die Reaktionen unter inerter Argonatmosphäre und in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es werden dabei übliche Schlenk-Techniken angewandt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen werden auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (¹H: 400 MHz, ¹¹B: 64 MHz) durchgeführt. Als Lösungsmittel wird CDCl₃ verwendet, sofern kein anderes angegeben ist. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm beziehen sich auf TMS (¹H) und BF₃·OEt₂ (¹¹B).

Die im Text beschriebenen Umsatzzahlen (TON) werden, sofern nicht anders vermerkt, mittels GC bestimmt.

1.2 GC-MS-Analytik

Gaschromatographische Analysen werden mit einem GC-MS-System der Firma Agilent Technologies durchgeführt (GC 7890 A, MSD 5975 C).

Sofern nicht anders vermerkt wird als interner Standard *n*-Docosan verwendet, von dem jeweils eine definierte Menge in die Reaktionslösungen gegeben wird. Unter der Annahme, dass diese Menge über die gesamte Reaktionszeit konstant bleibt, kann mit Hilfe der Flächen der Signale im Gaschromatogramm die Gesamtmenge der Produkte B_2Cat_2 (**3**) bzw. B_2Pin_2 (**4**) in den Reaktionsmischungen nach folgender Beziehung berechnet werden:

n (Produkt) =
$$\frac{A (Produkt)}{A (Standard)} \cdot n (Standard) \cdot K$$

n (Produkt):	Berechnete Stoffmenge des Reaktionsprodukts
A (Produkt):	Fläche des Produktsignals im Gaschromatogramm
A (Standard):	Fläche des Standardsignals im Gaschromatogramm
n (Standard):	Stoffmenge des in der Reaktion verwendeten Standards
K:	Korrekturfaktor

Der Korrekturfaktor K resultiert aus der Tatsache, dass verschiedene Verbindungen im Gaschromatogramm unterschiedlich starke Signalintensitäten bewirken. Um K zu bestimmen werden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Standard und **3** bzw. **4** durchgeführt. Die Verhältnisse der Signalflächen der dabei erhaltenen Gaschromatogramme werden durch Integration bestimmt und gegen die Stoffmengenkonzentrationen der jeweiligen Messungen aufgetragen. Die Steigung der daraus resultierenden Geraden entspricht dem Korrekturfaktor K.^[181]

Die Umsatzzahlen (TON) der Reaktionen entsprechen dem Quotienten der ermittelten Stoffmenge an $\bf 3$ bzw. $\bf 4$ und der Stoffmenge des verwendeten Katalysators.

In den abgebildeten Gaschromatogrammen sind jeweils das Molverhältnis von Standard zu Katalysator, das Flächenverhältnis der Signale sowie der Korrekturfaktor K angegeben. Das Produkt dieser drei Größen entspricht ebenfalls der jeweiligen TON.

2 Synthesen

2.1 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach bereits bekannten Literaturvorschriften dargestellt: $[(dcpe)PtCl_2]$ (**17**),^[182] $[(dcpe)PdCl_2]$ (**18**),^[183] $[(dcpe)NiCl_2]$ (**19**),^[184] $[(dppm)PtCl_2]$ (**20**),^[185] Catecholboran (**6**)^[101,106] und Bis(pyrrolidino)boran (**10**).^[95] Pinakolboran (**7**) wurde von BASF zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung durch Destillation gereinigt. Alle anderen Reagenzien wurden käuflich erworben und ohne Vorbehandlung eingesetzt.

2.2 Allgemeine Prozedur der Reaktionen von HBCat (6)

Der für die jeweilige Umsetzung gewählte homogene oder heterogene Katalysator wird zusammen mit dem internen Standard für GC-Messungen in einem Schlenkkolben vorgelegt. Die Ansatzgrößen liegen dabei zwischen 10.0 µmol und 100 µmol Katalysator. Anschließend wird reines Catecholboran (**6**) zugegeben, so dass die Katalysatorbeladung typischerweise zwischen 0.006 und 0.05 Mol% liegt. Auf den Kolben wird ein Blasenzähler aufgesetzt, um das Entweichen von Wasserstoffgas zu ermöglichen. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 110 °C erhitzt. Nach 4 bzw. 20 h wird die Menge an entstandenem B₂Cat₂ (**3**) gaschromatographisch bestimmt. Überschüssiges **6** wird im Hochvakuum bei 40 °C entfernt und bei -10 °C in eine Kühlfalle zur Wiederverwendung einkondensiert. Eine Isolierung von **3** kann wie in Abschnitt 2.5 beschrieben durchgeführt werden.

2.3 Rückgewinnung des Katalysators Pt auf Al₂O₃ (35)

Nach dem Ende der Umsetzung von 26.6 mmol (3.20 g, 2.84 mL) Catecholboran (**6**) mit 13.3 µmol (520 mg) Pt auf Al₂O₃ (**35**) wird überschüssiges **6** im Hochvakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand werden durch Sublimation bei 120 °C und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar B₂Cat₂ (**3**) und mehrere Zersetzungsprodukte von **6** entfernt. Nach dem Waschen des Katalysators mit je dreimal 3 mL Aceton und Ethanol sowie einmal 3 mL Hexan wird dieser im Hochvakuum getrocknet und erneut mit **6** umgesetzt.

2.4 Mikrowellenreaktion von HBCat (6) mit Pt auf Kohle (34)

17.4 mmol (2.09 g, 1.86 mL) Catecholboran (**6**) werden mit 8.70 µmol (17.1 mg, 0.05 Mol%) Pt auf Kohle (**34**) und 80.6 µmol (25.0 mg) Docosan als internem Standard in einem Schlenkkolben mit Blasenzähler vorgelegt und in einer Mikrowelle (CEM Discover SD) auf 105 °C erhitzt, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach 40 min wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Menge an entstandenem B_2Cat_2 (**3**) wird anschließend gaschromatographisch bestimmt und beträgt 49.5 µmol (11.7 mg), was einer Umsatzzahl von 6 entspricht. Überschüssiges **6** wird im Hochvakuum bei 40 °C entfernt und bei -10 °C in eine Kühlfalle zur Wiederverwendung einkondensiert. Eine Isolierung von **3** wird aufgrund der geringen Menge nicht durchgeführt.

2.5 Isolierung von Bis(catecholato)diboran (3)

Aus dem nach der Entfernung von überschüssigem HBCat (**6**) erhaltenen, dunklen Feststoff wird durch Sublimation bei 120 °C und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar ein weißes Rohprodukt erhalten. Durch Waschen mit Acetonitril und Hexan (je dreimal 2 mL pro Gramm Rohprodukt) sowie nachfolgendem Trocknen im Hochvakuum kann daraus reines B₂Cat₂ (**3**) isoliert werden.

¹H-NMR: δ = 7.21 (m, 4 H), 7.42 (m, 4 H); ¹¹B-NMR: δ = 29.6.^[91]

2.6 Allgemeine Prozedur der Reaktionen von HBPin (7)

Der für die jeweilige Umsetzung gewählte homogene oder heterogene Katalysator wird zusammen mit dem internen Standard für GC-Messungen in einem Schlenkkolben vorgelegt. Die Ansatzgrößen liegen dabei zwischen 10.0 µmol und 100 µmol Katalysator. Anschließend wird reines Pinakolboran (7) dazugegeben, so dass die Katalysatorbeladung typischerweise zwischen 0.005 und 0.05 Mol% liegt. Auf den Kolben wird ein Blasenzähler aufgesetzt, um das Entweichen von Wasserstoffgas zu ermöglichen. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 110 °C erhitzt. Während der Reaktion wird die Menge an entstandenem B_2Pin_2 (4) und das Ausmaß der Zersetzung von 7 gaschromatographisch bestimmt. Überschüssiges 7 wird im Hochvakuum bei 40 °C entfernt und bei -40 °C in eine Kühlfalle zur Wiederverwendung einkondensiert. Eine Isolierung von 4 kann wie in Abschnitt 2.8 beschrieben durchgeführt werden.

2.7 Rückgewinnung des Katalysators Pt auf Kohle (34)

Nach dem Ende der Umsetzung von 75.7 mmol (9.68 g, 11.0 mL) HBPin (7) mit 18.5 µmol (36.0 mg) Pt auf Kohle (**34**) wird überschüssiges 7 im Hochvakuum entfernt. Aus dem verbleibenden Rückstand werden durch Sublimation bei 100 °C und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar zunächst B₂Pin₂ (**4**) und durch eine Temperaturerhöhung auf 130 °C einige Zersetzungsprodukte von 7 entfernt. Nach dem Waschen des Katalysators mit dreimal 3 mL Pentan und Trocknen im Hochvakuum wird dieser erneut mit 7 umgesetzt.

2.8 Isolierung von Bis(pinakolato)diboran (4)

Der nach der Entfernung von überschüssigem HBPin(7) erhaltene, weiße Feststoff wird in Pentan gelöst und einmal mit entgaster, verdünnter HCl (5 mL je Gramm Rohprodukt) extrahiert. Von der organischen Phase wird das Lösungsmittel entfernt. Durch eine nachfolgende Sublimation bei 100 °C und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar kann reines B₂Pin₂ (**4**) erhalten werden. ¹H-NMR: $\delta = 1.25$ (s, 24 H);

¹¹B-NMR: $\delta = 30.6$.^[90]

2.9 Soxhlet-artige Anreicherung der Diborane(4)



Abbildung 30. Schematische Zeichnung der Soxhlet-artigen Reaktionsapparatur.

Für die Synthese von B_2Cat_2 (3) bzw. B_2Pin_2 (4) mit Hilfe der Soxhletartigen Reaktionsapparatur wird Catecholboran (6) bzw. Pinakolboran (7) mit 100 mL Mesitylen verdünnt (A). Anschließend wird die Lösung auf 155 °C erhitzt, wobei reines 6 oder 7 in die Reaktionskammer B destilliert und mit dem darin auf einem grobporigen Frittenboden vorgelegten heterogenen Katalysator (**D**) zur Reaktion gebracht wird (**C**). Dazu werden Pt (35), Rh (39) oder Pd auf Aluminiumoxid (40) verwendet, die kommerziell in Pelletform erhältlich sind (0.5 Gew.% Edelmetallgehalt). Die Reaktionskammer wird während der gesamten Reaktionsdauer über einen beheizten Glasmantel mit Polyethylenglykol 400 auf 110 °C erhitzt (E). Über den Frittenboden fließt die Lösung aus dem Boran 6 bzw. 7 und dem entstandenen Diboran(4) 3 bzw. 4 in den Ausgangskolben zurück. Dabei wird der Fluss mit Hilfe eines Teflonhahns so reguliert, dass der Katalysator immer knapp mit Boran bedeckt bleibt (\mathbf{F}), wodurch die Katalysatorbeladung in der Reaktionszone ständig bei etwa 0.03 Mol% liegt. Bedingt durch die Größe der Apparatur ist ein Mindestvolumen von ca. 10 mL Boran für eine kontinuierliche Reaktionsführung erforderlich. Nach dem Ende der Reaktion kann das unverbrauchte Catecholboran (6) oder Pinakolboran (7) zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Reines 6 oder 7 kann durch eine nachfolgende Destillation bei Normaldruck zurückgewonnen werden. Alternativ dazu kann das Boran-Mesitylen-Gemisch ohne Aufarbeitung für weitere Umsetzungen verwendet werden. Aus dem Rückstand können B_2Cat_2 (3) bzw. B_2Pin_2 (4) wie in den Abschnitten 2.5 bzw. 2.8 beschrieben isoliert werden.

Typische Ansatzgrößen:

138 mmol HBPin (7, 17.6 g, 20.0 mL) 5.13 μmol Pt auf Al₂O₃ (**35**, 200 mg, 5.13 μmol, 0.0037 Mol%) zurückgewonnenes 7: 96.6 mmol (12.3 g, 14.0 mL) verbrauchtes 7: 41.4 mmol (5.30 g, 6.00 mL) Ausbeute B_2Pin_2 (**4**): 5.35 mmol (1.36 g, 26% bezogen auf verbrauchtes **7**) TON: 1050; TOF: 22 h⁻¹

250 mmol HBCat (**6**, 30.0 g, 26.7 mL) 5.13 µmol Pt auf Al₂O₃ (**35**, 149 mg, 3.82 µmol, 0.0015 Mol%) zurückgewonnenes **6**: 74.0 mmol (8.88 g, 7.90 mL) verbrauchtes **6**: 176 mmol (21.1 g, 18.8 mL) Ausbeute B₂Cat₂ (**3**): 33.8 mmol (8.05 g, 38% bezogen auf verbrauchtes **6**) TON: 8854; TOF: 443 h⁻¹

2.10 Alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensationszyklen

250 mmol (30.0 g, 26.7 mL) HBCat (6) werden in Vorratskolben E vorgelegt und in die auf 110 °C beheizte Reaktionskammer A mit dem Katalysator Pt auf Al_2O_3 (35, 2.59 µmol, 101 mg, 0.0010 Mol%) getropft. Das Heizen der Reaktionskammer erfolgt mit einem Durchlauferhitzer mit Polyethylenglykol 400. Die Reaktionslösung wird anschließend in den Kolben B links geleitet, bis dieser voll ist. Anschließend wird der Fluss in Kolben B rechts umgeleitet und die Hähne, die B links mit B rechts und der Reaktionskammer A verbinden, geschlossen. Durch Anlegen eines Vakuums an B links wird das Boran 6 über die Schlauchverbindung C in die Kühlfalle D einkondensiert, während das entstandene 3 in **B** links zurückbleibt. Durch anschließendes Erwärmen der Kühlfalle unter Normaldruck wird HBCat (6) aufgetaut und im Vorratskolben E gesammelt, aus dem es wiederum in die Reaktionskammer A eingebracht werden kann. Die beiden Kolben B links und B rechts werden abwechselnd zum Auffangen der Reaktionslösung und zur Vakuumdestillation von 6 verwendet, so dass ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage möglich ist.



Abbildung 31. Schematische Zeichnung der Apparatur zur Synthese von B₂Cat₂ (3) durch alternierende Vakuumdestillations- und Rekondensationszyklen.

Nach dem Ende der Umsetzung wird überschüssiges Boran im Vorratskolben **E** zur Wiederverwendung gesammelt (161 mmol, 19.3 g, 17.2 mL). Die Hauptursache für den Verlust an HBCat (**6**) ist die große Fläche an Glaswänden in der Apparatur und die Teflonhähne, an denen sich ein Teil des Borans **6** sammelt.

Das in den Kolben **B** vorliegende B_2Cat_2 (**3**) kann wie in Abschnitt 2.5 beschrieben isoliert werden.

Ausbeute: 16.1 mmol (3.84 g, 36% bezogen auf verbrauchtes **6**) TON: 6227; TOF: 444 h^{-1} .

VI VERBINDUNGSÜBERSICHT



VI VERBINDUNGSÜBERSICHT





















VI VERBINDUNGSÜBERSICHT



Pd auf Kohle	Pt auf Ko	ohle Pt auf Al	₂ O ₃ Ti-Pulver
33	34	35	36
Zr-Pulver	Hf-Pulver	Rh auf Al_2O_3	$Pd auf Al_2O_3$

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. B 1925, 58B, 643-657.
- T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 3265-3266.
- [3] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 5293-5298.
- [4] P. L. Timms, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 74–78.
- [5] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 5299–5301.
- [6] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I.
 Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 6368–6371.
- [7] M. Zeldin, A. Rosen, J. Organomet. Chem. **1971**, 31, 319–328.
- [8] M. Zeldin, A. Rosen, J. Organomet. Chem. **1972**, 34, 259–268.
- [9] W. Haubold, K. Stanzl, J. Organomet. Chem. **1979**, 174, 141–147.
- [10] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, Angew. Chem. 1986, 98, 1121–1123; Angew. Chem. Int. Ed. 1986, 25, 1112–1114.
- [11] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch.* 1989, 44B, 1179–1186.
- [12] H. Nöth, W. Meister, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 509–514.
- [13] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 6242–6245.
- [14] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 6245–6248.
- [15] M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt, H. B. Silver, J. Chem. Soc.
 1962, 4648–4652.
- [16] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 225–230.
- [17] H. Nöth, Z. Naturforsch. **1984**, 39B, 1463–1466.
- [18] H. Nöth, H. Pommerening, Chem. Ber. **1986**, 119, 2261–2271.

- [19] D. Loderer, H. Nöth, H. Pommerening, W. Rattay, H. Schick, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1605–1611.
- [20] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen,
 G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5282–5288.
- [21] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. Guy Orpen, J. Starbuck, New J. Chem. 2000, 24, 115–117.
- [22] H. A. Ali, I. Goldberg, M. Srebnik, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 73–78.
- [23] T. B. Marder, Sci. Synth. **2004**, 6, 117–137.
- [24] R. A. Baber, J. P. H. Charmant, A. J. R. Cook, N. E. Farthing, M. F. Haddow, N. C. Norman, A. G. Orpen, C. A. Russell, J. M. Slattery, *Dalton Trans.* 2005, 3137–3139.
- [25] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, J. Am. Chem. Soc.
 1993, 115, 11018–11019.
- [26] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [27] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [28] T. Ishiyama, N. Miyaura, J. Organomet. Chem. 2000, 611, 392-402.
- [29] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem Commun* **2007**, 4717–4725.
- [30] A. J. Scott, N. J. Taylor, F. J. Lawlor, G. Lesley, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, C. R. Rice, E. G. Robins, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1997**, 201, 389–392.
- [31] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 390–391.
- [32] I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* 2010, 110, 890–931.
- [33] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 11357–11358.

- [34] T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaura, Angew. Chem.
 2002, 114, 3182-3184; Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3056-3058.
- [35] J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 5649–5651.
- [36] I. A. I. Mkhalid, D. N. Conventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J.
 A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, Angew. Chem. 2006, 118, 503-505; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 489-491.
- [37] T. Ishiyama, K. Ishida, J. Takagi, N. Miyaura, Chem. Lett. 2001, 1082–1083.
- [38] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [39] H. Chen, J. F. Hartwig, Angew. Chem. 1999, 111, 3597-3599;
 Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 3391-3393.
- [40] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, Science 2000, 287, 1995–1997.
- [41] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E.
 Webster, M. B. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2538–2552.
- [42] J. M. Murphy, J. D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 13684–13685.
- [43] C. S. Wei, C. A. Jimenez-Hoyos, M. F. Videa, J. F. Hartwig, M. B. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 3078–3091.
- [44] J. F. Hartwig, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1992–2002.
- [45] J. F. Hartwig, Acc. Chem. Res. 2012, DOI: 10.1021/ar200206a.
- [46] H. C. Brown, B. C. Rao, J. Am. Chem. Soc. **1956**, 78, 5694–5695.
- [47] H. C. Brown, B. C. Rao, J. Org. Chem. **1957**, 22, 1136–1137.
- [48] H. C. Brown, B. C. Rao, J. Org. Chem. **1957**, 22, 1137–1138.
- [49] H. C. Brown, *Hydroboration*, Wiley-Interscience, New York, **1962**.
- [50] H. C. Brown, Pure Appl. Chem. **1976**, 47, 49–60.
- [51] H. C. Brown, Angew. Chem. **1980**, *92*, 675–683.
- [52] R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955–3962.

- [53] T. B. Marder, J. D. Hewes, J. W. Kreimendahl, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5757–5759.
- [54] D. Männig, H. Nöth, Angew. Chem. 1985, 97, 854–855; Angew. Chem Int. Ed. 1985, 24, 878–879.
- [55] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [56] C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4695–4712.
- [57] C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 687–699.
- [58] A. M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, Adv. Synth. Catal. 2005, 347, 609-631.
- [59] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T.
 Baker, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9350–9359.
- [60] N. Miyaura, A. Suzuki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 866–867.
- [61] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437–3440.
- [62] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, Synth. Commun. 1981, 11, 513–519.
- [63] A. Suzuki, Acc. Chem. Res. **1982**, 15, 178–184.
- [64] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [65] A. Suzuki, J. Organomet. Chem. **1999**, 576, 147–168.
- [66] A. Suzuki, *Heterocycles* **2010**, *80*, 15–43.
- [67] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, Angew. Chem.
 2010, 122, 9231–9234; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9047–9050.
- [68] D. Astruc, Anal. Bioanal. Chem. **2011**, 399, 1811–1814.
- [69] A. Suzuki, Angew. Chem. 2011, 123, 2–18; Angew. Chem. Int Ed.
 2011, 50, 2–18.
- [70] H. Braunschweig, Angew. Chem. 1998, 110, 1882–1898; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 1786–1801.
- [71] H. Braunschweig, M. Colling, Coord. Chem. Rev. 2001, 223, 1-51.

- [72] S. Aldridge, D. L. Coombs, Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 535–559.
- [73] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, Angew. Chem. 2006, 118, 5380–5400; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5254–5274.
- [74] D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 29–122.
- [75] T. B. Marder, Organomet. Chem. 2008, 34, 46–57.
- [76] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [77] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [78] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9399–9400.
- [79] J. R. Knorr, J. S. Merola, Organometallics **1990**, *9*, 3008–3010.
- [80] J. F. Hartwig, S. Huber, J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 4908–4909.
- [81] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [82] W. H. Lam, S. Shimada, A. S. Batsanov, Z. Lin, T. B. Marder, J. A. Cowan, J. A. K. Howard, S. A. Mason, G. J. McIntyre, Organometallics 2003, 22, 4557–4568.
- [83] K. Kawamura, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8422-8423.
- [84] T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaura, J.
 F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14263-14278.
- [85] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [86] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289–5293.
- [87] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, Organometallics 2008, 27, 1178–1186.

- [88] P. Nguyen, C. Dai, N. J. Taylor, W. P. Power, T. B. Marder, N. L.
 Pickett, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4290–4291.
- [89] W. Clegg, C. Dai, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, N. L. Pickett, W. P. Power, A. J. Scott, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997, 839–846.
- [90] T. Ishiyama, M. Murata, T. A. Ahiko, N. Miyaura, Org. Synth.
 2000, 77, 176–185.
- [91] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, C. R. Rice, D. W. Norman, R. T. Baker, *Inorg. Synth.* 2004, 34, 1–5.
- [92] W. Clegg, T. R. F. Johann, T. B. Marder, N. C. Norman, A. Guy Orpen, T. M. Peakman, M. J. Quayle, C. R. Rice, A. J. Scott, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998, 1431–1438.
- [93] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, Organometallics 2003, 22, 365–369.
- [94] H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz, F. Pfab, Z. Anorg. Allg. Chem.
 1962, 318, 293–303.
- [95] R. Köster, H. Bellut, S. Hattori, Justus Liebigs Ann. Chem. 1968, 720, 1–22.
- [96] J. S. Merriam, K. Niedenzu, Inorg. Synth. **1977**, *17*, 164–167.
- [97] A. Lang, H. Nöth, M. Thomann-Albach, Chem. Ber. 1997, 130, 363–369.
- [98] W. G. Woods, P. L. Strong, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 4667-4671.
- [99] B. M. Rosen, C. Huang, V. Percec, Org. Lett. 2008, 10, 2597–2600.
- [100] N. Iwadate, M. Suginome, J. Organomet. Chem. 2009, 694, 1713–1717.
- [101] H. C. Brown, S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 5249-5255.
- [102] H. C. Brown, A. K. Mandal, S. U. Kulkarni, J. Org. Chem. 1977, 42, 1392–1398.

- [103] D. Männig, H. Nöth, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 1689–1692.
- [104] C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, J. Org. Chem. 1992, 57, 3482–3485.
- [105] T. Kikuchi, Y. Nobuta, J. Umeda, Y. Yamamoto, T. Ishiyama, N. Miyaura, Tetrahedron 2008, 64, 4967–4971.
- [106] J. V. B. Kanth, M. Periasamy, H. C. Brown, Org. Process Res. Dev.
 2000, 4, 550-553.
- [107] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 4648-4653.
- [108] S. Sakaki, T. Kikuno, Inorg. Chem. **1997**, 36, 226–229.
- [109] C. N. Iverson, M. R. Smith, III, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7696-7697.
- [110] J. F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239–1245.
- [111] B. H. Kim, H. G. Woo, Adv. Organomet. Chem. **2005**, 52, 143–174.
- [112] F. Gauvin, J. F. Harrod, H. G. Woo, Adv. Organomet. Chem. 1998, 42, 363–405.
- [113] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, Chem. Eur. J. 2006, 12, 8634–8648.
- [114] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6669–6678.
- [115] H. Dorn, J. M. Rodezno, B. Brunnhöfer, E. Rivard, J. A. Massey, I. Manners, *Macromolecules* 2003, 36, 291–297.
- [116] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Dalton Trans.* **2005**, 326–331.
- [117] T. J. Clark, I. Manners, J. Organomet. Chem. 2007, 692, 2849–2853.
- [118] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, Chem. Rev. 2010, 110, 4023–4078.

- [119] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, Chem. Commun. 2001, 962–963.
- [120] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, J. Am. Chem. Soc.
 2003, 125, 9424–9434.
- [121] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12048–12049.
- [122] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9582-9583.
- [123] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, Chem. Commun. 2007, 3297–3299.
- [124] A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, Angew. Chem. 2008, 120, 6308–6311; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 6212–6215.
- [125] M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 3831–3841.
- [126] L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, J. Am. Chem. Soc.
 2012, 134, DOI: 10.1021/ja2112965.
- [127] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 279–293.
- [128] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, Chem. Rev. 2010, 110, 4079-4124.
- [129] N. C. Smythe, J. C. Gordon, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 509–521.
- [130] I. Ojima, S. Inaba, T. Kogure, Y. Nagai, J. Organomet. Chem.
 1973, 55, C7-C8.
- [131] C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, J. Organomet. Chem. 1985, 279, C11-C13.
- [132] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 4059–4066.
- [133] C. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, J. F. Harrod, A. Malek, D. Rousseau, Organometallics 1989, 8, 1732–1736.
- [134] T. D. Tilley, Acc. Chem. Res. 1993, 26, 22–29.
- [135] J. Y. Corey, Adv. Silicon Chem. 1991, 1, 327-387.
- [136] J. Y. Corey, X. H. Zhu, T. C. Bedard, L. D. Lange, *Organometallics* 1991, 10, 924–930.
- [137] V. B. Pukhnarevich, M. G. Voronkov, L. I. Kopylova, Russ. Chem. Rev. 2000, 69, 137–151.
- [138] J. F. Harrod, Coord. Chem. Rev. 2000, 206–207, 493–531.
- [139] J. Y. Corey, Adv. Organomet. Chem. **2004**, *51*, 1–52.
- [140] K. A. Brown-Wensley, Organometallics **1987**, *6*, 1590–1591.
- [141] M. J. Park, S. J. Lee, M. K. Park, B. H. Han, Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 336–338.
- [142] E. E. Smith, G. D. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, Organometallics 2010, 29, 6527–6533.
- [143] M. Itazaki, K. Ueda, H. Nakazawa, Angew. Chem. 2009, 121, 3363–3366; Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3313–3316.
- [144] J. Y. Corey, X. H. Zhu, Organometallics **1992**, *11*, 672–683.
- [145] H. G. Woo, S. Y. Kim, M. K. Han, E. J. Cho, I. N. Jung, Organometallics 1995, 14, 2415–2421.
- [146] H. G. Woo, S. Y. Kim, E. J. Cho, I. N. Jung, Bull. Korean Chem. Soc. 1995, 16, 138–143.
- [147] H. G. Woo, S. J. Song, Bull. Korean Chem. Soc. 1996, 17, 1040–1044.
- [148] H. G. Woo, B. H. Kim, M. S. Cho, S. J. Song, M. K. Han, S. Y. Kim, A. Y. Sung, J. H. Kim, J. S. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 935–938.
- [149] H. G. Woo, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3757-3758.
- [150] H. G. Woo, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8043-8044.
- [151] H. G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7047–7055.
- [152] E. E. Smith, G. D. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, Organometallics 2010, 29, 6527–6533.
- [153] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9931–9940.

- [154] V. Lu, T. D. Tilley, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5763–5764.
- [155] S. M. Maddock, M. G. Finn, Angew. Chem. 2001, 113, 2196–2199; Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2138–2141.
- [156] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A. M. Lebuis, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 5307–5313.
- [157] S. Greenberg, D. W. Stephan, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1482–1489.
- [158] R. Waterman, Curr. Org. Chem. 2008, 12, 1322–1339.
- [159] R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, Chem. Commun. 2009, 4929–4937.
- [160] V. Naseri, R. J. Less, R. E. Mulvey, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* 2010, 46, 5000-5002.
- [161] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 182.
- [162] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 7793–7800.
- [163] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7446-7450.
- [164] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 4530–4534.
- [165] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, Angew. Chem.
 2009, 121, 5646-5649; Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5538-5541.
- [166] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 5201–5210.
- [167] K. S. Cook, C. D. Incarvito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, J. F. Hartwig, Angew. Chem. 2004, 116, 5590–5593; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5474–5477.
- [168] M. V. Campian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder,
 A. C. Whitwood, *Organometallics* 2006, 25, 5093-5104.

- [169] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, Angew. Chem. 2001, 113, 2226–2229; Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2168–2171.
- [170] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* 2004, 1556–1562.
- [171] R. B. Coapes, F. E. S. Souza, M. A. Fox, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, D. S. Yufit, M. A. Leech, J. A. K. Howard, A. J. Scott, W. Clegg, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1201–1209.
- [172] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.
- [173] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, Inorg. Chem. 1998, 37, 2422–2431.
- [174] A. L. Bandini, G. Banditelli, M. Manassero, A. Albinati, D. Colognesi, J. Eckert, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3958–3967.
- [175] J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, X. He, O. Eisenstein, R. Bosque, F. Maseras, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10936–10937.
- [176] C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, Angew. Chem. 1997, 109, 1536–1538; Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 1510–1512.
- [177] C. N. Muhoro, X. He, J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5033-5046.
- [178] In Zusammenarbeit mit C. Claes, Bachelorarbeit, Universität Würzburg 2010.
- [179] H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, Angew. Chem. 2008, 120, 4822–4825; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 4744–4747.
- [180] S. Hawkeswood, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2005**, 2182–2187.
- [181] R. L. Grob, E. F. Barry, Modern Practice of Gas Chromatography Wiley-Interscience, Hoboken, 2004, S. 445–452.
- [182] M. Hackett, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 1449–1462.

- [183] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, T. Lumini, F. Marchetti, V. Adovasio, M. Nardelli, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 133–140.
- [184] I. M. Angulo, E. Bouwman, R. van Gorkum, S. M. Lok, M. Lutz, A.
 L. Spek, J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 202, 97–106.
- [185] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 439–446.

"NACH DEM SPIEL IST VOR DEM SPIEL."

Sepp Herberger