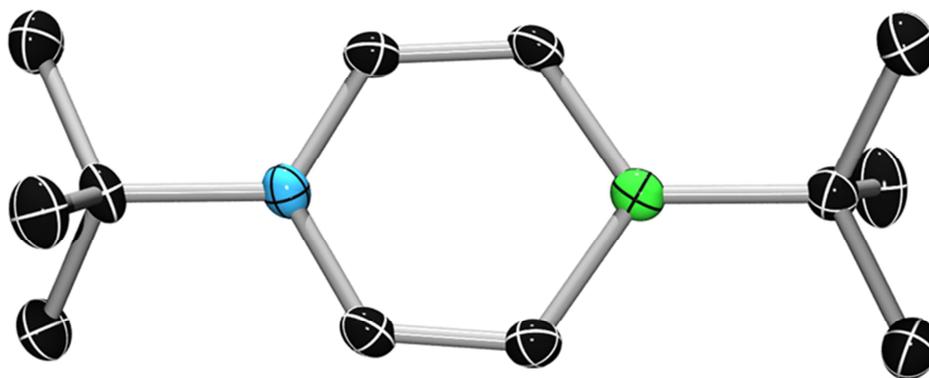


# Darstellung und Reaktivität von ungesättigten Borverbindungen

—

## Borirene, 1,4-Azaborinine und Bor-haltige Komplexe des Rhodiums



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Bernd Pfaffinger

Würzburg 2013



# **Darstellung und Reaktivität von ungesättigten Borverbindungen**

—

## **Borirene, 1,4-Azaborinine und Bor-haltige Komplexe des Rhodiums**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Bernd Pfaffinger

aus Kempten im Allgäu

Würzburg 2013



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: .....
3. Prüfer: .....

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorkurkunde ausgehändigt am: .....



---

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum Juli 2009 bis August 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

*Electronic and Structural Effects of Stepwise Borylation and Quaternization on Borirene Aromaticity*

H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Gosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas

*J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (5), 1903–1911.

*Metal-mediated Synthesis of 1,4-Di-tert-butyl-1,4-azaborine*

H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf

*Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177–10180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037.

*Unsupported Boron-Carbon  $\sigma$ -Coordination to Platinum - An Isolable Snapshot of  $\sigma$ -Bond Activation*

H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas

*Nat. Commun.* **2012**, *3*. DOI: 10.1038/NCOMMS1884.

---

---

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Braunschweig, unter dessen hilfreicher Anleitung und mit dessen freundlicher Unterstützung diese Arbeit entstand.

Außerdem danke ich

für die Röntgenstrukturanalysen: Dr. P. Brenner, A. Damme, F. Hupp, T. Kramer und Dr. K. Radacki

für die überlassenen Chemikalien: J. Bauer, P. Bissinger, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, S. Stellwag-Konertz

für die DT-Analysen: K. Hammond

für die experimentelle Mitarbeit: C. Brown

für die CV-Messungen: Dr. I. Krummenacher

für die DFT-Rechnungen: Dr. J.-O. Halla und Dr. A. Vargas

für die GC-MS-Messungen: K. Hammond und Dr. J. Wolf

für die Anfertigung besonderer Glasgeräte: B. Fertig

für die Elementar-Analysen: L. Michels und S. Timmroth

für die NMR-Messungen: Dr. R. Bertermann und M.-L. Schäfer

für das Korrekturlesen: Dr. P. Brenner, Dr. R. Dewhurst, Dr. C. Kollann und meinen Eltern

für inspirierende Diskussionen: Dr. P. Brenner, B. Macha, J. Mies, Dr. C. Kollann, Dr. J. Wolf

für das angenehme Arbeitsklima allen Mitgliedern des Arbeitskreises.

---

## Abkürzungen

9-BBN	=	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Ac	=	Acetyl
Ar	=	Aryl
bd	=	breites Dublett
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie
bm	=	breites Multiplett
Pf	=	Pentafluorophenyl
bs	=	breites Singulett
Bu	=	Butyl
COE	=	Cycloocten
COT	=	Cyclooctatetraen
Cp	=	Cyclopentadienyl
Cy	=	Cyclohexyl
d	=	Dublett
DBA	=	Dibenzylidenaceton
DBU	=	Diazabicycloundecen
dd	=	Dublett von Dubletts
DDQ	=	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	=	4-(Dimethylamino)-pyridin
dmep	=	1,3-Bis-di(methyl)ethylphosphan
dt	=	Dublett von Triplets
DTA	=	Differential-Thermo-Analyse
dvt	=	Dublett von virtuellen Triplets
EP	=	Elektronenpaar
Et	=	Ethyl
Fp*	=	$\eta^5$ -(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) Dicarbonyl
HOMO	=	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	=	Hochvakuum
IDip	=	1,3-Bis{2,6-di(isopropyl)phenyl}imidazol-2-yliden
IPr	=	1,3-Di(isopropyl)imidazol-2-yliden
IMe	=	1,3-Di(methyl)imidazol-2-yliden

---

IMes	=	1,3-Di(mesityl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	=	<i>iso</i> -Propyl
IR	=	Infrarot
LDA	=	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	=	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	=	Multipllett
Mes	=	Mesityl
MLCT	=	Metall zu Ligand Ladungstransfer
NBO	=	Natural bonding indices
NHC	=	N-Heterocyclisches-Carben
NICS	=	nuclear independent chemical shift
NMR	=	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	=	<i>ortho</i>
OLED	=	Organische Leuchtdiode
<i>p</i>	=	<i>para</i>
Ph	=	Phenyl
Py	=	Pyridin
q	=	Quartett
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
TBAF	=	<i>tetra</i> -Butylamoniumfluorid
TBS	=	<i>tetra</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
Tf	=	Triflat
THF	=	Tertahydrofuran
Tip	=	1,3,5-Tri(isopropyl)phenyl
UV	=	Ultraviolett
vin	=	vinylisch
Vis	=	sichtbar
vt	=	virtuelles Triplett
WBI	=	Wiberg bond indices
$\epsilon$	=	Extinktionskoeffizient

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Borirene</b>	<b>18</b>
2.1	Darstellung und Eigenschaften der Alkinvorstufen	22
2.1.1	Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(dimethylamino)boryl-2-trimethylsilyl-acetylen	22
2.1.2	Darstellung und Eigenschaften von Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen	23
2.1.3	Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Bis(Dicyclohexylphosphino)-acetylen	24
2.2	Darstellung und Eigenschaften von Borirenen	25
2.2.1	Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-diphenyl-boriren	25
2.2.2	Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren	27
2.2.3	Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethylamino-boryl)-boriren	30
2.2.4	Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren	33
2.2.5	Umsetzung von Borylen-Komplexen mit Phosphanyl-funktionalisierten Alkinen	34
2.2.6	Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren	37
2.3	Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen	40
2.3.1	Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen gegenüber von Lewis-Basen	43
2.3.2	Umsetzung der Basen-Addukte 16, 17, 18, 19, und 22 mit $\text{BPf}_3$	59
2.3.3	Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Wasser	59
2.3.4	Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen	61
2.4	Analyse der experimentellen und quantenchemischen Daten	78
2.4.1	Borirene	78
2.4.2	Quarternisierte Borirene	82
2.4.3	Quantenchemische Rechnungen	85

<b>3</b>	<b>1,4-Azaborinine .....</b>	<b>90</b>
3.1	Darstellung und Eigenschaften von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-Azaborinin.....	92
3.2	Untersuchungen zur Reaktivität von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-Azaborinin .....	97
3.2.1	Umsetzung von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-azaborinin mit Säuren und Basen .....	98
3.2.2	Darstellung und Eigenschaften von $[\kappa^6\text{-}1,4\text{-}\{\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{tBu})\text{-C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .....	98
3.3	Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion.....	105
3.3.1	Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ mit $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$ .....	105
3.3.2	Umsetzung von $[\text{Rh-}\eta^2\text{-}(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$ .....	106
3.3.3	Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$ .....	108
3.3.4	Umsetzung von $[\kappa^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Acetylen.....	109
3.3.5	Darstellung und Eigenschaften von $[\kappa^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{-RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .....	109
3.3.6	Umsetzung von $[\kappa^4\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Alkinen, Darstellung von 1,4- <i>tert</i> -Butyl-3,4-diphenyl-1,2-azaborinin.....	113
3.3.7	Postulierter Mechanismus.....	114
<b>4</b>	<b>Bor-haltige Komplexe des Rhodiums .....</b>	<b>115</b>
4.1	Darstellung und Eigenschaften von Dimesitylborylacetylen.....	119
4.2	Reaktivität von Dimesitylborylacetylen.....	121
4.2.1	Umsetzung mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ .....	121
4.2.2	Umsetzung mit $\text{IMe}$ , Darstellung und Eigenschaften des $\text{IMe}$ -Adduktes von Dimesitylborylacetylen .....	121
4.2.3	Umsetzung mit $\text{IDip}$ , Darstellung und Eigenschaften des 1-Boraindans .....	124
4.3	Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .....	131
4.4	Mechanismus der Bildung von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ , Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .....	134
4.5	Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .....	137
4.5.1	Versuche zum Austausch der Dimesitylboryl-Gruppe von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	137
4.5.2	Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Übergangsmetall-Komplexen .....	139
4.5.3	Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{IMe}$ , Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{IMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ .....	140

4.5.4	Umsetzungen von $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2)(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ mit Py, Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ .....	149
4.5.5	Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ mit LDA in Py, Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ .....	150
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>153</b>
	Summary .....	161
<b>6</b>	<b>Experimentaltteil .....</b>	<b>169</b>
6.1	Allgemeines .....	169
6.1.1	Arbeitstechniken.....	169
6.1.2	Analytik.....	169
6.1.3	Ausgangsverbindungen .....	170
6.2	Darstellung und Charakterisierung.....	172
6.2.1	1-Trimethylsilyl-2-bis(dimethylamino)boryl-acetylen (8) .....	172
6.2.2	Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen (9).....	173
6.2.3	Bis(dicyclohexylphosphanyl)-acetylen (10).....	174
6.2.4	1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-diphenyl-boriren (7) .....	175
6.2.5	1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren (11) .....	176
6.2.6	1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethylamino)boryl}-boriren (12) .....	177
6.2.7	1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren (13) .....	178
6.2.8	1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (15).....	179
6.2.9	IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren (16) .....	180
6.2.10	IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethyl-amino)boryl}-boriren (17) .	181
6.2.11	IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis{bis(dimethyl-amino)boryl}-3-trimethylsilyl-boriren (18).....	182
6.2.12	IMe-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (19) .....	183
6.2.13	IMes-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (20).....	184
6.2.14	Pyridin-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (21) .....	185
6.2.15	DMAP-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (22) .....	186
6.2.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 16, 17, 18, 19 und 22 mit $\text{BPf}_3$ .....	187
6.2.17	(Z)-Hydroxy(mesityl)(1-mesityl-2-phenylvinyl)boran (23).....	188
6.2.18	cis- $[\kappa^2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Mes})\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (27) .....	189
6.2.19	Umsetzung von 27 mit Tolan .....	190
6.2.20	1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-azaborinin (30).....	191

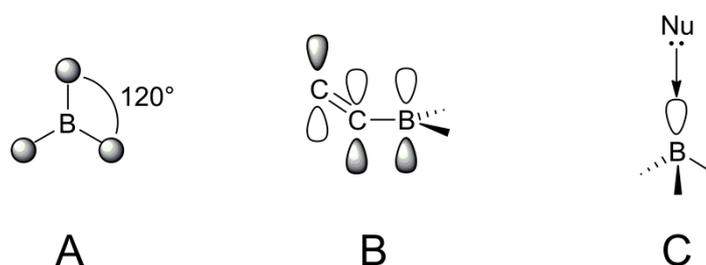
6.2.21	$[\text{K}^6\text{-}1,4\text{-}\{\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{B}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{tBu})\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (34)	192
6.2.22	$[\text{K}^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}/\text{Pr}_3)]$ (38)	193
6.2.23	$[\text{K}^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}/\text{Pr}_3)]$ (41)	194
6.2.24	Dimesitylborylacetylen (43)	195
6.2.25	IMe-Addukt von Dimesitylborylacetylen (44)	196
6.2.26	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-((1-mesityl-5,7-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[b]borol-2-yl)methylene)-2,3-dihydro-1H-imidazol (45)	197
6.2.27	$[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ (46)	199
6.2.28	$[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ (47)	200
6.2.29	$[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{IMe})(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ (48)	201
6.2.30	$[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ (49)	202
6.2.31	$[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)\text{Py}(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ (50)	203
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>204</b>
<b>7 Anhang</b>		<b>218</b>
Anhang zur UV/Vis-Spektroskopie		218
Anhang zur Kristallstrukturanalyse		223
Nummerierte Verbindungen		230
Abbildungsverzeichnis		232
Verzeichnis der Reaktionsschemata		236
Tabellenverzeichnis		241



# 1 Einleitung

## Eigenschaften von Bor-haltigen $\pi$ -konjugierten Systemen

Dreifach substituierte Bor-Atome (Abbildung 1 **A**) haben i. A. eine trigonal-planare Molekülstruktur. Das leere  $p_z$ -Orbital eines solchen Bor-Zentrums kann mit angrenzenden organischen  $\pi$ -Systemen (z. B. Aryl-, Vinyl- oder Alkynyl-Gruppen) oder Heteroatomen (z. B. Sauerstoff oder Stickstoff) überlappen. Diese Überlappung z. B. mit dem  $\pi^*$ -Orbital eines benachbarten organischen Rests führt zur Ausdehnung des  $\pi$ -Systems (Abbildung 1 **B**).



**Abbildung 1:** Grundlegende Eigenschaften von Bor. A: trigonale-planare Geometrie; B:  $p$ - $\pi^*$ -Konjugation; C: Lewis-Acidität.

Derartige Verbindungen haben interessante elektronische und photophysikalische Eigenschaften wie z. B. starke Photolumineszenz, Elektrolumineszenz, nichtlineare optische Eigenschaften und Halbleiter-Eigenschaften vom  $n$ -Typ.<sup>[1]</sup> Ein dreifach koordiniertes Bor-Zentrum kann mit Lewis-Basen über das  $p_z$ -Orbital quarternisiert werden (Abbildung 1 **C**). Diese Eigenschaft wird bereits in Sensor-Molekülen für Anionen und neutrale Nucleophile wie z. B. toxische Amine und Saccharide genutzt.<sup>[1-2]</sup>

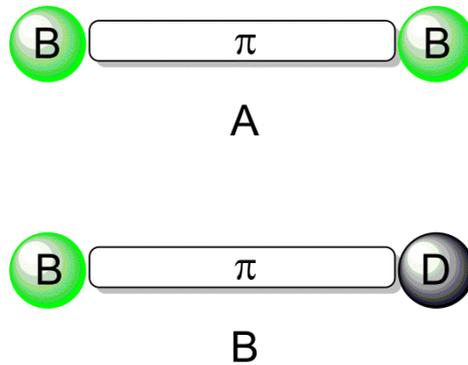
Dreifach koordinierte Bor-Atome sind isoelektronisch und isostrukturell zu Carbo-Kationen und damit geeignet, Elektronenmangel zu induzieren.<sup>[3]</sup> Die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von Boryl-Gruppen wird nur noch von der der Nitro-Gruppe übertroffen.<sup>[4]</sup> Im Gegensatz zur Nitro-Gruppe üben Boryl-Gruppen jedoch keinen  $-I$ -Effekt aus, sondern wirken als starke  $\sigma$ -Donoren. Die elektronenarme Natur der Boryl-Gruppen hat den Nachteil, dass sie zu Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit führt. Diese unerwünschte Reaktivität kann durch sterische Abschirmung unterbunden werden.<sup>[5]</sup>

# Einleitung

---

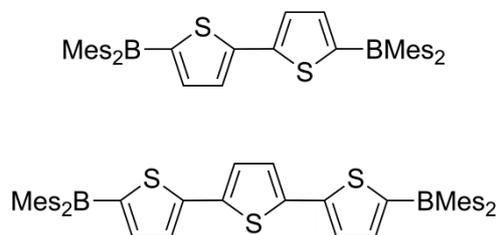
## Möglichkeiten des Einbaus von Boryl-Funktionalitäten in $\pi$ -konjugierte Systeme

Der Einbau einer Boryl-Funktionalität in  $\pi$ -konjugierte Oligomere kann sowohl an den Enden wie auch in der Hauptkette erfolgen.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 2:** Einbau der Bor-Funktionalität an den Enden eines  $\pi$ -konjugierten Systems.

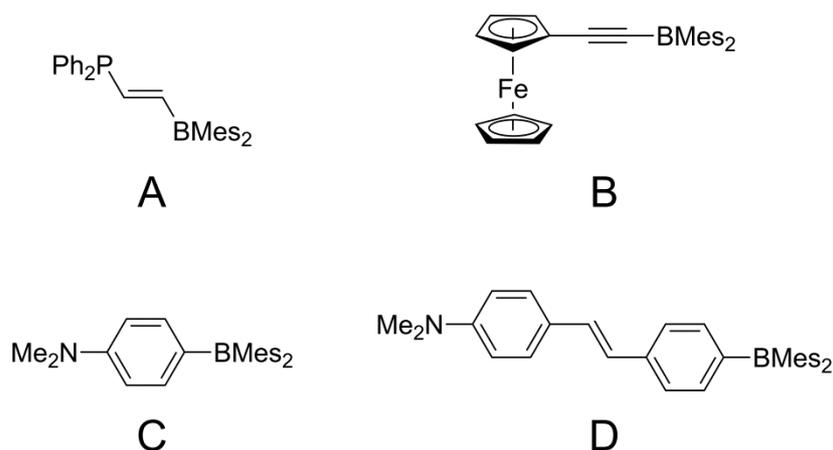
Wird der Boryl-Substituent endständig in ein Molekül eingebaut, können beide Enden einen Boryl-Substituenten tragen (Abbildung 2 **A**).



**Abbildung 3:** Oligothiophene mit Boryl-Substituenten an den Enden.

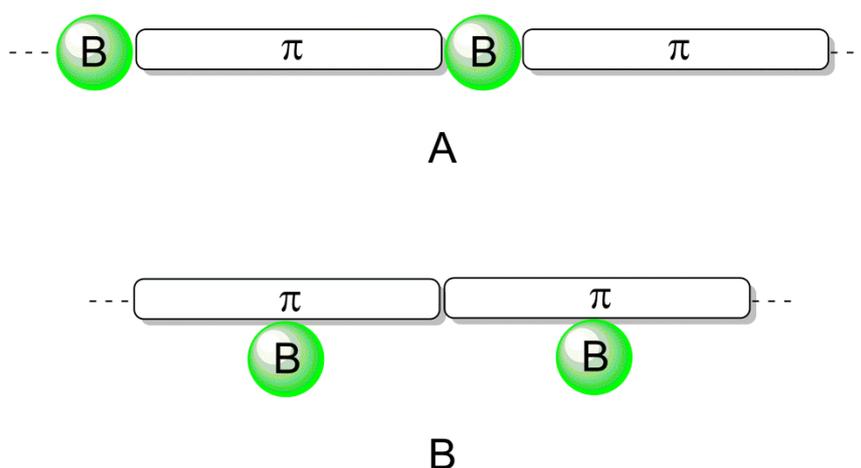
Dieses Strukturmotiv (Abbildung 2 **A**) ist in Oligothiophenen der Form  $(\text{Mes})_2\text{B}(\text{S})_n\text{B}(\text{Mes})_2$  (S = Thiophen;  $n = 2$  (BMB-2T),  $n = 3$  (BMB-2T)) (Abbildung 3) verwirklicht. Sie bilden stabile amorphe Gläser mit hohen Glasübergangspunkten und lassen sich reversibel reduzieren.<sup>[7]</sup> Des Weiteren wurden diese Verbindungen aufgrund ihrer Elektrolumineszenz in OLEDs eingebaut.<sup>[8-9]</sup>

Ist ein Ende mit einem Boryl-Substituenten, das andere aber mit einem Donor-Substituenten funktionalisiert, so erhält man ein push/pull-System (Abbildung 2 **B**).



**Abbildung 4:** Beispiele für Donor-Akzeptor-Systeme mit  $\text{BMes}_2$ -Substituenten.

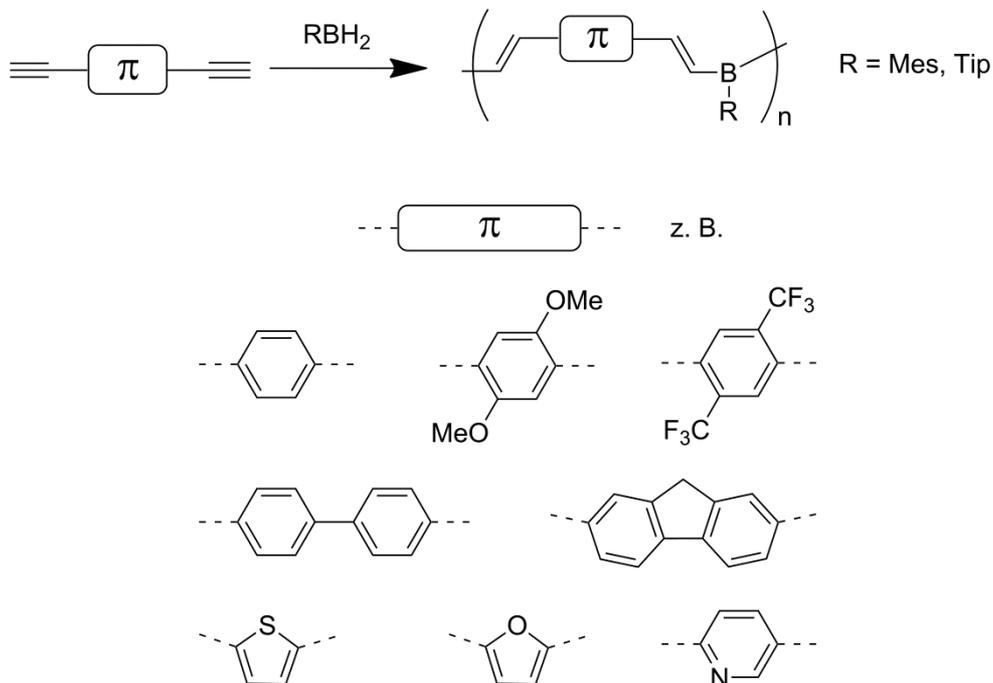
Derartige Donor-Akzeptor-Systeme (Abbildung 2 **B**) mit  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Substituenten als Akzeptor (Abbildung 4) wurden von Marder *et al.* vor allem im Hinblick auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften intensiv untersucht.<sup>[10-13]</sup> Als Donor wurden unter anderem  $\text{MeO}$ -,  $\text{MeS}$ -,  $\text{H}_2\text{N}$ -,  $\text{Me}_2\text{N}$ - (**C**, **D**),  $\text{Ph}_2\text{P}$ - (**A**) und Ferrocenyl-Substituenten (**B**) verwendet. Als Brücken wurden Alken- (**A**), Alkin- (**B**), Aryl- (**C**) oder gemischte (**D**)  $\pi$ -Systeme verwendet. In diesen Systemen nimmt die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit mit der Donor-Stärke und der Kettenlänge zu.<sup>[11]</sup> Wird ein Metall-Zentrum als Donor und ein  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Substituent als Akzeptor eingebaut, ist eine Steigerung der Metall-zu-Ligand-Ladungsübertragung (MLCT) und Phosphoreszenz zu beobachten.<sup>[14]</sup> Derartige  $\text{Hg(II)}$ -,  $\text{Ir(III)}$ -,  $\text{Re(I)}$ -,  $\text{Ru(II)}$ - und  $\text{Pt(II)}$ -Komplexe werden zur Anionen-Erkennung und in OLEDs verwendet.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 5:** Einbau von Bor-Funktionalitäten direkt in die Hauptkette (**A**) oder in lateraler Position (**B**).

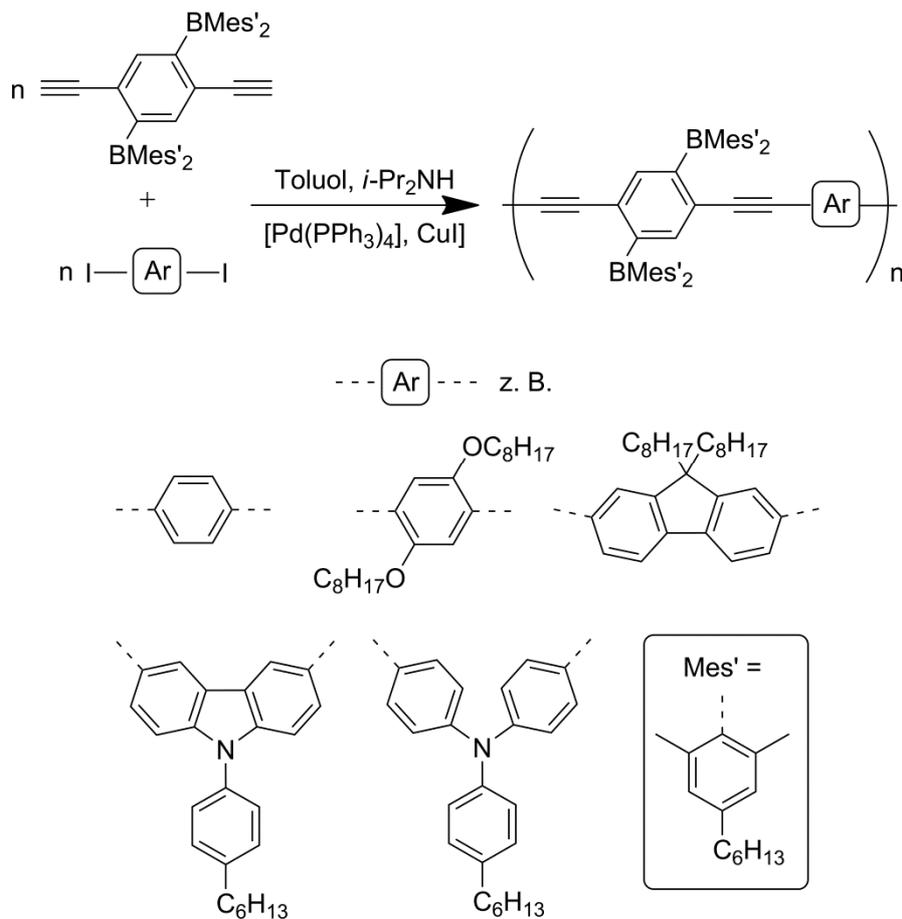
# Einleitung

Die Boryl-Funktionalität kann direkt in die Hauptkette (Abbildung 5 **A**) oder in lateraler Position (Abbildung 5 **B**) zum  $\pi$ -konjugierten Oligomer eingebaut werden. Diese beiden Struktur motive sind vor allem in Bor-haltigen Polymeren zu finden.



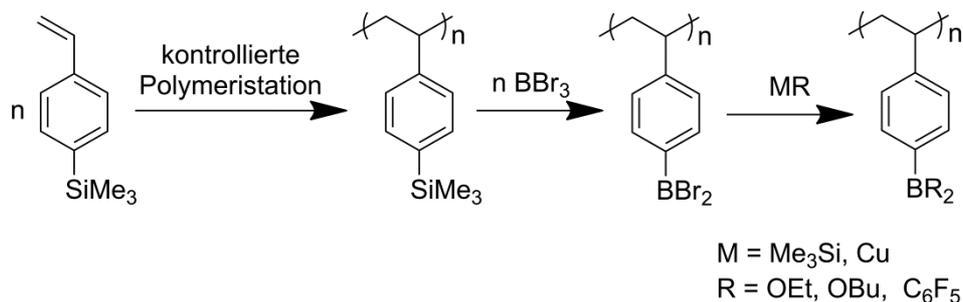
**Schema 1:** Darstellung eines Polymers mit Boryl-Funktionalität in der Hauptkette.

Der direkte Einbau der Boryl-Funktionalität in die Hauptkette (Abbildung 5 **A**) kann durch Hydroborierungs-Polymerisation verwirklicht werden (Schema 1).<sup>[15]</sup> Ist das Bor-Atom mit einem Tip-Substituenten anstelle eines Mes-Substituenten funktionalisiert, wird eine sehr hohe Stabilität des Polymers erreicht.<sup>[16]</sup> Als Brücken werden z. B. funktionalisierte und un-funktionalisierte Phenyl-Gruppen oder Heterocyclen wie Thiophen verwendet.<sup>[15, 17-18]</sup> Die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen dieser Verbindungen werden alle bei etwa  $\delta = 31$  detektiert und sind im Vergleich zum monomeren Analogon  $(\text{PhHC}=\text{CH})_2\text{BTip}$ <sup>[16]</sup> ( $\delta = 64.5$ ) hochfeld verschoben. Dies lässt auf eine effektive  $\pi^*\text{p}_z$ -Wechselwirkung und einen gewissen Grad an Konjugation entlang der Hauptkette schließen.<sup>[1]</sup> Die Verbindungen sind lumineszent<sup>[16]</sup> und weisen Absorptionsbanden im Bereich von 317-450 nm auf, die im Vergleich zu molekularen Bis(arylethenyl)mesitylboranen deutlich rot verschoben<sup>[1]</sup> sind.



**Schema 2:** Darstellung lateral Boryl-funktionalisierter Polymere mit bereits vor der Polymerisation erfolgter Borylierung.

Der Einbau von Boryl-Gruppen in  $\pi$ -konjugierte Systeme in lateraler Position kann vor (Schema 2)<sup>[19]</sup> oder nach der Polymerisation (Schema 3)<sup>[20]</sup> erfolgen.



**Schema 3:** Darstellung lateral Boryl-funktionalisierter Polymere mit Einführung der Boryl-Substituenten nach der Polymerisation.

Der Vorteil einer lateralen Boryl-Funktionalisierung liegt zum einen vor allem im Erhalt der vollständigen Konjugation des  $\pi$ -Rückgrates.<sup>[1]</sup> Der Boryl-Substituent ist jedoch trotzdem in Konjugation mit dem  $\pi$ -Rückgrat und beeinflusst dessen elektronische Struktur. Ein weiterer

# Einleitung

---

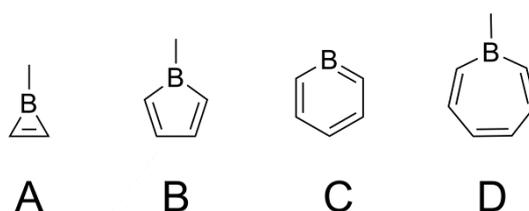
Vorteil besteht darin, dass nur eine Valenz des Bor-Atoms für die Verknüpfung mit dem Polymer benötigt wird und über die beiden anderen Valenzen Modifikationen des Polymers möglich sind.<sup>[1]</sup>

## Ungesättigte Bor-Heterocyclen

Ungesättigte Bor-Heterocyclen sind eine weitere Klasse Bor-Verbindungen in denen das  $p_z$ -Orbital mit einem  $\pi$ -System in Konjugation steht. Die Hauptvertreter dieser Klasse sind die Bor-Kohlenstoff- und Bor-Stickstoff-Kohlenstoff-Heterocyclen (hier als Bor-Stickstoff – Heterocyclen bezeichnet).

## Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen

Als Repräsentanten der Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen (Abbildung 6) haben das dreigliedrige Boriren (**A**), das fünfgliedrige Borol (**B**), das sechsgliedrige Borabenzol (**C**) und das siebengliedrige Borepin (**D**) die größte Bedeutung.

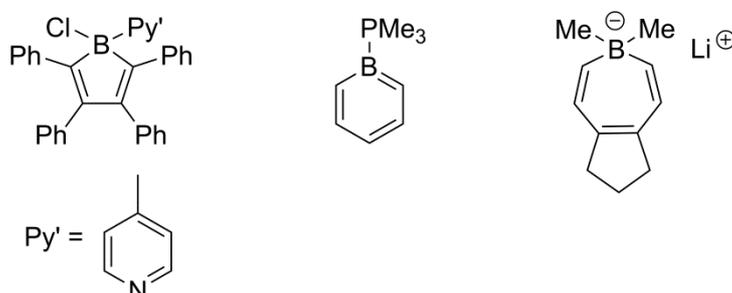


**Abbildung 6:** Unsubstituierte Grundkörper wichtiger Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen.

Die Hückel-Regel besagt, dass cyclisch konjugierte, planare Kohlenwasserstoffe mit  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen im Vergleich zu ihren offenkettigen Analoga energetisch stabilisiert sind. Verbindungen, die diese Voraussetzungen erfüllen, werden als aromatisch bezeichnet. Cyclisch konjugierte und planare Verbindungen, die lediglich  $4n$   $\pi$ -Elektronen besitzen, werden als antiaromatisch bezeichnet.<sup>[21]</sup> Folglich werden das Boriren (**A**), das Borabenzol (**C**) und das Borepin (**D**) als aromatisch und das Borol (**B**) als antiaromatisch eingestuft.

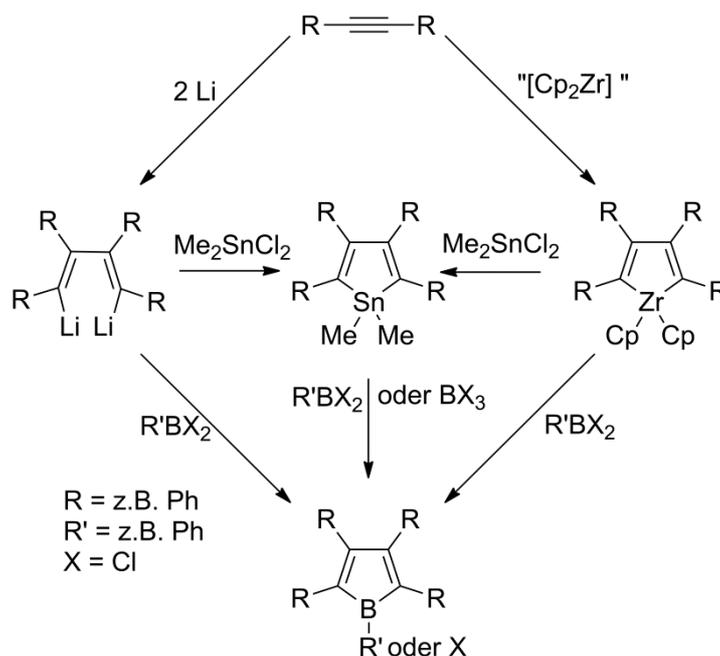
Der strukturelle Beweis für die Antiaromatizität des Borols wurde erst kürzlich erbracht.<sup>[22]</sup> Von den oben genannten Aromaten kann das Borabenzol (**C**) nicht in freier Form isoliert werden, sondern ist nur als Addukt<sup>[23]</sup> oder als Borata-Benzol<sup>[24-25]</sup> zugänglich.

Wie bei nicht-cyclischen ungesättigten Bor-Verbindungen werden die Eigenschaften und die Reaktivität von Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen durch die Verfügbarkeit des leeren p-Orbitals am Bor bestimmt. Im Gegensatz zu nicht-cyclischen Verbindungen, haben die Ring-Verbindungen eine geringere Isomerisierungsneigung.



**Abbildung 7:** Quarternisierung eines Borols mit einer neutralen Lewis-Base (links) und eines Borepins mit einer anionischen Lewis-Base (rechts). Das  $\text{PMe}_3$ -Addukt des Borabenzols (mittig).

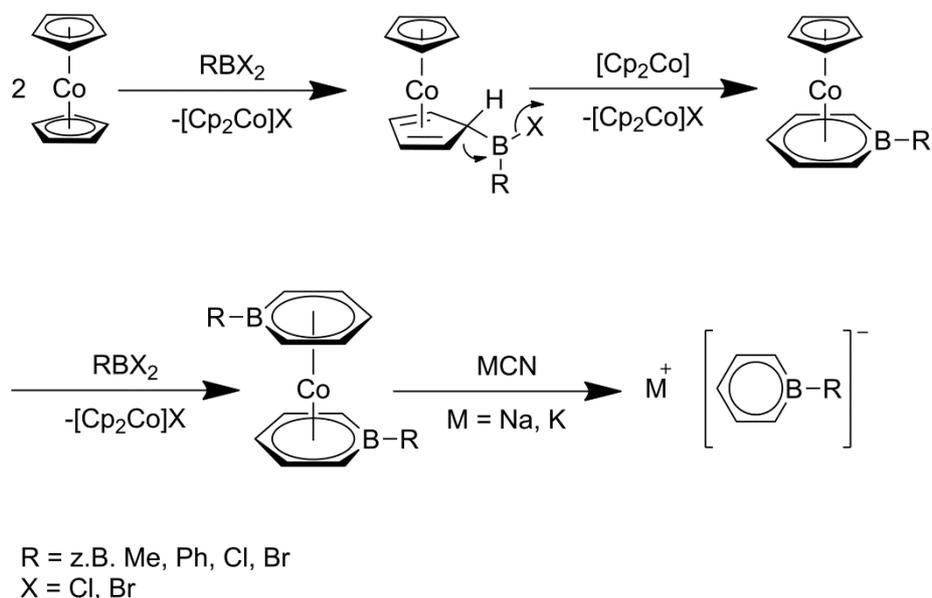
Trotz des Einbaus in ein Ringsystem und der  $\pi_p$ -Wechselwirkung sind Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen Lewis-Säuren und können ein zusätzliches Elektronen-Paar von neutralen oder anionischen Lewis-Basen aufnehmen. Dabei wird die Koordinationszahl am Bor-Atom auf vier erhöht. Dies wurde sowohl für das antiaromatische Borol<sup>[26]</sup> wie auch für die Aromaten Borabenzol<sup>[24, 27]</sup> und Borepin<sup>[28]</sup> gezeigt (Abbildung 7).



**Schema 4:** Synthese von Borolen durch Salzeleminierung einer difunktionellen Organometall-Verbindung mit Halogenboranen.

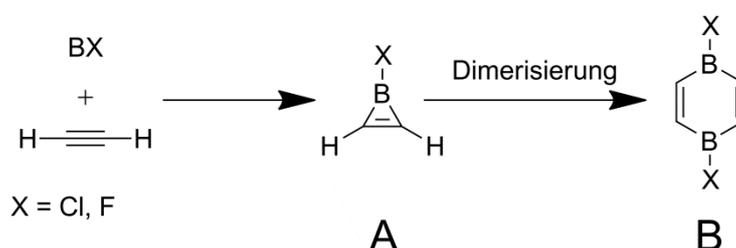
## Einleitung

Die oben genannten Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung einer difunktionellen Organometallverbindung mit Halogenboranen vom Typ  $X/RBX_2$  wie am Beispiel von Borol<sup>[29]</sup> in Schema 4 gezeigt wird. Auch Borepine<sup>[28, 30-32]</sup> und Borabenzole<sup>[33-34]</sup> werden auf diesem Weg dargestellt.



**Schema 5:** Darstellung von Borata-Benzol durch Bor-Insertion in einen  $\eta^6$ -Ring und anschließende Abspaltung des Bor-Rings.

Eine weitere Möglichkeit, die bei Boratabenzolen Anwendung findet, ist die Bor-Insertion in den  $\eta^6$ -Ring einer Organometallverbindung<sup>[35-37]</sup> mit anschließender Abspaltung des neuen Bor-Heterocyclus<sup>[25]</sup> (Schema 5).

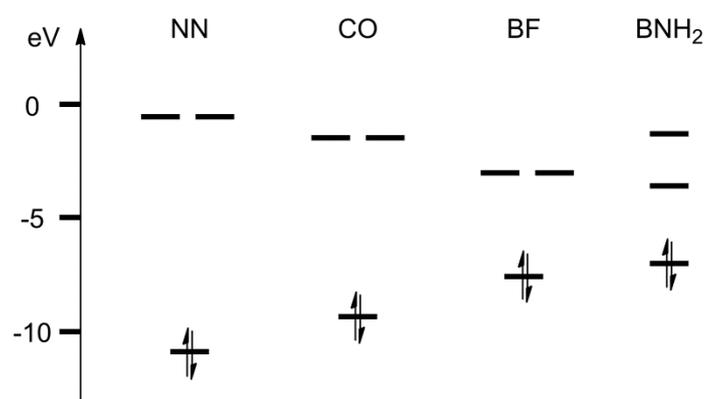


**Schema 6:** Darstellung eines intermediären Borirens (**A**) und seines Dimerisierungsproduktes (**B**).

Ferner können gasförmige Borylene (BCl, BF) bei hohen Temperaturen (2000 °C) erzeugt<sup>[38]</sup> und mit ungesättigten organischen Verbindungen abfangen werden<sup>[39]</sup> (Schema 6). Hierbei

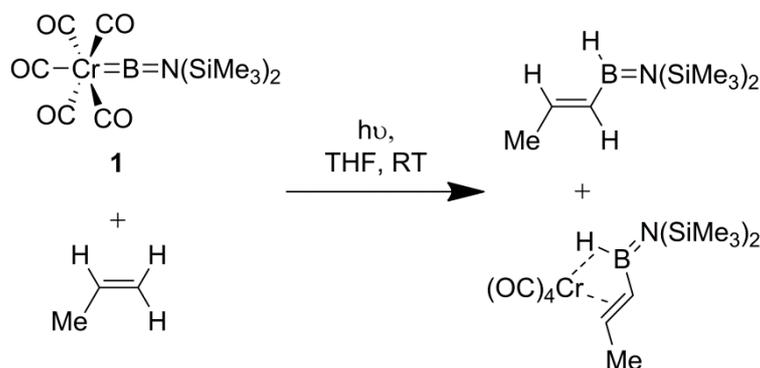
wird intermediär ein Boriren (**A**) gebildet werden, das unmittelbar zum 1,4-Dihalo-diborinin (**B**) dimerisiert.

Borylene sind unter Standardbedingungen nicht zugänglich, können aber in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen als Borylen-Komplexe stabilisiert werden.<sup>[40-44]</sup> Borylen-Liganden sind isoelektronisch zu CO und N<sub>2</sub>. Ihnen werden aber bessere  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften zugeschrieben, wie sich aus der Betrachtung der Grenzorbitalenergien ergibt (Abbildung 8).<sup>[45]</sup>



**Abbildung 8:** Relative Lage der HOMOs und LUMOs von N<sub>2</sub>, CO, BF und BNH<sub>2</sub>.

Auf Basis dieser Daten wird für die Metall-Bor-Bindung in Borylen-Komplexen eine größere thermodynamische Stabilität als für die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Carbonyl-Komplexen angenommen.<sup>[46]</sup> Trotzdem sind Borylen-Komplexe der Gruppe 6 in der Lage, die Borylen-Funktionalität intermetallisch zu übertragen.<sup>[47-51]</sup> Dieser Borylenttransfer verläuft anscheinend über einen assoziativen Mechanismus, der eine heterobimetallisches Intermediat einschließt.<sup>[52]</sup>



**Schema 7:** Borylen-Transfer auf ein Olefin.

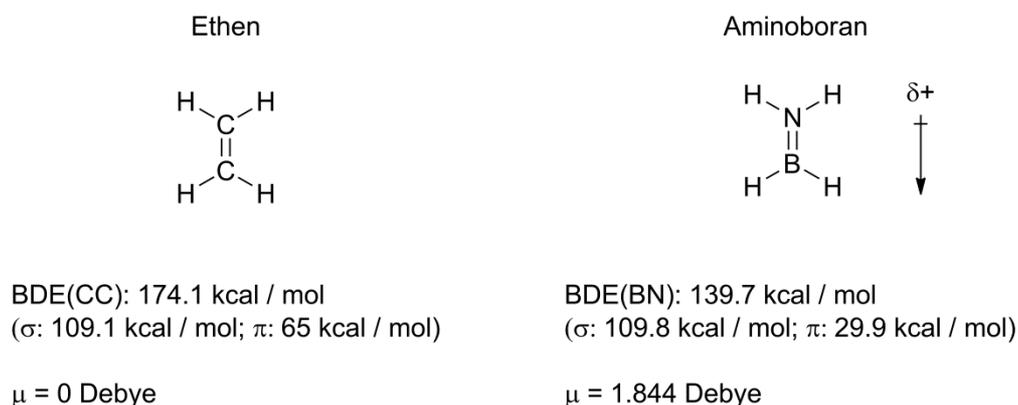
# Einleitung

---

Die Borylen-Einheit kann auch auf organische Substrate übertragen werden. Bei photolytischer Umsetzung mit Olefinen findet eine C–H-Insertion statt (Schema 7).<sup>[53]</sup> Der Borylen-Transfer auf Alkine zur Synthese von Borirenen sowie weitere Methoden zu deren Darstellung werden in Abschnitt 2 vorgestellt.

## Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Werden in aromatischen Kohlenwasserstoffen C=C- durch isoelektronische B=N-Einheiten ersetzt, entstehen Bor-Stickstoff-Heterocyclen mit ähnlichen strukturellen, aber unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, sowie anderer Reaktivität.<sup>[54]</sup> Der Vergleich (Abbildung 9) zwischen den beiden Modellverbindungen Ethen und Aminoboran verdeutlicht sowohl die Unterschiede als auch die Gemeinsamkeiten von C=C- und B=N-Einheiten



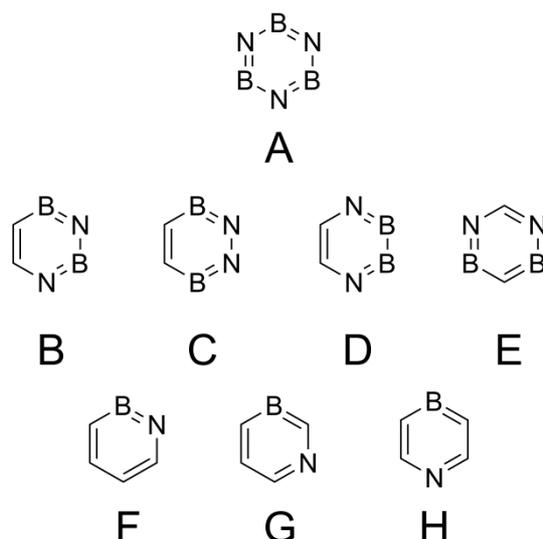
**Abbildung 9:** CC / BN-Isosterie.

Ethen, unter Standardbedingungen ein stabiles Gas, hat auf Grund seiner Symmetrie ein Dipolmoment von null.<sup>[55]</sup> Die C=C-BDE beträgt 174.1 kcal/mol, zu der 109.1 kcal/mol von der  $\sigma$ -Bindung und 65 kcal/mol von der  $\pi$ -Bindung beigetragen werden.<sup>[56-57]</sup> Im Gegensatz zu Ethen ist Aminoboran unter Standardbedingungen reaktiv und hat die Tendenz Oligo- und Polymere zu bilden. Es besitzt ein Dipolmoment von 1.84 Debye.<sup>[58]</sup> Das Mikrowellenspektrum des Monomers zeigt eine planare, ethenartige Struktur.<sup>[58]</sup> Die B=N-BDE beträgt 139.7 kcal/mol, zu der 109.8 kcal/mol von der  $\sigma$ -Bindung und 29.9 kcal/mol von der  $\pi$ -Bindung beigetragen werden.<sup>[59]</sup>

BN-haltige Verbindungen weisen interessante elektronische<sup>[3, 60-62]</sup> und biologische Eigenschaften<sup>[63]</sup> auf. Sie werden als Wasserstoff-Speicher-Materialien in Betracht gezogen,

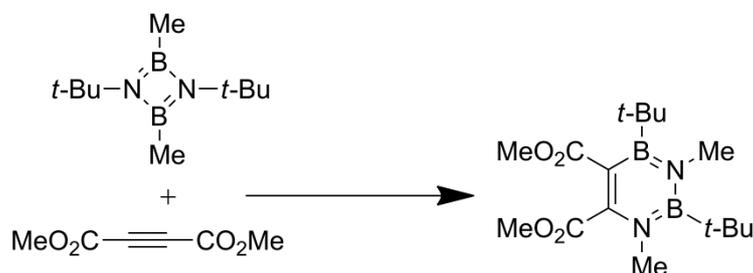
da sie einen hohen Anteil von Wasserstoff aufweisen, der leicht abgespalten werden kann. Berechnungen zeigen, dass die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff für CC/BN-Systeme bezüglich  $\Delta G$  fast neutral ist.<sup>[64]</sup> Diese Vorgänge wurden unter anderem für 1,2-Azaborinine untersucht.<sup>[65-66]</sup>

Unter den Bor-Stickstoff-Heterocyclen haben die zu Benzol isoelektronischen aromatischen Sechsringe die größte Bedeutung (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Grundkörper der BN-Analoga von Benzol.

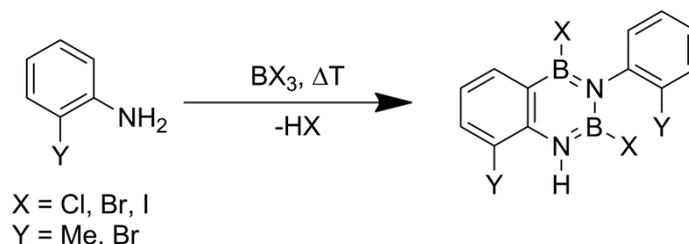
Der bekannteste Vertreter ist das Borazin (**A**), das erstmals im Jahr 1926 von Stock beschrieben wurde<sup>[67]</sup> und als „anorganische Benzol“ bezeichnet wird. Im Borazin (**A**) sind alle CC-Einheiten durch BN-Einheiten ersetzt. In den Diazadiborininen (**B, C, D, E**) sind zwei CC-Einheiten durch BN-Einheiten ersetzt. Berechnungen zufolge ist das 1,3-Diaza-2,4-diborinin (Abbildung 10 **B**) das stabilste Isomer.<sup>[68-69]</sup>



**Schema 8:** Darstellung eines 1,3-Diaza-2,4-diborinins durch [4+2]-Cycloaddition.

## Einleitung

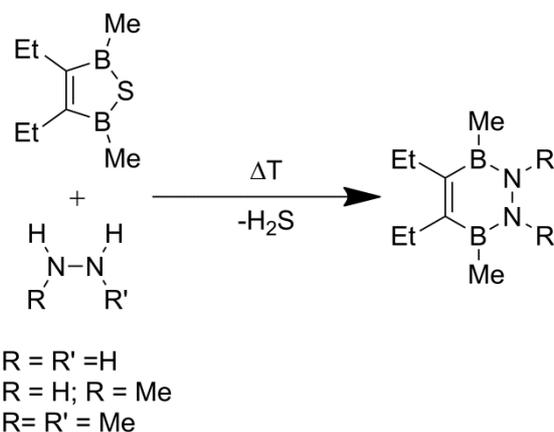
Seine Synthese erfolgt durch [4+2]-Cycloaddition von Dimethylacetylendicarboxylat und Diazadiboretidin (Schema 8).<sup>[70]</sup> Mit nicht-elektronenarmen Alkinen wie 2-Butin oder Tolan wird jedoch keine Reaktion beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Sechsring vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der *t*-Bu-Gruppen nicht planar ist.



**Schema 9:** Darstellung eines 1,3-Diaza-2,4-diborinins durch Dimerisierung eines aromatischen Amin-Boran-Adduktes.

Benzannelierte 1,3-Diaza-2,4-diborinine wie das gezeigte B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Naphthalin werden durch Dimerisierung von aromatischen Ammin-Boran-Addukten dargestellt (Schema 9).<sup>[71]</sup> Auf diesem Weg sind auch B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Phenanthrene<sup>[72-73]</sup> und B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Benz[α]anthracene<sup>[74]</sup> zugänglich.

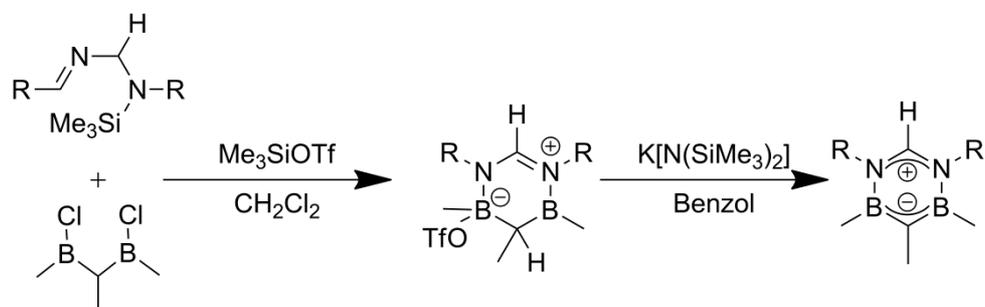
Das 2,3-Diaza-1,4-diborinin (Abbildung 10 **C**) ist thermodynamisch 50 kcal/mol labiler als das 1,3-Diaza-2,4-diborinin (Abbildung 10 **B**),<sup>[68-69]</sup> obwohl der Sechsring nach Röntgenstrukturanalyse planar ist.<sup>[75-76]</sup>



**Schema 10:** Darstellung eines 2,3-Diaza-1,4-diborinins durch Umsetzung von Thiaborolen mit Hydrazinen.

Seine Darstellung erfolgt durch Umsetzung von Thiaborolen mit Hydrazinen (Schema 10).<sup>[75-76]</sup> Wie vom 1,3-Diaza-2,4-diborinine gibt es vom 2,3-Diaza-1,4-diborinin polyclische Derivate.<sup>[54]</sup>

Das 1,4-Diaza-2,3-diborinin (Abbildung 10 **D**) ist als monocyclische Verbindung bisher unbekannt, obwohl es thermodynamisch 10 kcal/mol stabiler als das 2,3-Diaza-1,4-diborinin ist.<sup>[68-69, 77]</sup> Es wurden jedoch Naphtalin-, Phenanthren- und Anthracen-analoga Verbindungen<sup>[78]</sup> sowie ein *oxo*-verbrücktes Dimer dargestellt.<sup>[79]</sup>

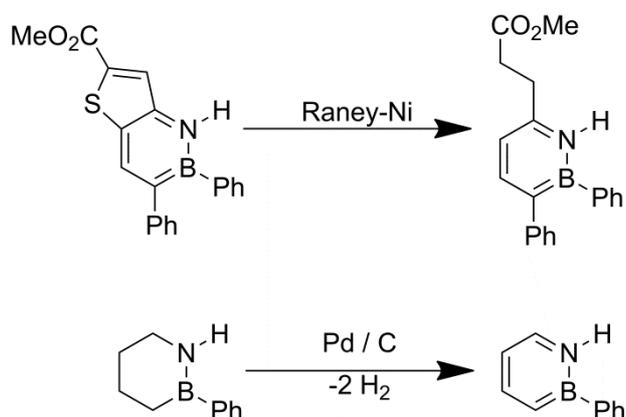


**Schema 11:** Darstellung eines 1,5-Diaza-2,4-diborinin Ringsystems.

Für ein 1,5-Diaza-2,4-diborinin Ringsystem (Abbildung 10 **D**) gibt es nur ein Beispiel<sup>[80]</sup> (Schema 11). Der Grad an Aromatizität dieses Systems ist jedoch umstritten.<sup>[68, 81]</sup>

In den Azaborininen ist nur eine CC-Einheit durch eine BN-Einheit ersetzt. Von diesem gibt es drei Isomere. Das bedeutenste Isomer ist das 1,2-Azaborinin, in dem das Bor- und Stickstoff-Atom benachbart sind. Im 1,3-Isomer sind die Bor- und Stickstoff-Atome durch ein und im 1,4-Isomer durch zwei Kohlenstoff-Atome getrennt. Die thermodynamische Stabilität dieser Isomere nimmt in der Reihe 1,2 > 1,4 > 1,3 ab.<sup>[82]</sup>

Die erste Synthese eines benzannelierten 1,2-Azaborinin Fragmentes gelang *Dewar* 1958.<sup>[83]</sup>

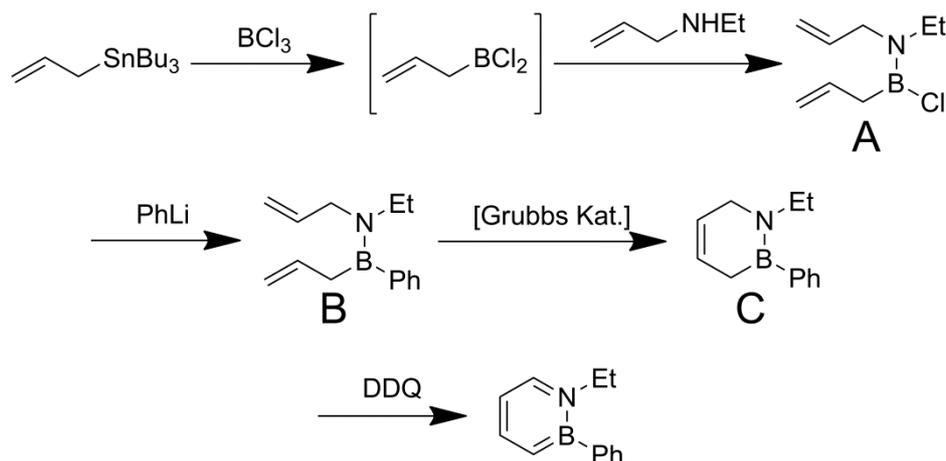


**Schema 12:** Darstellung von 1,2-Azaborininen.

## Einleitung

Monocyclische 1,2-Azaborinine konnten einige Jahre später (Schema 12) durch Entschwefelung eines BN-Benzothiophens mit Raney-Nickel<sup>[84]</sup> oder Dehydrierung eines 1,2-Azaborinans<sup>[85]</sup> dargestellt werden. Das hochsubstituierte Produkt der Desulfonierung erweist sich als stabil gegenüber Säuren und Basen.

Eine Darstellung von 1,2-Azaborininen unter milderen Bedingungen gelang erst 40 Jahre später (Schema 13).<sup>[86]</sup>

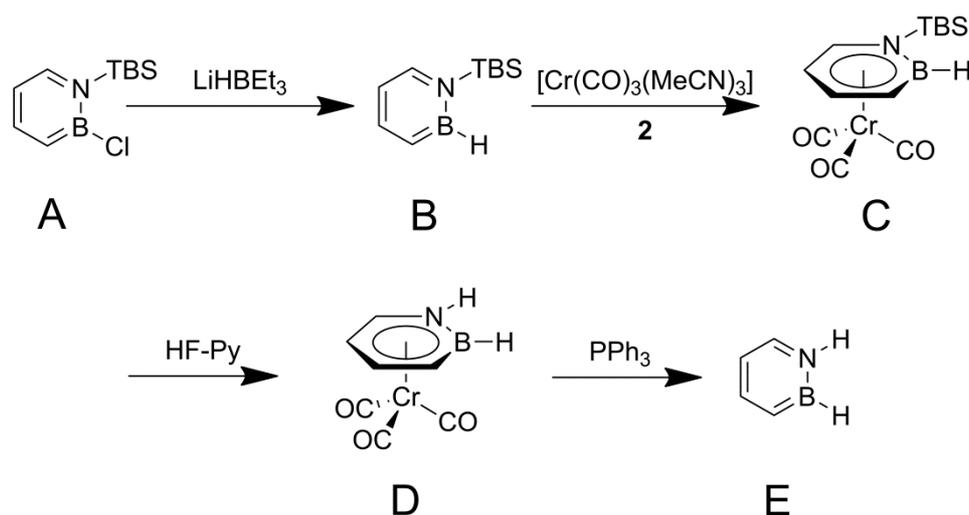


**Schema 13:** Darstellung eines 1,2-Azaborins durch Ringschluss-Metathese.

Ein durch Transmetallierung *in-situ* erzeugtes Allyldichlorboran wird dabei mit Allylethylamin kondensiert. Das Bor-gebundene Chlor-Atom des dabei erzeugten Bis(allyl)aminoborans **A** wird anschließend durch eine Phenyl-Gruppe ersetzt. Die Ringschluss-Metathese von **B** mit dem Grubbs-Katalysator ergibt dann den entsprechenden BN-Sechs-Ring **C**, der mit DDQ zum 1,2-Azaborinin oxidiert wird.

Eine Modifikation dieses Verfahrens beinhaltet die Ringschluss-Metathese einer zu **A** analogen Verbindung. Sie wird in Anwesenheit der B–Cl-Bindung durchgeführt. Die anschließende Dehydrierung der **C** entsprechenden Verbindung unter Erhalt der B–Cl-Bindung führt zum 1,2-Azaborinin.<sup>[87]</sup> Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die funktionelle Gruppe am Bor-Atom erst am Ende der Synthese eingeführt wird.

Ein 1,2-Azaborinin mit B–Cl-Bindung kann dafür verwendet werden, den unsubstituierten Grundkörper des 1,2-Azaborinins darzustellen (Schema 14).<sup>[88]</sup>



**Schema 14:** Darstellung des 1,2-Dihydro-1,2-azaborinins.

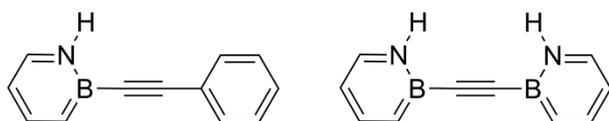
Das Stickstoff-Atom im 1,2-Azaborinin **A** ist durch eine TBS-Gruppe geschützt. Substitution des Chlor-Atoms durch ein Hydrid führt zu **B**, das mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  (**2**) zum Halbsandwich-Komplex **C** umgesetzt wird. Die nachfolgende Abspaltung der TBS-Schutzgruppe in Komplex **C** mit HF-Py ergibt dann den 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin Halbsandwich-Komplex **D**. Eine vorherige Abspaltung der Schutzgruppe in **B** ist nicht möglich. Das freie 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin (**D**) wird schließlich aus dem Halbsandwich-Komplex **D** durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  freigesetzt.

1,2-Dihydro-1,2-azaborinin ist bei RT eine farblose Flüssigkeit und relativ beständig gegenüber Luft und Wasser. Mikrowellenspektroskopie zeigt, dass der Ring planar ist und die Ring-Bindungslängen (B–N: 1.45(3) Å; B–C: 1.51(1) Å; N–C: 1.37(3) Å) etwas länger sind als die von substituierten Derivaten im Festkörper.<sup>[89]</sup>

Die Aromatizität von 1,2-Azaborinin wird durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[87]</sup> und eine experimentell bestimmte, für Aromaten typische Resonanzstabilisierungsenergie<sup>[90]</sup> von  $16.6 \pm 1.3$  kcal/mol belegt.

Nach der gerade beschriebenen Methode werden auch die Tolan-Analoga des 1,2-Azaborinins<sup>[91]</sup> (Abbildung 11) dargestellt.

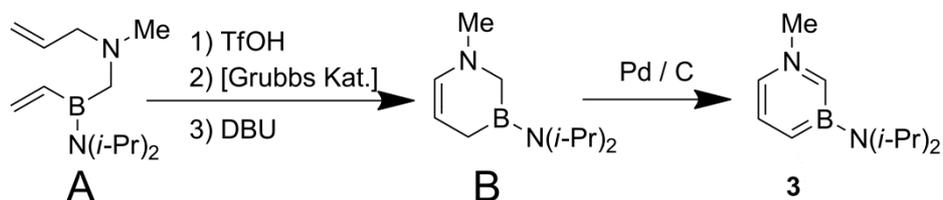
# Einleitung



**Abbildung 11:** BN-Tolan und Di-BN-Tolan.

Diese sind Modell-Substanzen für  $\pi$ -konjugierte Systeme mit Azaborinin-Ringen. Die Linearität der  $B-C\equiv C-X$ -Achse und die coplanaren Ringe werden dabei als Indizien für eine  $\pi$ -Konjugation gewertet. Ihre Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu Tolan verbreitert und die Emissionsmaxima (Lsm. THF) rotverschoben und solvatochrom.

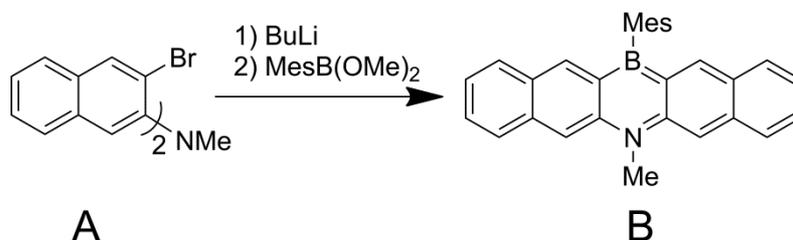
Das am wenigsten stabile 1,3-Isomer der Azaborinine kann bisher nur auf einem Weg synthetisiert werden (Schema 15).<sup>[92]</sup>



**Schema 15:** Darstellung des 1,3-Azaborinins **3**.

Seine Darstellung erfolgt wie beim 1,2-Isomer durch Ringschluss-Metathese von **A** und anschließende Dehydrierung der Zwischenstufe **B**. Für die Ringschluss-Metathese ist es notwendig, die Amin-Funktion, die den Katalysator deaktivieren würde, in das Ammonium-Salz umzuwandeln. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt, dass der Ring planar und aromatisch ist. Verbindung **3** erweist sich als inert gegenüber Nucleophilen, nicht jedoch gegenüber Elektrophilen. Die elektrophile aromatische Substitution an **3** ist möglich.

1,4-Azaborinine sind bisher nur in Form benzannelierter Derivate zugänglich.<sup>[93]</sup>



**Schema 16:** Synthese eines Dinaphthoazaborins.

Die Synthese des Dinaphthoborinins **B** erfolgt durch Dilithiierung der Dibromoamino-Verbindung **A** und anschließende Umsetzung mit  $\text{MesB(OMe)}_2$ .<sup>[94]</sup> Es besitzt eine butterfly-Struktur. Die beiden Naphthalin-Fragmente sind um  $15^\circ$  von einander abgewinkelt. Im Vergleich zu einem analogen Dibenzoborinin weist **B** eine Rotverschiebung des Absorptions- und des Emissionsmaximums um  $\sim 100$  nm auf. Elektrochemische Messungen zeigen, dass **B** ein stabiles Radikal-Anion bei einem Potential von  $-2.1$  V gegen  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]/[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$  bildet.

## Inhalt der Dissertation

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung neuartiger ungesättigter Bor-Verbindungen und die Untersuchung ihrer Reaktivität. Dabei wird zunächst die Darstellung neuer Borirene beschrieben. Besonderes Augenmerk wird auf boryl-funktionalisierte Borirene gelegt. Im Folgenden wird die Reaktivität der Borirene gegenüber Lewis-Basen und Übergangsmetallen untersucht. Hierbei wird die Darstellung und Charakterisierung eines B–C- $\sigma$ -Komplexes beschrieben. Schließlich werden die experimentellen Parameter verglichen und die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen vorgestellt. Im nächsten Abschnitt werden die metallvermittelte Synthese eines nicht benzannelierten 1,4-Azaborinins beschrieben und dessen Eigenschaften dargestellt. Die reaktiven Intermediate dieser Reaktion werden genauer untersucht und die Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus geschildert. Ergänzend werden zum Schluß die Synthese, Eigenschaften und Reaktivität Bor-haltiger Rhodium-Komplexe beschrieben. Zudem wird die Darstellung eines Boraindans vorgestellt.

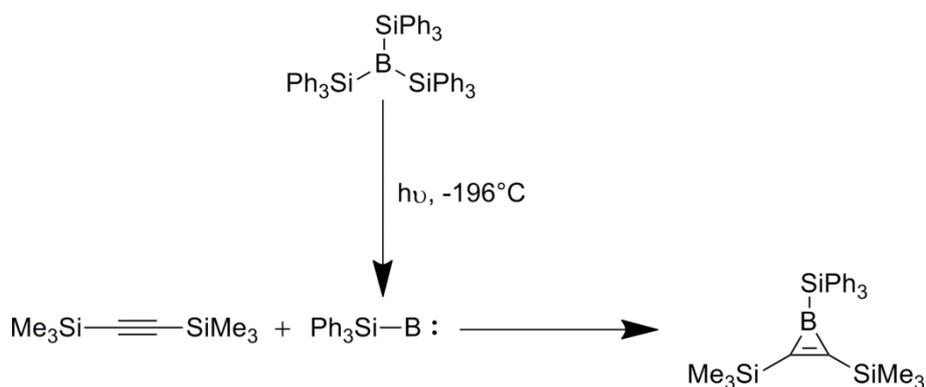
## 2 Borirene

Der kleinste Hückelaromat mit  $2\pi$ -Elektronen ist das Cyclopropenylkation.<sup>[21]</sup> Borirene stellen das neutrale, isoelektronische, Bor-haltige Analogon dazu dar (Abbildung 12).<sup>[95]</sup>



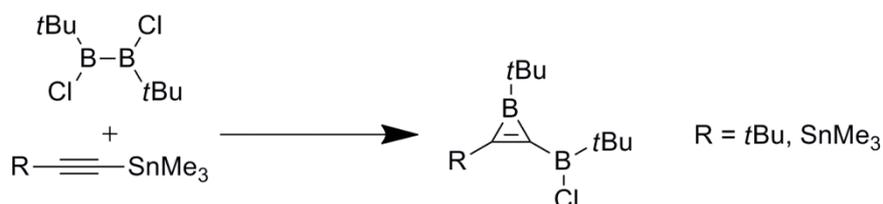
**Abbildung 12:** Cyclopropenylkation (links) und Boriren (rechts).

Wie viele Bor-Verbindungen sind Borirene luft- und feuchtigkeitsempfindlich und aufgrund des nicht sehr großen  $\pi$ -konjugierten Systems farblos.



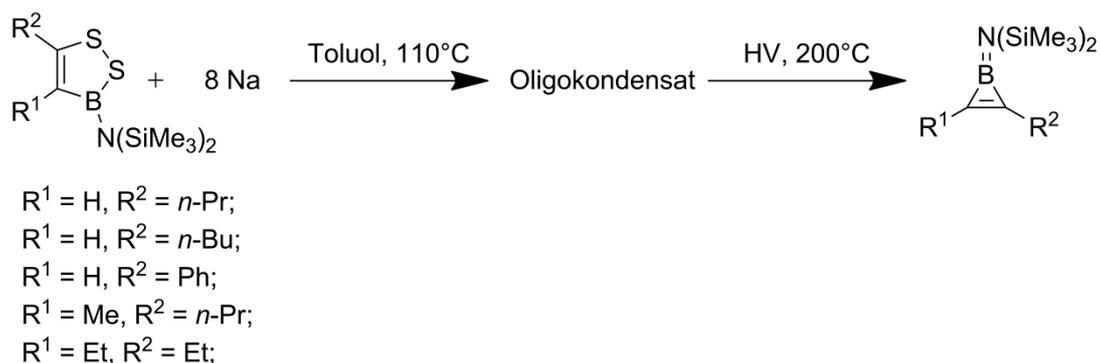
**Schema 17:** Darstellung eines Borirens durch Abfangen von freiem Borylen.

Borirene können durch Abfangen von freien Borylenen in einer Kohlenwasserstoffmatrix mit Bis(trimethylsilyl)acetylen bei  $-196^\circ\text{C}$  dargestellt werden (Schema 17).<sup>[96]</sup>



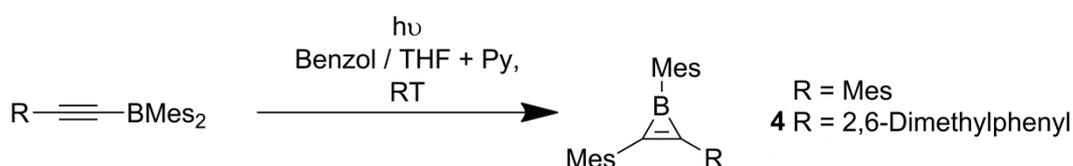
**Schema 18:** Darstellung von Borirenen durch Reaktion eines Halogendiborans(4) mit einem Stannylalkin.

Boryl-funktionalisierte Borirene werden durch Reaktion eines Halogendiborans(4) mit einem Stannylalkin dargestellt (Schema 18).<sup>[95]</sup>



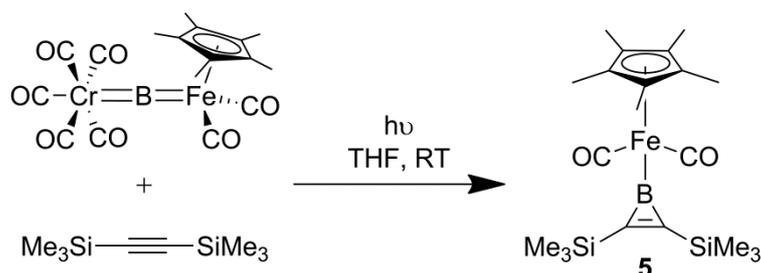
**Schema 19:** Darstellung von Borirenen durch Reduktion von Dithiaborolen.

Ferner können Boriene auch durch Reduktion von Dithiaborolen in niedriger Ausbeute dargestellt werden (Schema 19).<sup>[97]</sup>



**Schema 20:** Darstellung von Triarylborirenen durch Photoisomerisierung.

Die Photoisomerisierung von Diaryl(arylethynyl)boran bei  $\lambda = 300 \text{ nm}$  ergibt Triarylborirene in guter Ausbeute (Schema 20). Diese Verbindungen sind die ersten strukturell charakterisierten Borirene. Die B–C- ( $1.45(1) \text{ \AA}$ ,  $1.46(1) \text{ \AA}$ ) und die C–C-Bindungslängen ( $1.380(9) \text{ \AA}$ ) im Boriren-Ring von 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-dimesitylborenen (**4**) sind den Bindungslängen des CCC-Rings von Triarylcyclopropenylkationen<sup>[98]</sup> ähnlich.



**Schema 21:** Darstellung eines Ferroborens (**5**) durch photochemischen Boryltransfer.

Das Ferroborenen<sup>[99]</sup> (**5**) wird durch photochemischen Boryltransfer auf Bis(trimethylsilyl)acetylen dargestellt (Schema 21). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 63.5$ , das im Vergleich zu den Allyl- oder Alkyl-substituierten Borirenen tieffeld



Boryltransfer eine hohe Toleranz funktioneller Gruppen aufweist. So kann die Boryleneinheit sowohl auf elektronenreiche als auch elektronenarme Alkine übertragen werden.<sup>[102]</sup> Dieser Syntheseweg ermöglichte erstmals die Darstellung von Metall-Boriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> und Diborirenen mit und ohne Spacer.<sup>[102]</sup>

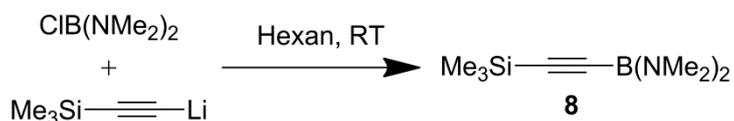
Es besteht großes Interesse, Borirene mit weiteren funktionellen Gruppen darzustellen, um deren Einfluss auf das Boriren zu evaluieren und reaktive Zentren für weitere Funktionalisierungen einzuführen.

Deshalb werden in Abschnitt 2.1 zunächst die Darstellung und die Eigenschaften der erforderlichen Bor- und Phosphor-haltigen Alkine beschrieben. Auf diese Alkine wird dann die Boryltransfermethode zur Synthese neuer Aminoborirene angewandt (Abschnitt 2.2). Zudem wird die Darstellung eines neuen Triarylborirens nach einer modifizierten Vorschrift von Eisch vorgestellt. Die Reaktivität dieser neuartigen Borirene gegenüber Lewisbasen wird untersucht und dann werden die erhaltenen Basenaddukte beschrieben (Abschnitt 2.3.1 – 2.3.3). Anschließend wird die Reaktivität des Triarylborirenes gegenüber Übergangsmetall-Komplexen beschrieben (Abschnitt 2.3.4). Zuletzt werden die spektroskopischen und strukturellen Parameter der Borirene und ihrer Addukte verglichen sowie die hierzu durchgeführten quantenchemischen Studien vorgestellt (Abschnitt 2.4).

## 2.1 Darstellung und Eigenschaften der Alkinvorstufen

### 2.1.1 Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(dimethylamino)boryl-2-trimethylsilyl-acetylen

Boryl-silyl-funktionalisierte Alkine sind interessante Ausgangsverbindungen für Borirene, da sie bereits zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen. Analog einer bereits von Siebert *et al.* beschriebenen Synthese<sup>[106]</sup> wird Lithium(trimethylsilyl)acetylnid mit (Dimethylamino)chlorboran umgesetzt (Schema 23).

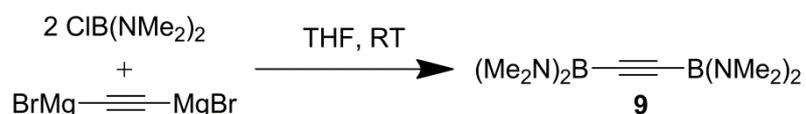


**Schema 23:** Darstellung von **8**.

Nach Aufarbeitung wird **8** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche sowie bei RT nicht stabile Flüssigkeit erhalten. Verbindung **8** kann bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  für Monate gelagert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 2.67$  für die Protonen des Bis(dimethylamino)boryl-Substituenten und ein weiteres bei  $\delta = 0.16$  für die Protonen des Trimethylsilyl-Substituenten im Integrationsverhältnis 4:3 detektiert. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können den Kohlenstoff-Atomen dieser funktionellen Gruppen Signale bei  $\delta = 40.90$  ( $\text{B(NMe}_2)_2$ ) und  $\delta = 0.26$  ( $\text{SiMe}_3$ ) zugeordnet werden. Die Resonanzen für die Alkin-Kohlenstoffatome finden sich bei  $\delta = 110.4$  und  $\delta = 113.1$ . Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von Verbindung **8** wird bei  $\delta = 22.9$  detektiert. Wird die in Schema 23 gezeigte Reaktion statt in Hexan in THF durchgeführt und ein Überschuss von (Dimethylamino)chlorboran eingesetzt, enthält die Reaktionsmischung neben **8** auch eine signifikante Menge Bis{bis(dimethylaminoboryl)}acetylen (**9**) (siehe Abschnitt 2.1.2). Die Bildung von **9** erfolgt möglicherweise durch Einführen der einen Boryl-Gruppe mittels Salzeleminierung und der anderen durch Bor-Silizium-Austausch<sup>[107-110]</sup>. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass **8** in Bistrimethylsilylacetylen und Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen (**9**) disproportioniert. Für letztere Erklärung spricht, dass nach längerer Lagerung von **8** bei RT unter anderem auch Signale für **9** gefunden werden.

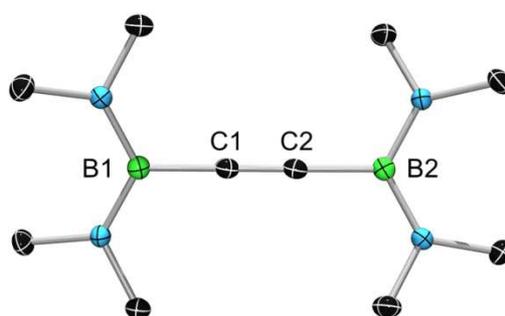
## 2.1.2 Darstellung und Eigenschaften von Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen

Stabile Diborylacetylene können durch Austausch einer Acetylen-gebundenen  $R_3Sn$ -Gruppe mit einem Halogenboran  $R_2BHal$  unter Freisetzung von  $R_3SnHal$  oder durch stufenweise Salzeleminierung synthetisiert werden.<sup>[111]</sup> Bis{bis(dimethylaminoboryl)}acetylen (**9**) ist zudem auf dem bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnten Weg zugänglich. Als besser für die Synthese geeignet erweist sich jedoch die Umsetzung von  $BrMgC\equiv CMgBr$  mit (Dimethylamino)chlorboran (Schema 24).



**Schema 24:** Darstellung von **9**.

Verbindung **9** wird nach Aufarbeitung als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 91 % isoliert. Mittels DTA wird der Schmelzpunkt auf  $56^\circ\text{C}$  und der Zersetzungspunkt auf  $>320^\circ\text{C}$  bestimmt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 2.76$  für die Protonen der Aminoboryl-Substituenten detektiert. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt für die acetylenischen Kohlenstoffatome ein charakteristisch breites Signal bei  $\delta = 112$ . Die Methyl-Kohlenstoff-Atome erscheinen bei  $\delta = 38.9$ . Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird für **9** ein Signal bei  $\delta = 23.6$  detektiert. Das im selben Bereich wie die Signale bereits bekannter Bis(boryl)acetylenen<sup>[111]</sup> liegt.



**Abbildung 13:** Molekülstruktur von **9** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

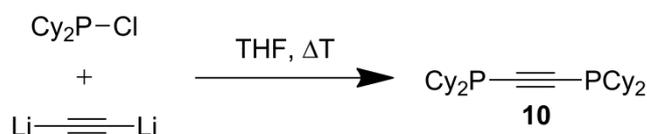
## Borirene

---

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 13) werden durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **9** kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe P1. Die C1–C2-Bindungslänge beträgt  $1.211(1)\text{ \AA}$  und die B1–C1-Bindungslänge  $1.556(1)\text{ \AA}$ . Diese Bindungslängen sind denen bereits bekannter Diborylacetylene<sup>[106, 111]</sup> ähnlich.

### 2.1.3 Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Bis(Dicyclohexylphosphino)-acetylen

Phosphino-funktionalisierte Alkine sind wegen des freien Elektronen-Paars am Phosphor-Atom besonders elektronenreich und deshalb von besonderem Interesse. Das freie Elektronen-Paar ermöglicht zudem eine Koordination des Alkins an Übergangsmetalle. Die Umsetzung von Lithiumcarbid mit  $\text{Cy}_2\text{P-Cl}$  in siedendem THF ergibt Verbindung **10** (Schema 25).



**Schema 25:** Darstellung von **10**.

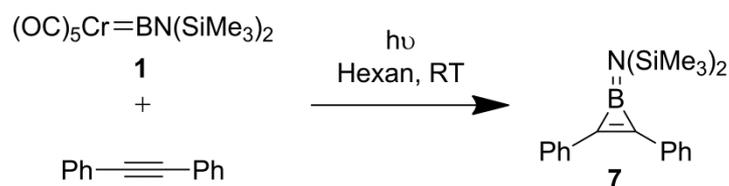
Nach Aufarbeitung wird **10** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 40% isoliert. Verbindung **10** erweist sich, wie für Phosphane typisch, als empfindlich gegenüber Sauerstoff und stabil gegenüber Wasser. Verbindung **10** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mäßig und in allen weiteren herkömmlichen Lösungsmitteln gut löslich. Die DT Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einen Zersetzungspunkt von  $>320\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich die für Cyclohexyl-Protonen typischen Signale im Bereich von  $\delta = 1.92\text{--}1.18$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die acetylenischen Kohlenstoffe bei  $\delta = 103.9$  als Multiplett mit  $|N = 53.6\text{ Hz}|$  detektiert. Die Resonanzen der Cyclohexyl-Kohlenstoff-Atome werden im Bereich von  $\delta = 32.24\text{--}25.53$  nachgewiesen. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = -19.7$  detektiert, ein Wert der typisch für Phosphinoacetylene ist.<sup>[112]</sup>

## 2.2 Darstellung und Eigenschaften von Borirenen

Die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Alkine sollen die gezielte Synthese von Boryl- und Phosphanlyl-funktionalisierten Borirenen über den Weg des photochemischen Borylentransfers ermöglichen. Von besonderem Interesse ist dabei die Darstellung einer Serie von Boryl-funktionalisierten Borirenen zur systematischen Untersuchung des Einflusses der exocyclischen Substituenten auf den Boriren-Ring.

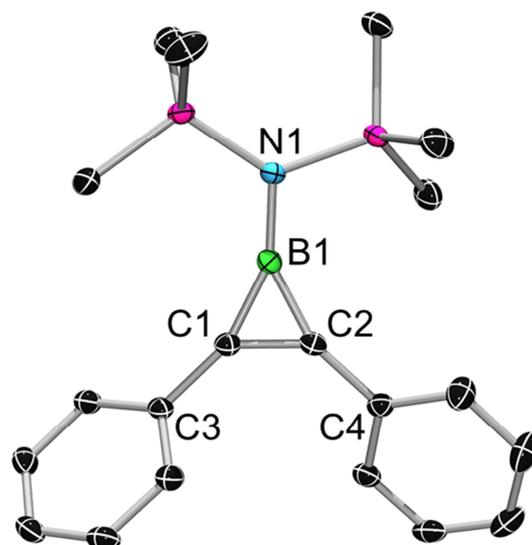
### 2.2.1 Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-diphenyl-boriren

Die bereits aus der Literatur bekannte Verbindung **7**<sup>[102]</sup> wird nach einem modifizierten Verfahren dargestellt (Schema 26).



**Schema 26:** Darstellung von **7**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **7** in hoher Ausbeute (93 %) isoliert. Verbindung **7** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit sowie protischen Verbindungen. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 61.5 °C und zeigt, dass **7** bis 320 °C stabil ist. Die Ringatmung des Boriren-Rings wurde mittels IR-Spektroskopie am Festkörper bei 1685 cm<sup>-1</sup> gemessen. Der mittels DFT-Methoden berechnete Wert beträgt 1732 cm<sup>-1</sup>.



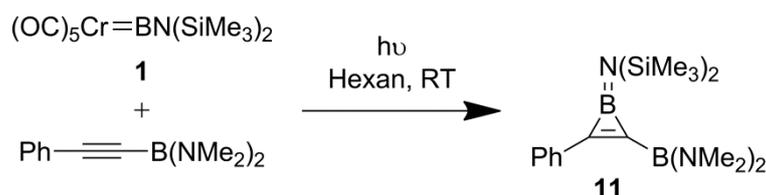
**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **7** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 14) werden durch Lagerung einer Pentan-Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die C1–C2-Bindungslänge ist mit  $1.357(2)^{\circ}\text{Å}$  etwas länger als im freien Ethen ( $1.339\text{ Å}$ )<sup>[113]</sup> und *cis*-Stilben ( $1.339(5)\text{ Å}$ )<sup>[114]</sup>. Diese Bindungslänge ist etwas kürzer als der gemittelte Wert in Triarylcyclopropenylium-Kationen ( $\sim 1.37\text{ Å}$ )<sup>[98]</sup>. Die C1–C2-Bindungsabstände im Triarylboriren **4** ( $1.370(4)\text{ Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, Verbindung **6** ( $1.376(4)\text{ Å}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.362(3)\text{ Å}$ ,  $1.367(2)\text{ Å}$ )<sup>[102]</sup>, Metall-Boriren-Komplexen (z. B.  $1.367(4)\text{ Å}$ ,  $1.363(2)\text{ Å}$ )<sup>[103-105]</sup> und dem Ferroborenen **5** ( $1.371(3)\text{ Å}$ )<sup>[99]</sup> sind ebenfalls etwas kürzer. Die B1–C1- ( $1.487(2)\text{ Å}$ ) und B1–C2- ( $1.490(2)\text{ Å}$ ) Bindungen sind nahezu gleich lang. Diese Bindungslängen sind denen in **4** ( $1.474(4)\text{ Å}$ ,  $1.459(4)\text{ Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, **6** ( $1.485(3)\text{ Å}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.473(3)\text{ Å}$ ,  $1.498(2)\text{ Å}$ )<sup>[102]</sup>, Metallboriren-Komplexen (z. B.  $1.501(2)\text{ Å}$ ,  $1.474(2)\text{ Å}$ )<sup>[103-105]</sup> und dem Ferroborenen **5** ( $1.49(4)\text{ Å}$ )<sup>[99]</sup> vergleichbar. Der C1–B1–C2-Winkel ( $54.2(1)^{\circ}$ ) unterscheidet sich minimal von dem in **6** ( $52.2(2)^{\circ}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen<sup>[102]</sup> (z. B.  $54.59(1)^{\circ}$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $54.52(9)^{\circ}$ ). Die Abstände C1–C3 ( $1.469(2)\text{ Å}$ ) und C2–C4 ( $1.462(2)\text{ Å}$ ) zwischen dem Boriren-Ring und den exocyclischen Phenyl-Gruppen sind ebenso nahezu gleich. Die entsprechenden Bindungen in Triarylborirenen ( $1.459(4)\text{ Å}$ ,  $1.462(4)\text{ Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, Bisborirenen<sup>[102]</sup> (z. B.  $1.470(3)\text{ Å}$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $1.470(2)\text{ Å}$ ,  $1.462(4)\text{ Å}$ ) sind vergleichbar. Die Phenyl-Gruppen sind aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht (C3:  $44.9(1)^{\circ}$ ; C4:  $37.7(1)^{\circ}$ ). Es liegt folglich keine Konjugation mit dem Boriren-Ring vor. Der Abstand B1–N1 beträgt

1.419(2) Å und ist typisch für Aminoborirene (Di(trimethylsilyl)aminoboriren<sup>[101]</sup>: 1.421(4) Å; Bisborirene<sup>[102]</sup>: z. B. 1.417(2) Å, 1.420(2) Å; Metallboriren-Komplexe<sup>[103-105]</sup>: z. B. 1.432(2) Å, 1.431(4) Å). Diese Bindung ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Bor und Stickstoff (1.55 Å)<sup>[117]</sup> und liegt im für eine B=N-Bindung typischen Bereich.

## 2.2.2 Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren

Wird in Verbindung **7** formal ein Phenyl-Substituent durch einen Bis(dimethylamino)boryl-Substituenten ersetzt erhält man Verbindung **11**. Durch photochemischen Boryltransfer auf 1-Phenyl-2-bis(dimethylamino)boryl-acteylen wird **11** dargestellt (Schema 27).



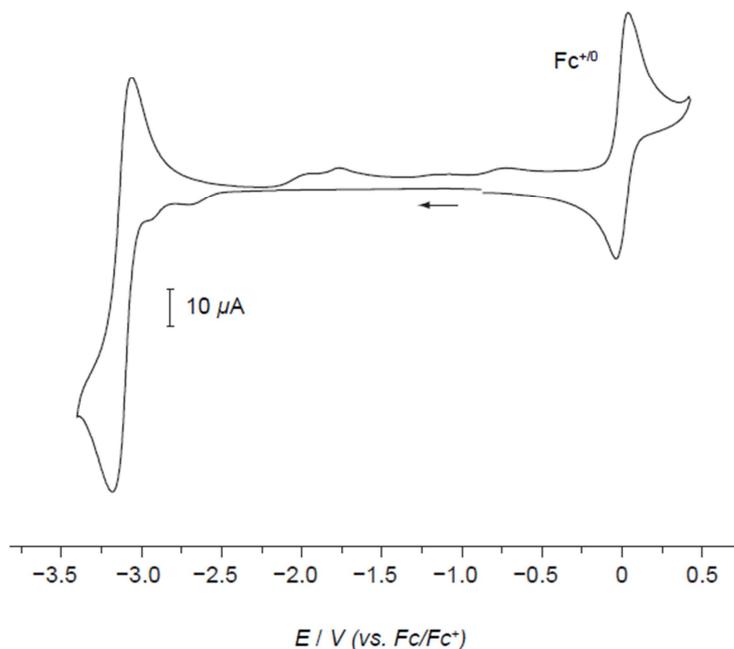
**Schema 27:** Darstellung von **11**.

Nach Aufarbeitung wird **11** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 65 % isoliert. Verbindung **11** kann durch Eindampfen einer Pentan-Lösung bei  $-35^\circ\text{C}$  in einen gelblichen Feststoff überführt werden. Verbindung **11** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Eine längere Lagerung selbst unter Argon ist nur bei niedrigen Temperaturen ohne Zersetzung möglich. Mittels DTA wird der Schmelzpunkt auf  $41^\circ\text{C}$  und der Zersetzungspunkt auf  $>320^\circ\text{C}$  bestimmt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Multipletts bei  $\delta = 7.60-7.59$ ,  $7.41-7.38$  und  $\delta = 7.32-7.29$  für die Protonen der Phenyl-Gruppe sowie Singulets bei  $\delta = 2.59$  und  $\delta = 0.26$  für die Protonen der Bis(dimethylamino)boryl- und Trimethylsilyl-Gruppen detektiert. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist zwei breite Signale bei  $\delta = 176$  und  $\delta = 166$  für die Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings auf. Die Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Gruppe werden bei  $\delta = 134.31$ ,  $129.65$ ,  $128.65$  und  $\delta = 128.48$  gefunden. Die Resonanzen bei  $\delta = 40.49$  und  $\delta = 3.15$  werden den Kohlenstoff-Atomen der Bis(dimethylamino)boryl- und Trimethylsilyl-Gruppen zugeordnet. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum werden Resonanzen bei  $\delta = 31.3$

## Borirene

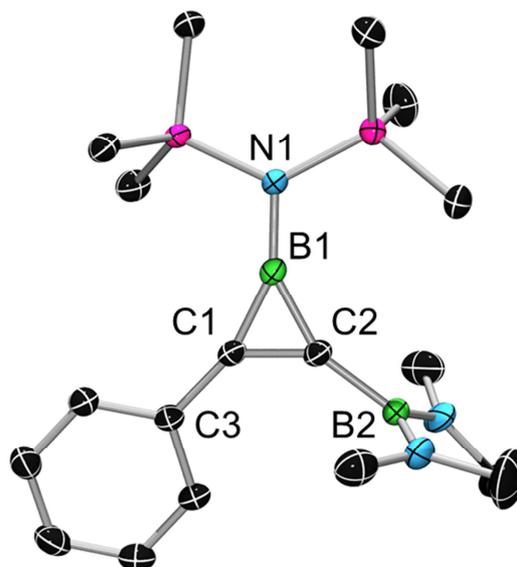
---

und  $\delta = 27.9$  für das Bor-Atom des Boriren-Rings und der exocyclischen Gruppe detektiert, die nicht einzeln zugeordnet werden können. Das IR-Spektrum von Verbindung **11** zeigt eine Absorptionsbande bei  $1663\text{ cm}^{-1}$  für die Ringatmung des Boriren-Rings, die mit DFT Methoden auf  $1711\text{ cm}^{-1}$  berechnet wird. Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt eine intensive Absorptionsbande bei  $248.5\text{ nm}$ , die für Arylgruppen charakteristisch ist.



**Abbildung 15:** Cyclovoltogramm der Verbindung **11**.

Das Cyclovoltogramm (Abbildung 15) der Verbindung **11** zeigt eine quasi reversible Reduktion bei  $-3.1\text{ V}$ , die entweder am Boriren-Ring oder am Phenyl-Substituenten lokalisiert ist.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **11** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

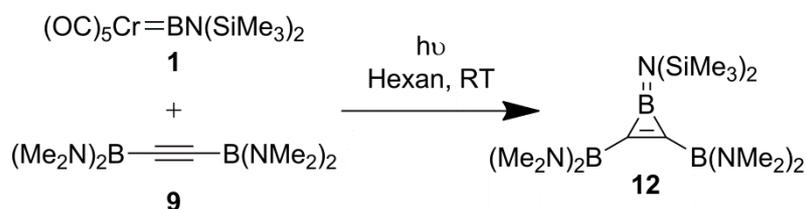
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 16) werden durch Eindampfen einer Pentan-Lösung bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die C1–C2-Bindung ist mit  $1.366(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$  etwas länger als im freien Ethen ( $1.339\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[113]</sup> und *cis*-Stilben ( $1.339(5)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[114]</sup>. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem von Triaryl-Cyclopropenylium-Kationen ( $\sim 1.37\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[98]</sup>. Die C1–C2-Bindungen in **4** ( $1.370(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, **6** ( $1.376(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.362(3)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.367(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[102]</sup>, Metall-Boriren-Komplexen (z. B.  $1.367(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.363(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[103-105]</sup> **5** ( $1.371(3)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[99]</sup> sind vergleichbar. Die B1–C1-Bindung ( $1.478(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ) ist etwas kürzer als die B1–C2-Bindung ( $1.498(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ). Diese Bindungslängen sind denen im Triarylboriren **4** ( $1.474(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.459(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, Disilylaminoboriren **6** ( $1.485(3)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.473(3)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.498(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[102]</sup>, Metallboriren-Komplexen (z. B.  $1.501(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.474(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[103-105]</sup> und dem Ferroborenen **5** ( $1.49(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[99]</sup> ähnlich. Der C1-B1-C2-Winkel ( $54.7(1)^{\circ}$ ) unterscheidet sich nur geringfügig von dem in **6** <sup>[101]</sup> ( $52.2(2)^{\circ}$ ), Bisborirenen<sup>[102]</sup> (z. B.  $54.59(1)^{\circ}$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $54.52(9)^{\circ}$ ). Der Abstand C1–C3 zwischen dem Boriren-Ring und der exocyclischen Phenyl-Gruppe beträgt  $1.462(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ , ein Wert vergleichbar dem im Triarylboriren **4** ( $1.459(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.462(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[115-116]</sup>, Bisborirenen<sup>[102]</sup> (z. B.  $1.470(3)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $1.470(2)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ,  $1.462(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ ). Diese Bindungslängen sind ähnlich denen der Bindung zwischen der Phenylgruppe und der Olefin-Funktion in Styrolderivaten wie z. B. (Dinatrium)1,4-bis(boratastyryl)benzol ( $1.464(4)\text{ }^{\circ}\text{Å}$ )<sup>[118]</sup>. In

## Borirene

Verbindung **11** ist die Phenylgruppe  $12.4(2)^\circ$  zur BCC-Ebene verdreht. Somit ist sie annähernd coplanar und lässt eine Konjugation zwischen dem Boriren-Ring und der exocyclischen Phenyl-Gruppe vermuten. Das Gleiche wird in Platin-Boriren-Komplexen beobachtet.<sup>[103-104]</sup> Der Abstand C2–B2 zwischen dem Boriren-Ring und der exocyclischen Borylgruppe beträgt  $1.558(2) \text{ \AA}$  und ist ähnlich der Summe der Kovalenzradien des Bor- und Kohlenstoff-Atoms ( $1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Dieser Wert ist typisch für den einer Diaminoborylgruppe in Konjugation mit einem Olefin<sup>[119]</sup>. Die fehlgeordnete exocyclische Aminoborylgruppe (B2NN-Ebene) ist aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht. Ursache dafür ist vermutlich eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung. Der Abstand B1–N1 beträgt  $1.423(2) \text{ \AA}$  und liegt im typischen Bereich **6**<sup>[101]</sup>:  $1.421(4) \text{ \AA}$ ; Bisborirene<sup>[102]</sup>: z. B.  $1.417(2) \text{ \AA}$ ,  $1.420(2) \text{ \AA}$ ; Metallboriren Komplexe<sup>[103-105]</sup>: z. B.  $1.432(2) \text{ \AA}$ ,  $1.431(4) \text{ \AA}$ . Da diese Bindung kürzer ist als die Summe der Kovalenzradien des Bor- und Stickstoff-Atoms ( $1.55 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>, kann von einer B=N-Bindung gesprochen werden.

### 2.2.3 Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethylaminoboryl)-boriren

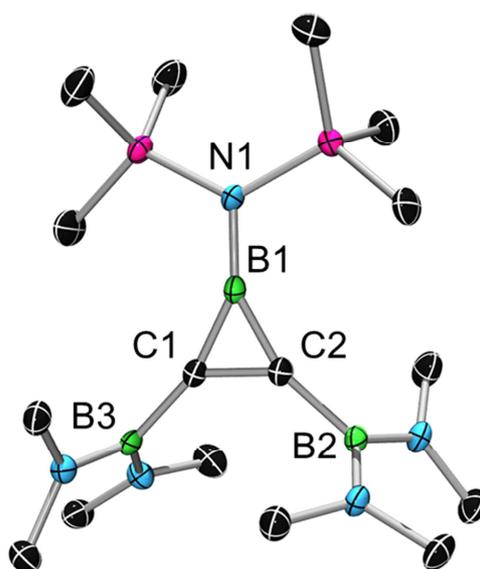
Wird in Verbindung **11** formal der Phenyl-Substituent durch einen weiteren Bis(dimethylamino)boryl-Substituenten ersetzt, erhält man Verbindung **12**. Durch photochemischen Boryltransfer auf Bis(bis(dimethylamino)boryl)acetylen (**9**) wird **12** dargestellt (Schema 28).



**Schema 28:** Darstellung von **12**.

Verbindung **12** wird als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 65 % isoliert. Verbindung **12** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf  $71.1^\circ\text{C}$  und der Zersetzungspunkt auf  $>320^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Im

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 2.61$  für die Protonen des exocyclischen Boryl-Substituenten und bei  $\delta = 0.40$  für die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen detektiert. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings ein charakteristisches, breites Singulett bei  $\delta = 186$  und für die Kohlenstoff-Atome der Aminoboryl-Gruppen und der Trimethylsilyl-Gruppen Signale bei  $\delta = 40.60$  und  $\delta = 3.24$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei  $\delta = 31.7$  gefunden, das auf Isochronie der Bor-Atome des Boriren-Rings und der exocyclischen Gruppen hindeutet. Das IR-Spektrum von Verbindung **12** weist eine Absorptionsbande bei  $1641\text{ cm}^{-1}$  für die Ringatmung des Boriren-Rings auf, die mit DFT Methoden auf  $1696\text{ cm}^{-1}$  berechnet werden. Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt eine Schulter bei  $225\text{ nm}$ , die keiner funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann. Im Cyclovoltogramm der Verbindung **12** ist kein Redox-Ereignis im elektrochemischen Fenster von THF nachweisbar.



**Abbildung 17:** Molekülstruktur von **12** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 17) werden durch Lagerung einer Pentan-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die C1–C2-Bindung ist mit  $1.382(2)^\circ\text{Å}$  etwas länger als in freiem Ethen ( $1.339\text{ Å}$ )<sup>[113]</sup> und *cis*-Stilben ( $1.339(5)\text{ Å}$ )<sup>[114]</sup> sowie in der Ausgangsverbindung **9** ( $1.211(1)\text{ Å}$ ). Dieser Befund ist typisch für einen Wechsel der Hybridisierung von  $\text{Csp}$  zu  $\text{Csp}^2$ . Die C1–C2-Bindungslänge ist wie schon bei den Verbindungen **7** und **11** länger als in

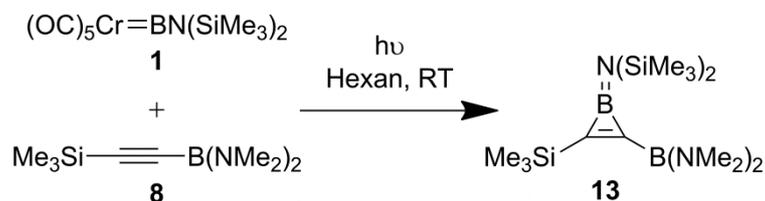
## Borirene

---

Triaryl-Cyclopropenylium Kationen ( $\sim 1.37 \text{ \AA}$ )<sup>[98]</sup>, **4** ( $1.370(4) \text{ \AA}$ )<sup>[115-116]</sup>, **6** ( $1.376(4) \text{ \AA}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.362(3) \text{ \AA}$ ,  $1.367(2) \text{ \AA}$ )<sup>[102]</sup>, Metallboriren-Komplexen (z. B.  $1.367(4) \text{ \AA}$ ,  $1.363(2) \text{ \AA}$ )<sup>[103-105]</sup>, **5** ( $1.371(3) \text{ \AA}$ )<sup>[99]</sup> und einem cis-1,2-Bis(boryl)alken ( $1.354(9) \text{ \AA}$ )<sup>[120]</sup>. Die B1–C1- ( $1.478(2) \text{ \AA}$ ) und die B1–C2-Abstände ( $1.476(2) \text{ \AA}$ ) sind nahezu gleich und ähnlich denen in Triarylborirenen ( $1.474(4) \text{ \AA}$ ,  $1.459(4) \text{ \AA}$ )<sup>[115-116]</sup>, **6** ( $1.485(3) \text{ \AA}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirenen (z. B.  $1.473(3) \text{ \AA}$ ,  $1.498(2) \text{ \AA}$ )<sup>[102]</sup>, Metallboriren-Komplexen (z. B.  $1.501(2) \text{ \AA}$ ,  $1.474(2) \text{ \AA}$ )<sup>[103-105]</sup> und **5** ( $1.49(4) \text{ \AA}$ )<sup>[99]</sup>. Der C1–B1–C2-Winkel ( $55.8(1)^\circ$ ) unterscheidet sich nur minimal von dem in **7**, **11**, **6**<sup>[101]</sup> ( $52.2(2)^\circ$ ), Bisborirenen<sup>[102]</sup> (z. B.  $54.59(1)^\circ$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $54.52(9)^\circ$ ). Die Abstände C1–B3 ( $1.564(2) \text{ \AA}$ ) und C2–B2 ( $1.560(2) \text{ \AA}$ ) zwischen dem Boriren-Ring und den exocyclischen Borylgruppen sind nahezu gleich und dem in Verbindung **11** sehr ähnlich. Diese Werte sind typisch für eine Diaminoboryl-Gruppe in Konjugation mit einem Olefin<sup>[119]</sup> und entsprechen der Summe der Kovalenzradien von Bor und Kohlenstoff ( $1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Wie in Verbindung **11** sind die exocyclischen Borylgruppen (BNN-Ebene) aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht (B3NN:  $68.8(1)^\circ$ ; B2NN:  $77.7(1)^\circ$ ). Damit kann eine Konjugation der Stickstoff-Atome über die Bor-Atome mit dem Boriren-Ring ausgeschlossen werden. Der Abstand B1–N1 beträgt  $1.430(2) \text{ \AA}$  und liegt im für Aminoborirene typischen Bereich (Di(trimethylsilyl)aminoboriren **6**<sup>[101]</sup>:  $1.421(4) \text{ \AA}$ ; Bisborirene<sup>[102]</sup>: z. B.  $1.417(2) \text{ \AA}$ ,  $1.420(2) \text{ \AA}$ ; Metallboriren Komplexe<sup>[103-105]</sup>: z. B.  $1.432(2) \text{ \AA}$ ,  $1.431(4) \text{ \AA}$ ). Da diese Bindung kürzer ist als die Summe der Kovalenzradien des Bor- und Stickstoff-Atoms ( $1.55 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>, kann von einer B=N-Bindung gesprochen werden.

## 2.2.4 Darstellung und Eigenschaften von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren

Ein Boryl-Silyl-funktionalisiertes Boriren (**13**) kann durch photochemischen Boryltransfer auf 1-Trimethylsilyl-2-bis(dimethylamino)boryl-acteylen (**8**) dargestellt werden (Schema 29).



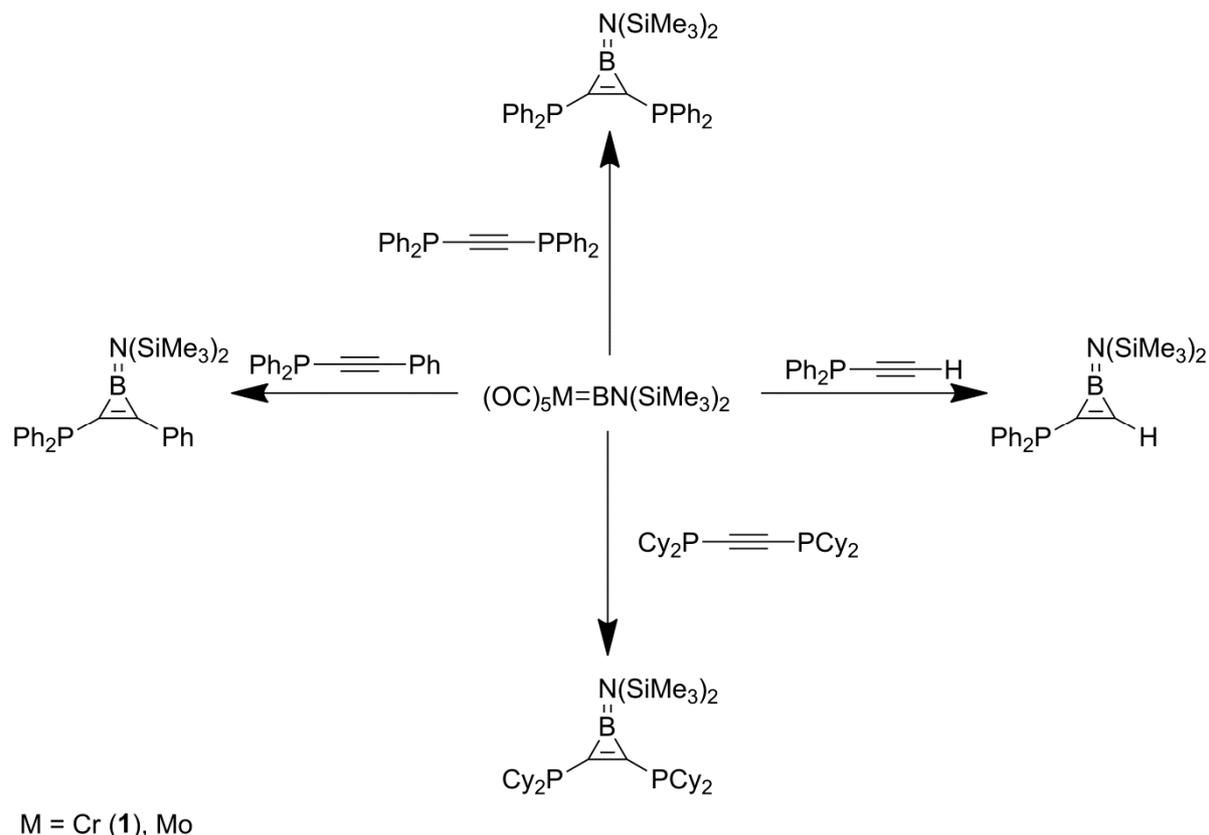
**Schema 29:** Darstellung von **13**.

Verbindung **13** wird nach Aufarbeitung als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 56% isoliert und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Eine längere Lagerung ohne Zersetzung ist nur bei niedrigen Temperaturen möglich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 2.52$  für die Protonen des Aminoboryl-Substituenten und bei  $\delta = 0.19$  und  $\delta = 0.12$  für die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen im Integrationsverhältnis 2:3:1 detektiert. Für die Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett bei  $\delta = 182$  gefunden. Die Signale der Kohlenstoff-Atome der Boryl- und Silyl-Gruppen erscheinen bei  $\delta = 40.56$ ,  $4.02$  und  $\delta = 1.26$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei  $\delta = 31.9$  nachgewiesen. Dies weist auf Isochronie des Bor-Atoms des Boriren-Rings und des der exocyclischen Gruppe hin. Das IR-Spektrum von Verbindung **13** zeigt eine Absorptionsbande bei  $1617\text{ cm}^{-1}$  für die Ringatmung des Boriren-Rings, die mit DFT Methoden auf  $1671\text{ cm}^{-1}$  berechnet wird. Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt keine charakteristischen Absorptionsbanden. Das Cyclovoltogramm von Verbindung **13** lässt kein Redox-Ereignis im elektrochemischen Fenster von THF erkennen.

# Borirene

## 2.2.5 Umsetzung von Borylen-Komplexen mit Phosphanyl-funktionalisierten Alkinen

Borylenttransfer auf Phosphanyl-funktionalisierte Alkine soll Borirene mit Phosphanyl-Funktionen zugänglich machen. Diese Borirene sollten durch das freie Elektronen-Paar am Phosphor-Atom besonders elektronenreich sein. Das freie Elektronen-Paar am Phosphor-Atom ermöglicht zudem eine Koordination des Alkins/Borirens an Übergangsmetalle.



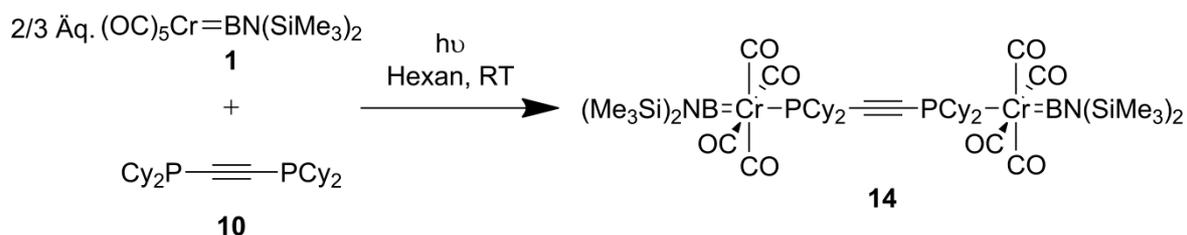
**Schema 30:** Geplante Reaktion von Borylenkomplexen mit Phosphanyl-funktionalisierten Alkinen.

Zur Darstellung Phosphanyl-funktionalisierter Borirene werden verschiedene Ethynylphosphane in Anwesenheit von einem oder mehreren Äquivalenten Chrom- (1) oder Molybdänborylen-Komplex bestrahlt oder erhitzt (Schema 30).

**Tabelle 1:** Umsetzungen von Borylenkomplexen mit Phosphanyl-funktionalisierten Alkinen.

	Alkin	Borylen	Äq. Borylen	Lsm.	Verfahren	<sup>11</sup> B-NMR Neue Signale	<sup>31</sup> P-NMR Neue Signale
A	Ph <sub>2</sub> PC≡CH	Mo	2	THF	hv	93, 26	24
B	Ph <sub>2</sub> PC≡CH	Cr	2	THF	hv	92	44
C	Ph <sub>2</sub> PC≡CH	Cr	2	THF	hv/CO atm.	92	44
D	Ph <sub>2</sub> PC≡CH	Cr	2	THF	ΔT	–	–
E	Ph <sub>2</sub> PC≡CPh	Cr	2	THF	hv	90, 24, 15	Mehrere Signale 150 - -30
F	Ph <sub>2</sub> PC≡CPh	Cr	2	THF	ΔT	–	–
G	Ph <sub>2</sub> PC≡CPh	Mo	2	Hex	hv	25 – 11	Kein Signal
H	Ph <sub>2</sub> PC≡CPh <sub>2</sub>	Cr	1	Toluol	ΔT	–	–
I	Ph <sub>2</sub> PC≡CPh <sub>2</sub>	Cr	1	Toluol	hv	90, 34	Mehrere Signale 150 - -30
K	Cy <sub>2</sub> PC≡CPCy <sub>2</sub>	Cr	2	Toluol	hv	91.2	51.3

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung der durchgeführten Umsetzungen. Die Resultate legen nahe, dass ein Borylen-Transfer mit [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) thermisch nicht induziert werden kann (D, F, H). Auch eine Ligandensubstitution wird nicht beobachtet. Bei photochemischer Umsetzung von [(OC)<sub>5</sub>Cr=BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) mit den entsprechenden Alkinen kann ebenfalls kein Borylenttransfer beobachtet werden. Stattdessen wird der CO-Ligand in *trans*-Position zur Borylen-Funktion durch das Phosphan ersetzt. Ein praktisch unverändertes <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum, eine Änderung der chemischen Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie das Auftreten neuer Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bestätigen dies (B, C, E, I, J, K, L). Auch das Arbeiten unter CO-Atmosphäre, um die Bildung der Phosphan-Komplexe zu unterdrücken, zeigt keine Auswirkungen auf die Reaktivität. Diese Substitution eines CO-Liganden in *trans*-Position zur Borylen-Einheit ist bereits aus der Umsetzung mit PCy<sub>3</sub> bekannt.<sup>[121]</sup>



**Schema 31:** Darstellung von **14** (Umsetzung K).

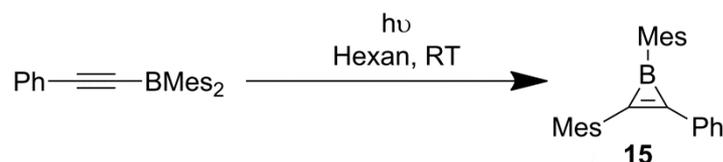
Das Produkt **14** der Umsetzung K (Schema 31) wird NMR-spektroskopisch genauer untersucht. Dabei zeigt sich, dass das Phosphanyl-funktionalisierte Alkin **10** vermutlich zwei Metallzentren miteinander verbindet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der Protonen der Cyclohexyl-Gruppen bei  $\delta = 2.22\text{-}1.20$  und die Methyl-Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen bei  $\delta = 0.34$  als Singulett gemessen. Das Signal der Methyl-Protonen ( $\delta = 0.34$ ) ist im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindung **1** ( $\delta = 0.14$ )<sup>[40]</sup> deutlich verschoben. Das Signal der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 222.2$  als Dublett mit einer Kopplung von  $^2J_{\text{P-C}} = 12.4$  Hz gemessen. Die acetylenischen Kohlenstoff-Atome werden bei  $\delta = 104.2$  als Multiplett detektiert. Die Resonanzen der Kohlenstoff-Atome der Cyclohexyl-Gruppen werden bei  $\delta = 37.98\text{-}22.74$  gefunden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei  $\delta = 51.5$  nachweisbar (**10**:  $\delta = -19.7$ ). Auch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist nur ein Signal bei  $\delta = 91.2$  auf, das dem der Ausgangsverbindung **1** ( $\delta = 92.3$ )<sup>[40]</sup> sehr ähnlich ist.

Als Lösungsmittel werden THF, Toluol und Hexan verwendet, wobei in Hexan (**G**) nur Zersetzung beobachtet werden kann.

Bei Mo-Komplexen wird die höchste Liganden-Austauschrate in der Gruppe 6 beobachtet.<sup>[122]</sup> Folglich sollte die Reaktivität von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  größer sein als die der analogen Chrom- und Wolfram-Verbindungen. Die Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit  $\text{PhP}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  (**A**) ergibt eine neue Verbindung, die durch zwei Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum  $\delta = 93.2, 26.4$  und ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum  $\delta = 24.6$  charakterisiert wird. Eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung steht aus.

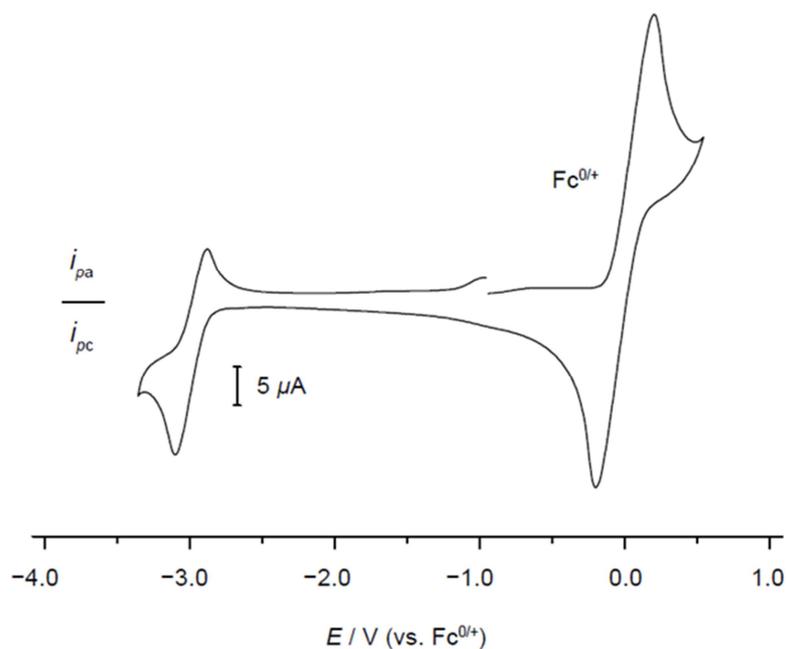
## 2.2.6 Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren

Von Eisch<sup>[115-116]</sup> *et al.* wurde berichtet, dass Triarylborirene durch photochemische Umlagerung dargestellt werden können. Verbindung **15** wird nach einer modifizierten Vorschrift dargestellt (Schema 32).



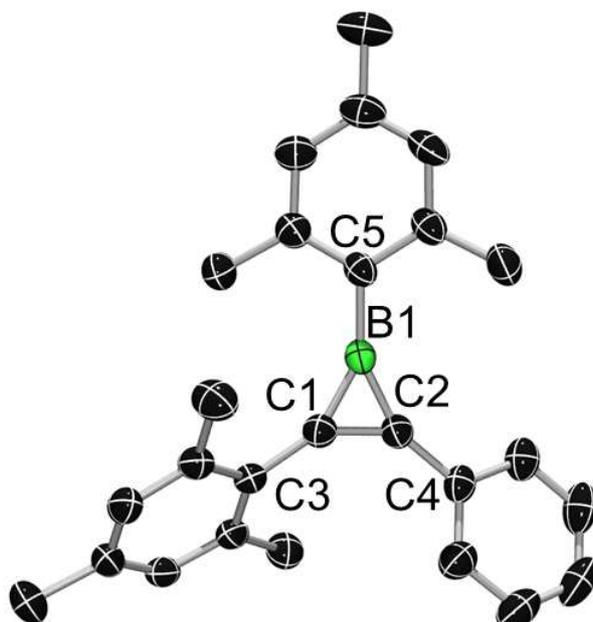
**Schema 32:** Darstellung von **15**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **15** als weißer Feststoff in hoher Ausbeute (89%) isoliert. Verbindung **15** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als mäßig empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Mit protischen Verbindungen reagiert **15** unter Ringöffnung (siehe Abschnitt 2.3.3), wie bereits von Eisch berichtet wurde<sup>[116]</sup>. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf 98.9°C und der Zersetzungspunkt auf >320°C bestimmt werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Multiplett-Resonanzen für die Phenyl-Protonen bei  $\delta = 7.68-7.72$  und  $\delta = 7.40-7.44$ . Die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 6.97$  und  $\delta = 6.94$  im Integrationsverhältnis 1:1 detektiert. Die Signale der Methyl-Protonen der Mesityl-Substituenten finden sich bei  $\delta = 2.54$ , 2.35, 2.34 und  $\delta = 2.09$  im Integrationsverhältnis 2:1:1:2. Die Signale bei  $\delta = 2.54$  und  $\delta = 2.09$  werden der *ortho*- und die bei  $\delta = 2.35$   $\delta = 2.34$  der *para*-Position zugeordnet. Eine Zuordnung der Resonanzen zu der Bor- oder Kohlenstoff-gebundenen Mesityl-Gruppe ist nicht möglich. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist Signale bei  $\delta = 171.1$  und  $\delta = 167.5$  für die Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings auf. Im Bereich  $\delta = 145.35-127.11$  werden die Resonanzen der Aryl-Kohlenstoffatome nachgewiesen. Die Kohlenstoff-Atome der *para*-Methyl-Substituenten werden bei  $\delta = 23.55$  und  $\delta = 20.6$ , die der *ortho*-Methyl-Substituenten bei  $\delta = 21.6$  und  $\delta = 21.28$  detektiert. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **15** wird bei  $\delta = 32.8$  gemessen. Die Ringatmung des Boriren-Rings wird im IR-Spektrum bei 1680 cm<sup>-1</sup> gefunden. Der berechnete Wert liegt bei 1759 cm<sup>-1</sup>. Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt eine intensive Absorptionsbande bei 208 nm ( $\epsilon = 65297 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und weitere Maxima bei 248 nm und 260 nm, die im für Aryl-Gruppen charakteristischen Bereich liegen.



**Abbildung 18:** Cyclovoltogramm von Verbindung **15**.

Das Cyclovoltogramm der Verbindung **15** zeigt eine quasi reversible Reduktion bei -3.1 V, die entweder am Boriren-Ring oder am Phenyl-Substituenten lokalisiert ist (Abbildung 18).

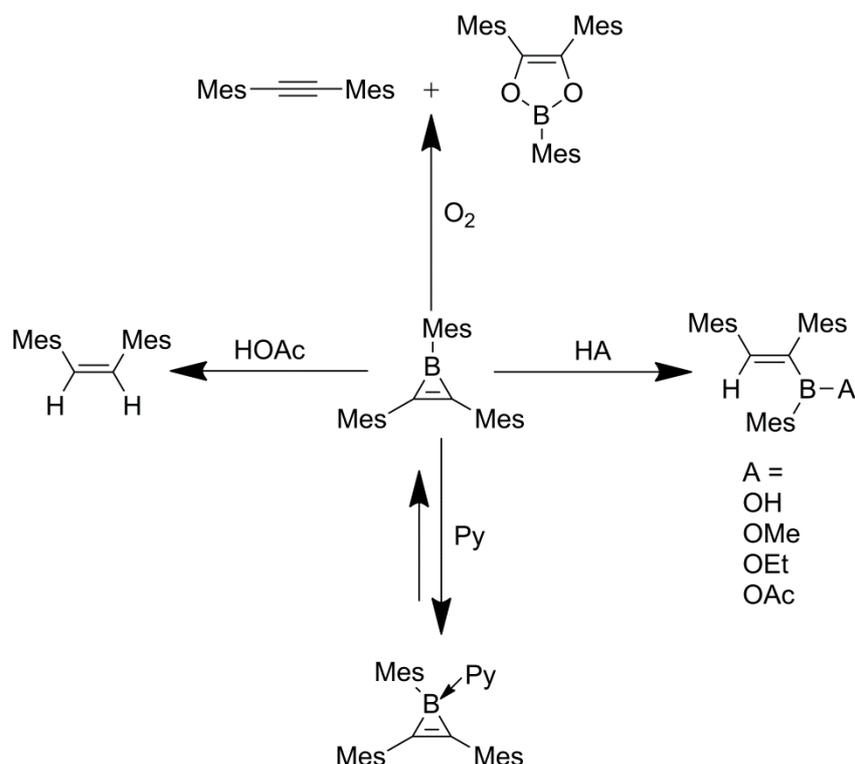


**Abbildung 19:** Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 19) werden durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über drei Wochen erhalten. Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$ . Die C1–C2-Bindung ist mit  $1.370(4)\text{ \AA}$  etwas kürzer als die in 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-Dimesitylboriren (**4**) ( $1.380(9)\text{ \AA}$ )<sup>[116]</sup> und ähnlich der in Triaryl-Cyclopropenylum-Kationen ( $\sim 1.37\text{ \AA}$ )<sup>[98]</sup>, den Verbindungen **6**, **7**, **11** und **12**, Bisborirenen (z. B.  $1.362(3)\text{ \AA}$ ,  $1.367(2)\text{ \AA}$ )<sup>[102]</sup>, Metallboriren-Komplexen (z. B.  $1.367(4)\text{ \AA}$ ,  $1.363(2)\text{ \AA}$ )<sup>[103-105]</sup> und dem Ferroboriren (**5**) ( $1.371(3)\text{ \AA}$ )<sup>[99]</sup>. Die unterschiedliche Länge der B1–C1- ( $1.474(4)\text{ \AA}$ ) und B1–C2-Bindung ( $1.459(4)\text{ \AA}$ ) wird vermutlich durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Mesityl- und Phenyl-Gruppe verursacht. Die entsprechenden Bindungslängen im 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-Dimesitylboriren (**4**) betragen  $1.450(10)\text{ \AA}$  und  $1.464(11)\text{ \AA}$ . Die analogen Bindungen in weiteren bekannten Borirenen sind vergleichbar lang (Di(trimethylsilyl)aminoboriren (**6**) ( $1.485(3)\text{ \AA}$ )<sup>[101]</sup>, Bisborirene (z. B.  $1.473(3)\text{ \AA}$ ,  $1.498(2)\text{ \AA}$ )<sup>[102]</sup>, Metall-Boriren-Komplexe (z. B.  $1.501(2)\text{ \AA}$ ,  $1.474(2)\text{ \AA}$ )<sup>[103-105]</sup>, Ferroboriren (**5**) ( $1.49(4)\text{ \AA}$ )<sup>[99]</sup>). Der C1–B1–C2-Winkel ( $55.7(2)^{\circ}$ ) ist etwas kleiner als der von 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-Dimesitylboriren (**4**) ( $56.6(5)^{\circ}$ ). Andere Literatur bekannte Borirene wie **6**<sup>[101]</sup> ( $52.2(2)^{\circ}$ , Bisborirene<sup>[102]</sup> (z. B.  $54.59(1)^{\circ}$ ) und Metallboriren-Komplexen<sup>[103-105]</sup> (z. B.  $54.52(9)^{\circ}$ ) weisen vergleichbare Winkel auf. Die Abstände zwischen den Kohlenstoff-gebunden Mesityl- (C1–C3:  $1.462(4)\text{ \AA}$ ) und Phenyl-Gruppen (C2–C4:  $1.459(4)\text{ \AA}$ ) und dem Boriren-Ring sind annähernd gleich. In 2-(2,6-Dimethylphenyl)-1,3-Dimesitylboriren (**4**)<sup>[116]</sup> hat der Abstand zwischen der 2,6-Dimethylphenyl-Gruppe und dem Boriren-Ring  $1.463(8)\text{ \AA}$  einen ähnlichen Wert. Der Abstand zwischen der Mesityl-Gruppe und dem Boriren-Ring ist in **4**<sup>[116]</sup> mit  $1.506(9)\text{ \AA}$  hingegen deutlich länger. Der Abstand B1–C5 zwischen dem Boriren-Ring und der exocyclischen Mesityl-Gruppe beträgt  $1.532(4)\text{ \AA}$  und ist annähernd gleich lang wie der in **4**<sup>[116]</sup> ( $1.535(9)\text{ \AA}$ ). Alle drei Aryl-Substituenten sind zur Minimierung der sterischen Wechselwirkung aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht.

## 2.3 Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen

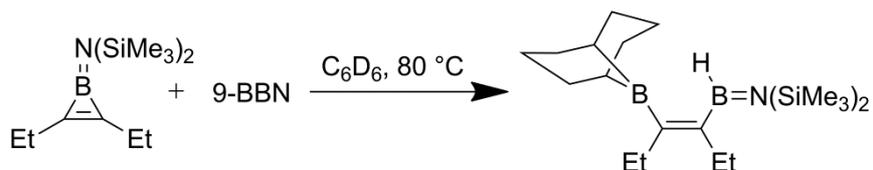
Bisher ist über die Reaktivität der Borirene wenig bekannt. Eisch *et al.* untersucht z. B. die Reaktivität des 1,2,3-(Trimesityl)borirens (Schema 33).<sup>[116]</sup>



**Schema 33:** Bisher durchgeführte Untersuchungen zur Reaktivität von 1,2,3-(Trimesityl)boriren.

Dazu wurde das 1,2,3-(Trimesityl)boriren mit verschiedenen protischen Verbindungen, Pyridin und Sauerstoff umgesetzt. In allen Fällen wurde eine Reaktion am Boriren-Ring beobachtet. Bei Umsetzung mit *tert*-Butyl-Alkohol als H-acide Verbindung wurde eine Öffnung des Boriren-Rings nur nach Zugabe von Pyridin beobachtet.

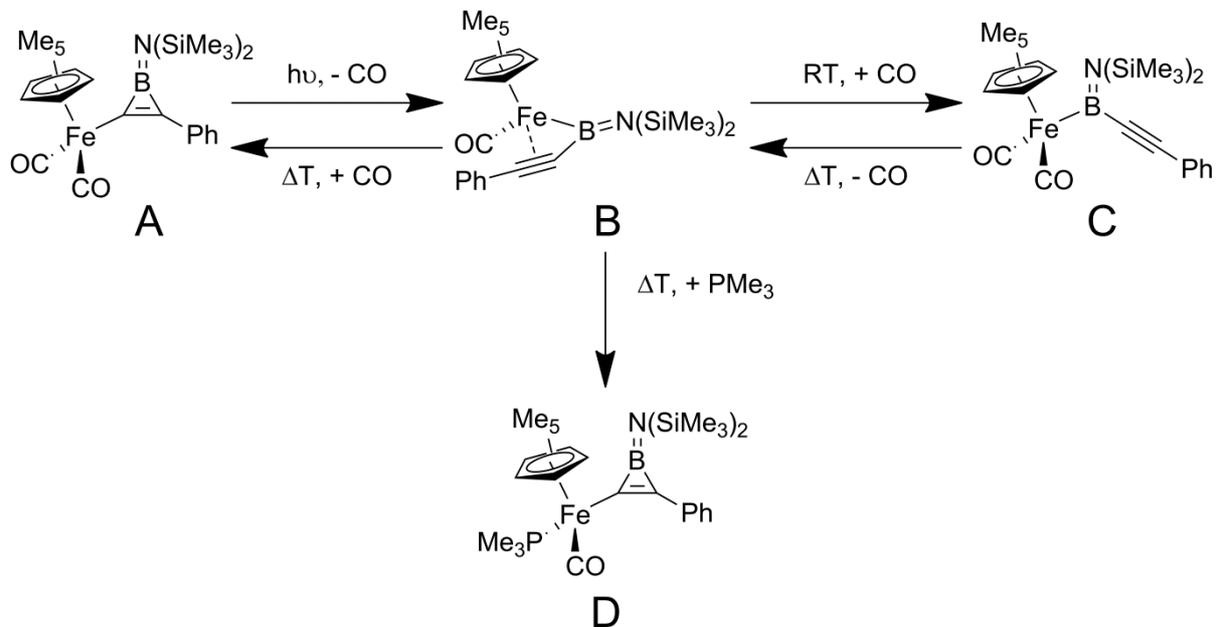
Eine weitere bekannte Reaktion ist die Umsetzung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren mit 9-BBN (Schema 34).



**Schema 34:** Hydroborierung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren.

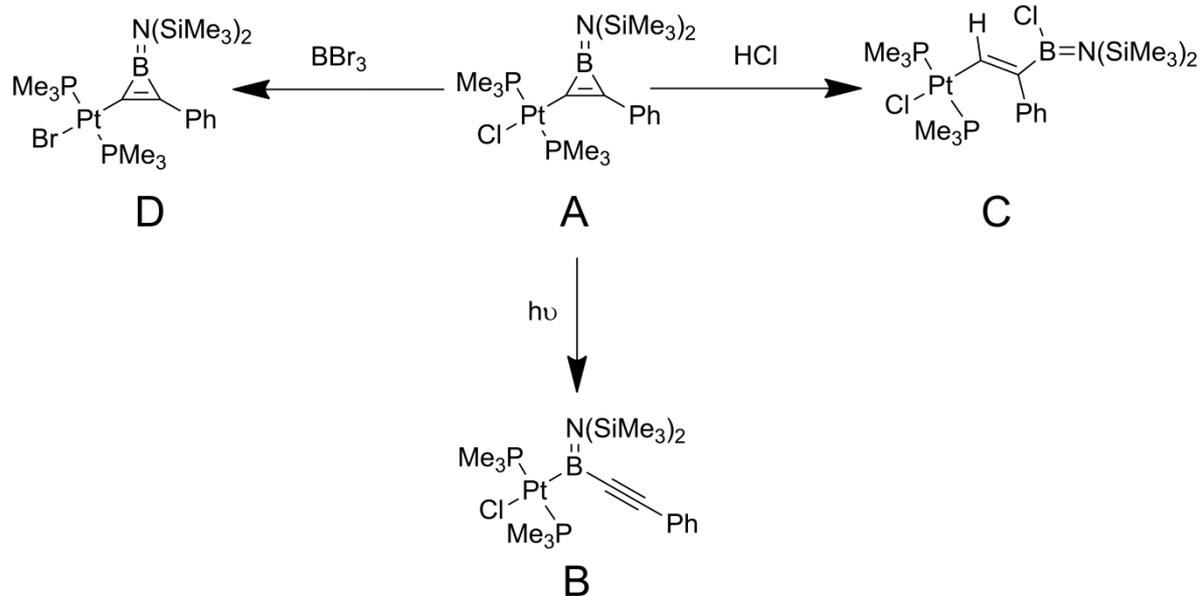
Hierbei wird die B–C-Bindung des Dreirings unter Ausbildung jeweils einer neuen B–C- und B–H-Bindung gebrochen.

Metall-Boriren-Komplexe zeigen aufgrund des Übergangsmetall-Fragments eine ausgeprägte Reaktivität. Viele Reaktionen dieser Substanz-Klasse verlaufen ebenfalls unter Ringöffnung.



**Schema 35:** Untersuchung der Reaktivität von Eisen-Boriren-Komplexen.

Die Bestrahlung des Eisen-Boriren-Komplexes A (Schema 35) führt zur Abspaltung eines CO-Liganden.<sup>[105]</sup> Die freie Koordinationsstelle am Metall wird unter Spaltung des Boriren-Rings gesättigt. Dabei bildet sich ein Eisen-Boryl-Komplex (B), der thermisch mit CO wieder zur Ausgangsverbindung reagiert. Wird die Umsetzung mit CO bei RT durchgeführt, entsteht ein neuer Eisen-Boryl-Komplex (C). Die Umsetzung des Eisen-Boryl-Komplexes (B) mit  $\text{PMe}_3$  anstelle von CO führt zu einem weiteren Eisen-Boriren-Komplex (D).



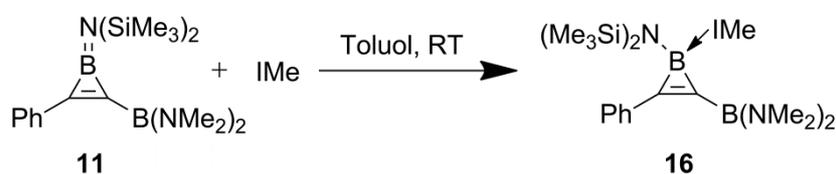
**Schema 36:** Untersuchung der Reaktivität von Platin-Boriren-Komplexen.

Der Boriren-Ring des Platin-Boriren-Komplexes A (Schema 36) wird durch Bestrahlung ebenfalls unter Bildung eines Boryl-Komplexes gespalten (B).<sup>[104]</sup> Die B–C-Bindung des Boriren-Rings kann mit HCl wie in Triarylborirenen gespalten werden (C). Bei Umsetzung mit BBr<sub>3</sub> wird weder ein N-Br-Austausch am Ring-Bor-Atom noch eine Öffnung des Boriren-Rings, sondern ein Cl-Br-Austausch am Platin beobachtet (D).

### 2.3.1 Untersuchungen zur Reaktivität von Borirenen gegenüber von Lewis-Basen

#### 2.3.1.1 Quarternisierung von von 1-Bis(trimethylsilyl)amino]-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren mit IMe

Da Eisch<sup>[115-116]</sup> *et al.* bereits über das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen Trimesitylboriren und seinem Pyridin-Addukt berichteten, wird die stärkere Base IMe zur Quarternisierung des Aminoborirenes **11** verwendet. Bei Umsetzung von Verbindung **11** mit einem oder mehreren Äquivalenten IMe bei RT, zeigt NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle sofortigen Umsatz unter Bildung der neuen Verbindung **16** (Schema 37).

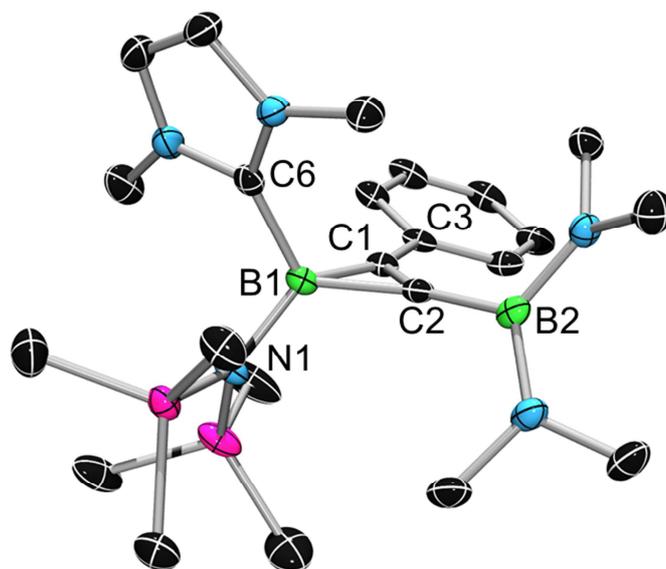


**Schema 37:** Darstellung von **16**.

Verbindung **16** wird nach Aufarbeitung als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 72% isoliert. Sie ist in Alkanen mäßig und in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ether sehr gut löslich. Verbindung **16** erweist sich als mäßig empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen und ist zudem in Dichlormethan und Chloroform nicht stabil. Mittels DTA wird der Schmelzpunkt auf 134.9°C und der Zersetzungspunkt auf ~136.7°C bestimmt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Multipletts bei  $\delta = 7.75\text{-}7.73$ ,  $7.75\text{-}7.73$  und  $\delta = 7.11\text{-}7.08$  für die Protonen der Phenyl-Gruppe. Jeweils ein Singulett wird bei  $\delta = 5.52$  für die Protonen des Rückgrats der Base und bei  $\delta = 3.27$  für die Protonen der Methyl-Gruppen der Base gefunden. Die Singulett bei  $\delta = 2.66$  und  $\delta = 0.35$  entsprechen den Protonen der Boryl- und Silyl-Substituenten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Gruppe im Bereich von  $\delta = 141.79\text{-}125.83$  und die der Kohlenstoff-Atome des Rückgrats der Base bei  $\delta = 119.7$  detektiert. Die Kohlenstoff-Atome der Boryl-Gruppe werden bei  $\delta = 41.19$ , die Kohlenstoff-Atome der Methyl-Gruppen der Base bei  $\delta = 36.75$  und die der Silyl-Gruppe bei  $\delta = 5.07$  jeweils als Singulett nachgewiesen. Das Signal bei  $\delta = 33.9$  im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum entspricht dem Bor-Atom der exocyclischen Boryl-Gruppe. Das Signal des quaternisierten Ring-Bor-Atoms erscheint bei  $\delta = -18.4$  und ist gegenüber der

## Borirene

Ausgangsverbindung etwa 50 ppm hochfeld verschoben. Im IR-Spektrum wird eine Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  als C=C-Streckschwingung des Boriren-Rings identifiziert. Der berechnete Wert liegt bei  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt eine Absorptionsbande bei 250 nm, die für Aryl-Gruppen charakteristisch ist. Das Cyclovoltogramm der Verbindung **16** lässt eine Oxidation bei  $-0.1\text{ V}$  erkennen, die vermutlich mit der Abspaltung der Base verbunden ist.



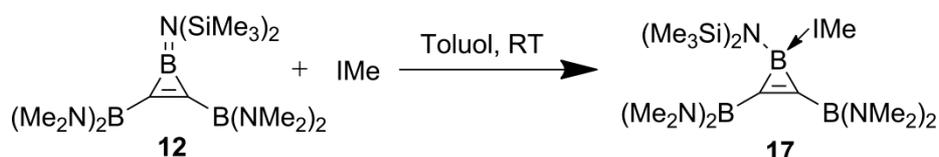
**Abbildung 20:** Molekülstruktur von **16** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 20) werden durch Lagerung einer Toluol/Pentan-Lösung bei  $-30\text{ °C}$  über 40 d erhalten. Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die C1–C2-Bindungslänge ist mit  $1.330(2)\text{ Å}$  kürzer als im Ausgangsboriren **11** ( $1.366(2)\text{ Å}$ ). Die Abstände B1–C1 ( $1.561(2)\text{ Å}$ ) und B1–C2 ( $1.628(2)\text{ Å}$ ) sind hingegen deutlich länger als in **11** (B1–C1:  $1.478(2)\text{ Å}$ ; B1–C2:  $1.498(2)\text{ Å}$ ). Der Unterschied zwischen der B1–C1- und B1–C2-Bindungslänge beträgt im Vergleich zur Ausgangsverbindung **11**  $0.067\text{ Å}$  statt  $0.02\text{ Å}$ . Die B1–C2-Bindung ( $1.628(2)\text{ Å}$ ) ist länger als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57\text{ Å}$ ). Der C1–B1–C2-Winkel von  $49.24(8)^\circ$  ist um  $5.46^\circ$  kleiner als in der Ausgangsverbindung **11** ( $54.7(1)^\circ$ ). Der Abstand C1–C3 zwischen dem Boriren-Ring und der exocyclischen Phenyl-Gruppe beträgt  $1.469(2)\text{ Å}$ . Er ist minimal länger als in der Ausgangsverbindung **11** ( $1.462(2)\text{ Å}$ ). Die C3-Phenyl-Gruppe ist  $18.3(1)^\circ$  aus der Ebene des

Boriren-Rings gedreht. In **11** beträgt die Verdrehung  $12.4(2)^\circ$ . Ursache dafür ist vermutlich die durch Einführung von IMe ungünstigere Sterik. Der Abstand C2–B2 der Boryl-Gruppe vom Boriren-Ring beträgt  $1.553(2) \text{ \AA}$  und ist dem in der Ausgangsverbindung **11** ( $1.558(2) \text{ \AA}$ ) vergleichbar. Die B2NN-Ebene ist zur Ebene des Boriren-Rings um  $63.4(1)^\circ$  gedreht. Der Unterschied zur Ausgangsverbindung **11** ( $\sim 75.0^\circ$ ) ist durch die veränderte Sterik bedingt. Die B1–N1-Bindungslänge ist mit  $1.560(2) \text{ \AA}$  größer als in der Ausgangsverbindung **11** ( $1.423(2) \text{ \AA}$ ) und der Summe der Kovalenzradien von Bor und Stickstoff ( $1.55 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> ähnlich. Das weist auf das Vorliegen einer B–N-Bindung hin. Die neu entstandene B1–C6-Bindung ist  $1.626(2) \text{ \AA}$  lang und somit etwas kürzer als bei NHC-Addukten von  $\text{BEt}_3$ <sup>[123]</sup>.

### 2.3.1.2 Quarternisierung von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethylaminoboryl)-boriren mit IMe

In Abschnitt 2.3.1.1 wurde beschrieben, dass Verbindung **11** mit seinem Addukt **16** kein Gleichgewicht bildet, sondern das Addukt **16** isoliert werden kann. Dieses Vorgehen wird auf Verbindung **12** übertragen, um das entsprechende Addukt **17** zu isolieren (Schema 38).



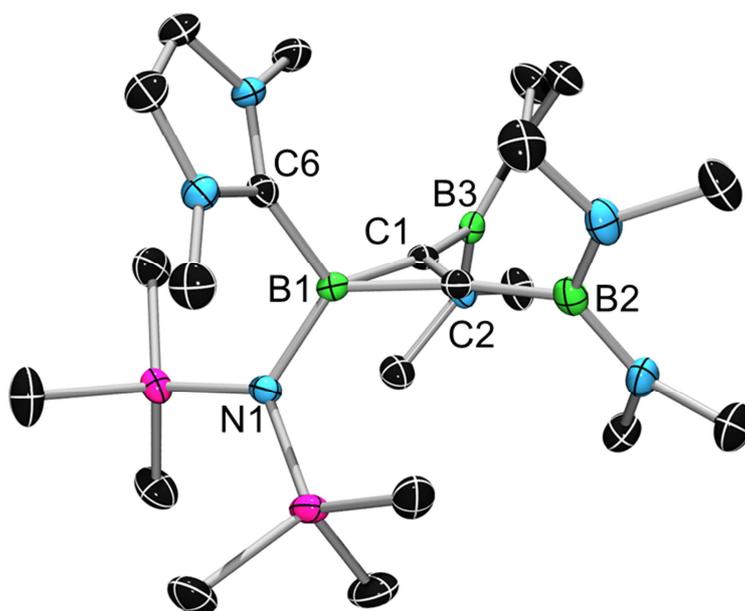
**Schema 38:** Darstellung von **17**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **17** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 72 % isoliert. Verbindung **17** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut und in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ethern sehr gut löslich und erweist sich als mäßig empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Verbindung **17** ist in Dichlormethan und Chloroform nicht stabil. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf  $119.1^\circ\text{C}$  und der Zersetzungspunkt auf  $\sim 168.6^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jeweils ein Singulett bei  $\delta = 5.65$  für die Protonen des Basen-Rückgrates und bei  $\delta = 3.38$  für die Protonen der Methyl-Gruppen der Base. Singuletts für die Protonen der Boryl- und Silyl-Substituenten sind bei  $\delta = 2.75$  und  $\delta = 0.35$  zu beobachten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird bei  $\delta = 172.05$  ein Quartett mit einer  $^1J_{\text{B-C}}$ -Kopplungskonstante von 71 Hz detektiert, das dem Carben-Kohlenstoff von IMe entspricht. Die Resonanz bei  $\delta = 165.94$

## Borirene

---

weist keine Kopplung auf und ist den äquivalenten Kohlenstoffen des Boriren-Rings zuzuordnen. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Rückgrats der Base werden bei  $\delta = 119.29$ , die der Boryl-Gruppe bei  $\delta = 41.06$ , die der Methyl-Gruppen der Base bei  $\delta = 35.7$  und die der Silylgruppe bei  $\delta = 5.01$  gefunden. Das Signal bei  $\delta = 33.8$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum entspricht den Bor-Atomen der exocyclischen Boryl-Gruppe. Das Signal des quaternisierten Ring-Bor-Atoms erscheint gegenüber dem der Ausgangsverbindung **12** um etwa 50 ppm hochfeldverschoben bei  $\delta = -20.0$ . Im IR-Spektrum wird eine Bande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  für die C=C-Streckschwingung des Boriren-Rings gemessen. Der berechnete Wert liegt bei  $1661\text{ cm}^{-1}$ . Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum weist eine Schulter bei 224 nm auf. Das Cyclovoltogramm der Verbindung **17** zeigt Oxidationen bei  $-0.63\text{ V}$  und  $-0.23\text{ V}$ , die vermutlich mit der Abspaltung der Base verbunden sind.



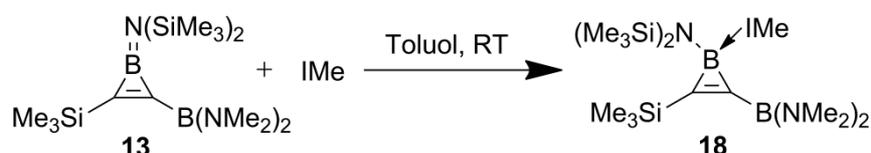
**Abbildung 21:** Molekülstruktur von **17** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 21) werden durch Eindampfen einer Benzol-Lösung erhalten. Verbindung **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die C1–C2-Bindungslänge ist mit  $1.339(2)\text{ \AA}$  gegenüber der des Ausgangsborirens **12** ( $1.382(2)\text{ \AA}$ ) verkürzt, während die B1–C1- ( $1.590(2)\text{ \AA}$ ) und B1–C2-Bindungslängen ( $1.584(2)\text{ \AA}$ ) signifikant größer sind (**12**: B1–C1:  $1.478(2)\text{ \AA}$ ; B1–C2:  $1.476(2)\text{ \AA}$ ) und ungefähr der Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57\text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> entsprechen. Der C1–B1–C2-Winkel von  $49.7(1)^\circ$  wird durch die Quarternisierung  $6.01^\circ$  kleiner (**12**:  $55.8(1)^\circ$ ). Die

Abstände C1–B3 und C2–B2 der Boryl-Gruppen vom Boriren-Ring sind gleich (1.556(2) Å) und etwas kürzer als in Ausgangsverbindung **12** (C1–B3: 1.564(2) Å; C2–B2: 1.560(2) Å). Die Boryl-Gruppen sind aus der Ebene des Boriren-Rings (B2NN: 67.7(1)°; B3NN: 66.3(1)°) gedreht. Der Unterschied zu **12** (B2NN: 77.7(1)°; B3NN: 68.8(1)°) ist durch die veränderte Sterik bedingt. Der Abstand B1–N1 (1.569(2) Å) wird durch die Quarternisierung des Ring-Bor-Atoms im Vergleich zu **12** (1.430(2) Å) erkennbar größer und entspricht der Summe der Kovalenzradien von Bor und Stickstoff ( $\sum Csp^2N = 1.55 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Somit kann von einer B–N-Bindung gesprochen werden. Die neue B1–C6-Bindung hat eine Länge von 1.629(2) Å und ist etwas kürzer als die in den NHC-Addukten von  $BEt_3$ <sup>[123]</sup>.

### 2.3.1.3 Quarternisierung von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren mit IMe

Das Konzept der Quarternisierung mit IMe wird auch auf Verbindung **13** angewandt. Verbindung **18** wird gleicher Weise wie **16** synthetisiert (Schema 39).



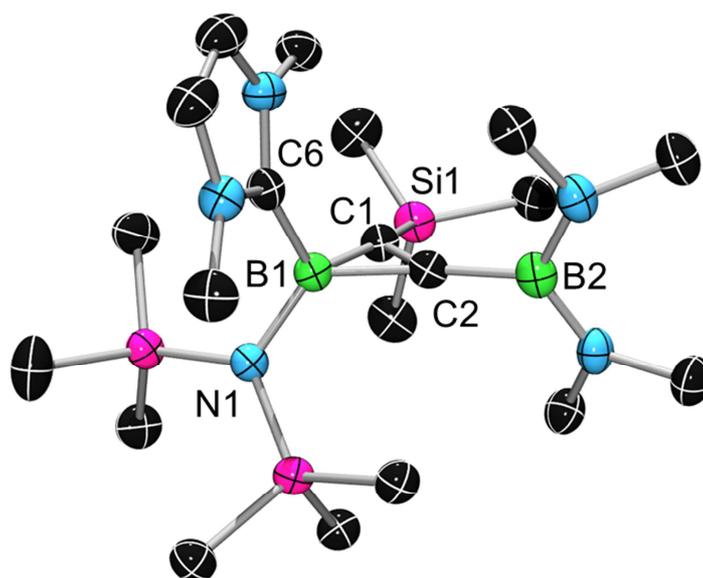
**Schema 39:** Darstellung von **18**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **18** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 56% isoliert. Verbindung **18** ist in Alkanen gut sowie in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ether sehr gut löslich. Sie erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen sowie Dichlormethan und Chloroform. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf 120.0 °C und der Zersetzungspunkt auf ~159.0 °C bestimmt werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett bei  $\delta = 5.57$  für die Protonen des Basenrückgrates und bei  $\delta = 3.22$  für die Protonen der Methyl-Gruppen der Base. Die Singuletts bei  $\delta = 2.53$ , 0.46 und  $\delta = 0.34$  im Integrationsverhältnis 4:3:6 entsprechen den Protonen der Boryl- und Silyl-Substituenten. Die dem Basen-Kohlenstoff-Atom entsprechende Resonanz bei  $\delta = 172.1$  im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum spaltet in ein Quartett auf. Die <sup>1</sup>J<sub>B-C</sub>-Kopplungskonstante beträgt ~71 Hz. Die Signale der Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings erscheinen bei  $\delta = 179$  und  $\delta = 165$  als breite Singuletts. Die der Kohlenstoff-Atome

## Borirene

---

des Rückgrates der Base finden sich bei  $\delta = 119.29$ . Die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Boryl-Gruppe werden bei  $\delta = 41.06$  und die der Base bei  $\delta = 35.71$  nachgewiesen. Die Kohlenstoff-Atome der Silyl-Gruppen erscheinen bei  $\delta = 5.01$ . Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist das Signal der exocyclischen Boryl-Gruppe bei  $\delta = 34.7$  und das quarternisierte Ring-Bor-Atom bei  $\delta = -20.1$  nachweisbar. IR-spektroskopisch wird die Streckschwingung der C=C-Bindung des Dreirings bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Der berechnete Wert beträgt  $1686\text{ cm}^{-1}$ . Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum lässt keine charakteristischen Absorptionen erkennen. Das Cyclovoltogramm der Verbindung **18** zeigt eine Oxidation bei  $-0.1\text{ V}$ , die vermutlich mit der Abspaltung der Base verbunden ist.



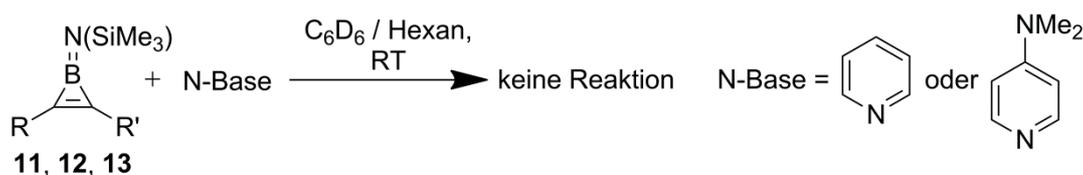
**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **18** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 22) werden durch sechstägige Lagerung einer Benzol/Hexan-Lösung bei  $5^\circ\text{C}$  erhalten. Verbindung **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die C1–C2-Bindungslänge ist mit  $1.341(2)\text{ \AA}$  kürzer als in anderen bekannten Borirenen (siehe Abschnitt 2.2) und vergleichbar mit der in **16** ( $1.330(2)\text{ \AA}$ ) und **17** ( $1.339(2)\text{ \AA}$ ). Der Abstand B1–C1 ( $1.581(3)\text{ \AA}$ ) ist etwas kleiner als der Abstand B1–C2 ( $1.608(2)\text{ \AA}$ ). Das gleiche Phänomen kann bei Verbindung **16** (B1–C1:  $1.561(2)\text{ \AA}$ ; B1–C2:  $1.628(2)\text{ \AA}$ ) beobachtet werden, während die Diboryl-funktionalisierte Verbindung **17** (B1–C1:  $1.590(2)\text{ \AA}$ ; B1–C2:  $1.584(2)\text{ \AA}$ ) annähernd gleich lange Bindungen aufweist. Die Bindungslängen entsprechen etwa der Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57\text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>.

Der C1-B1-C2-Winkel ist mit  $48.89(9)^\circ$  kleiner als in nicht quarternisierten Borirenen (siehe Abschnitt 2.2) und ist ähnlich **16** ( $49.24(8)^\circ$ ) und **17** ( $49.7(1)^\circ$ ). Der Abstand der exocyclischen Borylgruppe vom Boriren-Ring beträgt  $1.556(2) \text{ \AA}$ . Er entspricht den Abständen in Verbindung **17** (C1–B3 = C2–B4:  $1.556(2) \text{ \AA}$ ) und ist vergleichbar dem Abstand in **16** (C2–B2:  $1.553(2) \text{ \AA}$ ) sowie der Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{B} = 1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Die Boryl-Gruppe ist um  $77.00(1)^\circ$  aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht und steht somit fast senkrecht darauf. Die Trimethylsilyl-Gruppe ist  $1.843(2) \text{ \AA}$  vom Boriren-Ring entfernt. Dieser Abstand entspricht der Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{Si} = 1.84 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> und ist damit etwas kleiner als der Abstand der Silyl-Gruppen vom Boriren-Ring in **6** ( $1.861(2) \text{ \AA}$ )<sup>[101]</sup>. Die B1–N1-Bindung ist mit  $1.554(3) \text{ \AA}$  minimal kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{N} = 1.55 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> und die B1–N1-Bindung in **16** ( $1.560(2) \text{ \AA}$ ) bzw. **17** ( $1.569(2) \text{ \AA}$ ). Die neue B1–C6-Bindung ist  $1.612(3) \text{ \AA}$  lang und damit etwas kürzer als bei den NHC-Addukten von  $\text{BEt}_3$ <sup>[123]</sup> oder **16** (B1–C6:  $1.626(2) \text{ \AA}$ ) und **17** (B1–C6:  $1.629(2) \text{ \AA}$ ).

### 2.3.1.4 Umsetzung der Aminoborirene **7**, **11** und **12** mit Stickstoff-Basen

Da die Aminoborirene **11**, **12** und **13** bereitwillig mit der starken Base IMe reagieren, wird in Anlehnung an Eisch<sup>[115-116]</sup> ihr Verhalten gegenüber weniger basischen Pyridin-Verbindungen untersucht, um Informationen über den aciden Charakter der Borirene zu erhalten.



**Schema 40:** Umsetzung der Aminoborirene **11**, **12** und **13** mit Stickstoff-Basen.

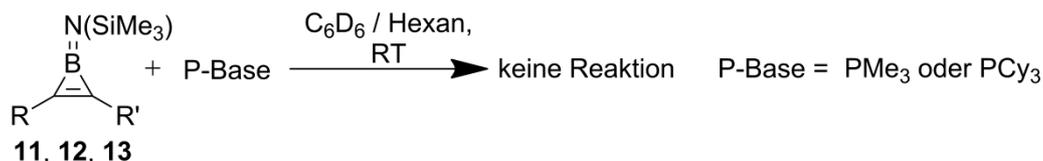
Umsetzung der Borirene **11**, **12** und **13** mit Pyridin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT führt zu keiner Reaktion (Schema 40). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht zwischen freiem Boriren und Addukt vollständig auf der Seite des freien Borirens liegt. Da die entsprechenden Addukte möglicherweise in Hexan unlöslich sind, wird die Reaktion in Hexan durchgeführt, um sie so dem Gleichgewicht zu entziehen. Dabei kann ebenso wie bei der Umsetzung mit der stärkeren Pyridin-Base DMAPA keine Reaktion beobachtet werden. Die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der exocyclischen Amino-

# Borirene

Gruppe mit dem  $p_z$ -Orbitals des Ring-Bor-Atoms ist offensichtlich zu stark, als dass sie durch Pyridin-Basen aufgehoben werden könnte.

## 2.3.1.5 Umsetzung der Aminoborirene **11**, **12** und **13** mit Phosphor-Basen

Das Verhalten der Aminoborirene **11**, **12** und **13** gegenüber weichen Basen wird durch Umsetzung mit  $\text{PMe}_3$  und  $\text{PCy}_3$  untersucht.

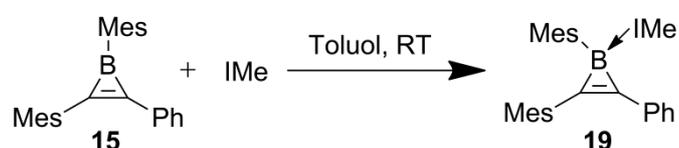


**Schema 41:** Umsetzung der Aminoborirene **11**, **12** und **13** mit Phosphor-Basen.

Wie bei den in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführten Umsetzungen ist keine Reaktion nachweisbar (Schema 41). Phosphane können wie Pyridin-Basen offenbar keine Addukte mit Aminoborirenen bilden.

## 2.3.1.6 Quarternisierung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit IMe

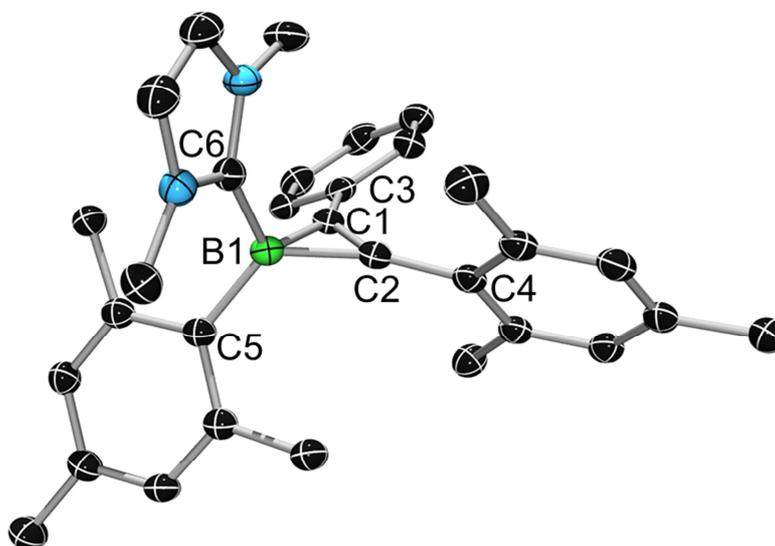
Wie die Aminoborirene **11**, **12** und **13** wird das Triarylboriren **15** mit der starken Base IMe quarternisiert. Diese Reaktion sollte bereitwilliger ablaufen, da hier das  $p_z$ -Orbital des Ring-Bor-Atoms nicht durch das freie Elektronenpaar einer Amino-Funktion abgesättigt ist. Verbindung **19** wird wie **16** synthetisiert (Schema 42).



**Schema 42:** Darstellung von **19**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **19** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 88 % isoliert. Verbindung **19** ist in Alkanen gut und in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ether sehr gut löslich. Sie erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit, protischen Verbindungen und Dichlormethan sowie Chloroform. Mittels DTA kann kein Schmelzpunkt sondern nur ein Zersetzungspunkt bei  $200.5^\circ\text{C}$  gemessen werden. Das

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist für die Protonen des Phenyl-Substituenten Multipletts bei  $\delta = 7.61$ - $7.60$ ,  $7.23$ - $7.20$  und  $\delta = 7.06$ - $7.03$  auf. Für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen werden Singulets bei  $\delta = 6.98$  und  $\delta = 6.95$  im Integrationsverhältnis 2:2:1:2:2 nachgewiesen. Die Protonen des Basenrückgrats erscheinen bei  $\delta = 5.47$  und die der Methyl-Gruppen der Base bei  $\delta = 2.95$ . Die Methyl-Protonen der Mesityl-Ringe werden bei  $\delta = 2.46$ ,  $2.34$ ,  $2.26$  und  $\delta = 2.06$  im Integrationsverhältnis 2:1:2:1 detektiert. Die Signale der Kohlenstoff-Atome der Aryl-Gruppen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 141.92$ - $125.81$  und des Basen-Rückgrats bei  $\delta = 119.59$  gemessen. Die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Base werden bei  $\delta = 36.11$  und die der Aryl-Substituenten bei  $\delta = 24.15$ ,  $21.33$  und  $\delta = 21.19$  gefunden. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt eine für quartäre Bor-Atome typische Resonanz bei  $\delta = -23.3$ . IR-spektroskopisch wird die Streckschwingung der C=C-Bindung des Dreirings auf  $1693\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der berechnete Wert beträgt  $1763\text{ cm}^{-1}$ . Ein in Hexan aufgenommenes UV/Vis-Spektrum weist eine intensive Absorptionsbande bei  $254\text{ nm}$  auf, die für Aryl-Gruppen charakteristisch ist, und eine Schulter bei ca.  $280\text{ nm}$ . Wie die zuvor beschriebenen Addukte **16**, **17** und **18** zeigt Verbindung **19** eine irreversible Oxidation bei  $-0.1\text{ V}$ , welche vermutlich mit der Abspaltung der Base verbunden ist.



**Abbildung 23:** Molekülstruktur von **19** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

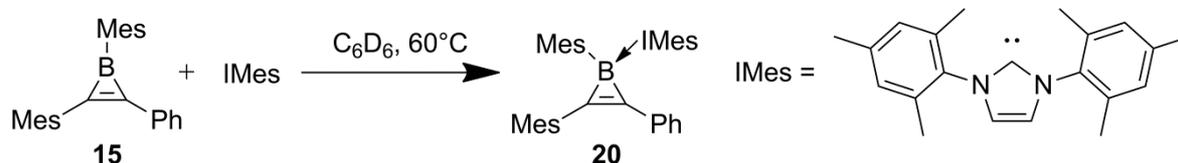
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 23) werden durch langsames Eindampfen einer Benzol-Lösung erhalten. Verbindung **19** kristallisiert in der triklinen

## Borirene

Raumgruppe Pi. Die C1–C2-Bindungslänge ist mit 1.315(2) Å gegenüber der Ausgangsverbindung **15** (1.370(4) Å) um 4% kürzer. Die B1–C1- (1.589(2) Å) und die B1–C2-Bindungen (1.619(2) Å) werden in der gleichen Größenordnung (9% bzw. 10%) länger als in **15** (B1–C1: 1.459(4) Å; B1–C2: 1.474(4) Å). Der C1-B1-C2-Winkel (48.39(7)°) ist um 7.33° kleiner als in **15** (55.7(2)°). Die Kohlenstoff-gebundene Phenyl- (C1–C3: 1.458(2) Å) und Mesityl-Gruppe (C2–C4: 1.460(2) Å) haben fast den gleichen Abstand zum Boriren-Ring. Die Unterschiede zu **15** (C1–C3: 1.462(4) Å; C2–C4: 1.459(4) Å) sind gering. Der Abstand zwischen der exocyclischen Mesityl-Gruppe und dem Ring-Bor-Atom (1.614(2) Å) ist im Vergleich zu dem in Ausgangsverbindung **15** (1.532(2) Å) verlängert und größer als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{B} = 1.57 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung sind die exocyclische Phenyl-Gruppe (**19**: 36.4(1)°; **15**: 21.6(3)°) und Mesityl-Gruppe (**19**: 56.2(1)°; **15**: 49.5°) stärker aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht. Der Abstand B1–C6 zwischen dem Carben-Kohlenstoff-Atom und dem Ring-Bor-Atom beträgt 1.614(2) Å und ist etwas kürzer als bei den NHC-Addukten von  $\text{BEt}_3$ <sup>[123]</sup>. Trotz des Amino-Substituenten am Ring-Bor-Atom weisen die Boriren-Addukte **16** (1.626(2) Å), **17** (1.629(2) Å) und **18** (1.612(3) Å) ähnliche Bindungslängen auf.

### 2.3.1.7 Quarternisierung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit IMes

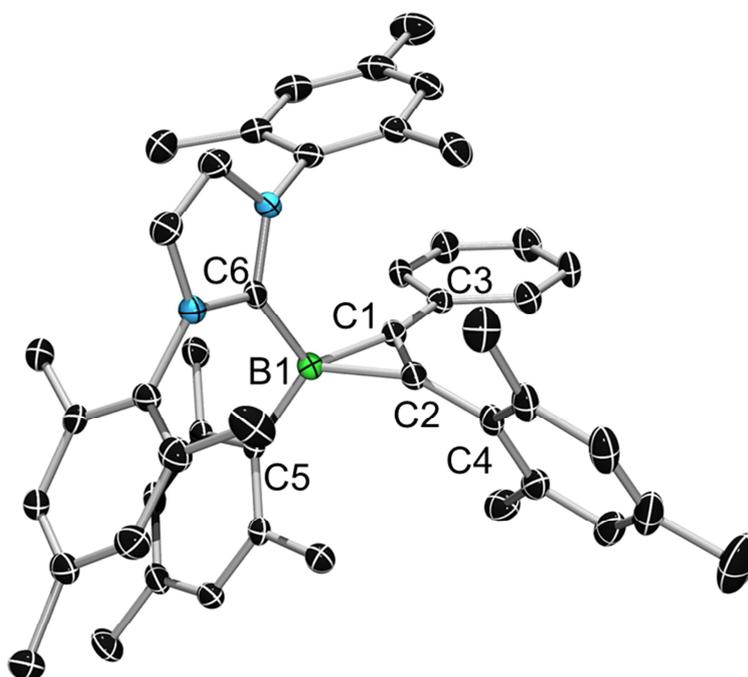
Um Informationen über sterische Grenzen der Quarternisierung des Triarylborirens **15** zu erhalten, wird **15** mit der sterisch anspruchsvollen Base IMes umgesetzt (Schema 43). Bei Umsetzung von Verbindung **15** mit einer äquimolaren Menge IMes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle auch nach zwei Tagen bei RT keinen vollständigen Umsatz. Erst nach Erhitzen auf 60°C über einen Tag kann ein vollständiger Umsatz zu **20** detektiert werden.



**Schema 43:** Darstellung von **20**.

Nach Aufarbeitung wird **20** als weißer Feststoff isoliert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist Multipletts bei  $\delta = 7.25\text{-}7.21$  und  $\delta = 6.98\text{-}6.89$  im Integrationsverhältnis 2:3 für die Protonen

der Phenyl-Gruppe auf. Für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen werden Singulett bei  $\delta = 6.79$ ,  $6.63$ ,  $6.40$  und  $\delta = 6.24$  im Integrationsverhältnis 1:1:1:1 gemessen. Die Protonen des Rückrats von IMes werden bei  $\delta = 5.80$  als Singulett detektiert. Dies deutet auf eine freie Rotation der Base hin. Die Protonen der Methylgruppen finden sich als breite Signale bei  $\delta = 2.95$  und  $\delta = 1.85$  im Integrationsverhältnis 1:2 sowie als scharfe bei  $\delta = 2.24$ ,  $2.22$ ,  $2.16$ ,  $2.13$ ,  $2.08$  und  $\delta = 2.00$  im Verhältnis 1:1:1:2:2:2. Die beiden verbreiterten Signale bei  $\delta = 2.95$  und  $\delta = 1.85$  weisen auf das Vorliegen einer Rotationshinderung eines Mesityl-Substituenten hin. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = -20.1$ , die typisch für ein quartäres Bor-Atom ist.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **20** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

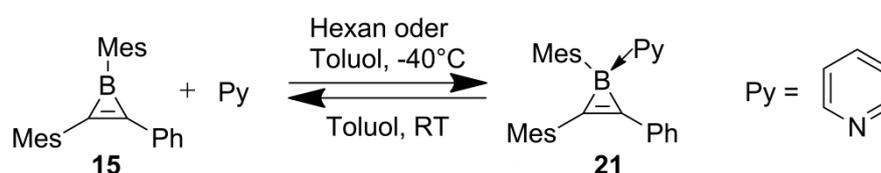
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 24) werden durch langsames Eindampfen einer Benzol/THF-Lösung erhalten. Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die C1–C2-Bindung ist mit  $1.315(2)$  Å um 4% kürzer als die der Ausgangsverbindung **15** ( $1.370(4)$  Å) und genauso lang wie die in **19**. Die B1–C1- ( $1.584(3)$  Å) und die B1–C2-Bindung ( $1.629(3)$  Å) sind in der gleichen Größenordnung (9% bzw. 11%) länger als in **15** (B1–C1:  $1.589(2)$  Å; B1–C2:  $1.474(4)$  Å). Im Vergleich zum IMe-Addukt **19** ist die B1–C1- etwas kürzer und die B1–C2-Bindung etwas länger (**19**: B1–

## Borirene

C1: 1.589(2) Å; B1–C2: 1.619(2) Å). Die unterschiedliche Länge der beiden Bindungen ist vermutlich auf den größeren sterischen Anspruch der IMes-Gruppe zurückzuführen. Der C1–B1–C2-Winkel (48.3(1)°) ist um 7.4° kleiner als im Triarylboriren **15** (55.7(2)°) und entspricht dem in **19** (48.39(7)°). Die Kohlenstoff-gebundene Phenyl-Gruppe (C1–C3: 1.463(2) Å) hat einen etwas kürzeren Abstand zum Boriren-Ring als die Mesityl-Gruppe (C2–C4: 1.476(2) Å). Die Unterschiede zu **15** (C1–C3: 1.462(4) Å; C2–C4: 1.459(4) Å) und **19** (C1–C3: 1.458(2) Å; C2–C4: 1.460(2) Å) sind gering. Der Abstand zwischen der exocyclischen Mesityl-Gruppe und dem Ring-Bor-Atom (B1–C5: 1.625(2) Å) ist größer als in **15** (1.532(2) Å) und dem IMe-Addukt **19** (1.614(2) Å) sowie die Summe der Kovalenzradien ( $\sum BC_{sp^2} = 1.57 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung (**15**: 21.6(3)°) und dem IMe-Addukt (**19**: 36.4(1)°) ist die exocyclische Phenyl-Gruppe (7.8(2)°) fast coplanar mit dem Boriren-Ring. Die Kohlenstoff-gebundene Mesityl-Gruppe ist hingegen mit 67.1(2)° (**15**: 49.5°; **19**: 56.2(1)°) stärker aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht. In Verbindung **20** beträgt der Abstand B1–C6 zwischen dem Carben-Kohlenstoff-Atom und dem Ring-Bor-Atom 1.629(2) Å. Diese Bindungslänge ist damit im Vergleich zum IMe-Addukt **19** (1.614(2) Å) verlängert. Die Ursache dafür ist vermutlich der größere sterische Anspruch des IMes-Liganden. Sie ist aber etwas kürzer als bei NHC-Addukten von  $BEt_3$ <sup>[123]</sup>.

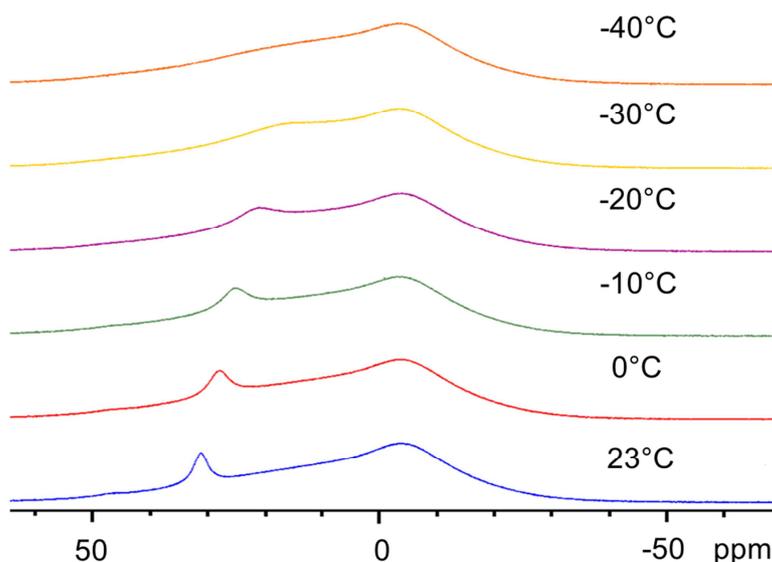
### 2.3.1.8 Quarternisierung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Pyridin

Da im Triarylboriren **15** das  $p_z$ -Orbital des Ring-Bor-Atoms nicht durch das freie Elektronenpaar einer Amino-Funktion abgesättigt wird, ist in diesem System die Bereitschaft zur Addukt-Bildung größer als in Aminoborirenen. Eisch *et al.* berichteten bereits vom Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen freien Triarylborirenen und ihren Pyridin-Addukten, die allerdings nur unzureichend untersucht wurden.<sup>[116]</sup> Umsetzung von **15** mit Pyridin in Hexan hat das sofortige Ausfallen eines Feststoffes (**21**) zur Folge (Schema 44)



**Schema 44:** Umsetzung von **15** mit Pyridin.

Verbindung **21** wird als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 38% isoliert. Verbindung **21** ist in Alkanen schlecht und in Pyridin gut löslich. In aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, Dichlormethan und Chloroform ist **21** nicht stabil. Bei Lösen des Feststoffes wird NMR-spektroskopisch eine Dissoziation der Base beobachtet. Durch Zugabe von weiteren Äquivalenten Base oder Kühlen der Probe kann das Gleichgewicht auf die Seite des Adduktes verschoben werden. Die schwache Bindung der Base an das Ring-Bor-Atom wird durch Elementaranalysen bestätigt, die durchgehend einen zu niedrigen Stickstoff-Wert erkennen lassen. Verbindung **21** erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf 108.36°C und der Zersetzungspunkt auf >320°C bestimmt werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen bei -40°C. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist Multipletts für arylischen Protonen der Pyridin- und Phenyl-Gruppen bei  $\delta = 8.49-8.48$ , 7.86-7.83, 7.59-7.57 und  $\delta = 7.41-7.29$  im Integrationsverhältnis 2:1:2:5 auf. Die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 6.87-6.85$  als verbreiterte Singulets und die Methyl-Protonen bei  $\delta = 2.38$ , 2.28, 2.26 und  $\delta = 1.85$  als Singulets im Integrationsverhältnis 2:3:1:1:3 detektiert. Folglich können die Signale bei  $\delta = 2.38$  und  $\delta = 1.85$  der *ortho*- und die bei  $\delta = 2.28$  und  $\delta = 2.26$  der *para*-Position zugeordnet werden. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist im Bereich von  $\delta = 148.3-126.96$  14 Signale für arylische Kohlenstoff-Atome auf, die nicht im Einzelnen zugeordnet werden können. Die Resonanzen der Methyl-Kohlenstoffe werden bei  $\delta = 23.39$ , 21.13, 20.90  $\delta = 20.43$  gefunden.



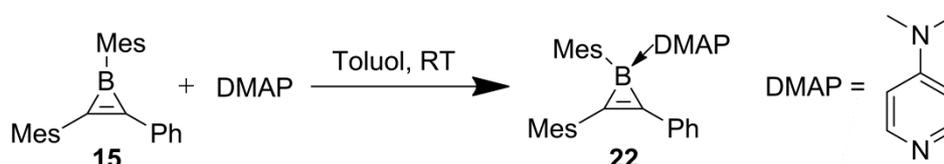
**Abbildung 25:** Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Verbindung **21** bei verschiedenen Temperaturen.

## Borirene

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von Verbindung **21** wird vom Signal des Bor-Silicat-NMR-Rohrs überlagert und liegt bei  $\delta \approx 0$ . Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 25) zeigen eine Verschiebung der Resonanz von  $\delta = 32.8$  (freies Boriren) bei RT nach  $\delta \approx 0$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Die chemischen Verschiebungen der Bor-Atome von Borolen<sup>[124]</sup> und  $\text{BPh}_3$ -Addukten<sup>[125-128]</sup>, die mit Stickstoff-Basen quarternisiert werden, liegen im gleichen Bereich. IR-spektroskopisch wird die Streckschwingung der C=C-Bindung des Dreirings bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  gemessen.

### 2.3.1.9 Quarternisierung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit DMAP

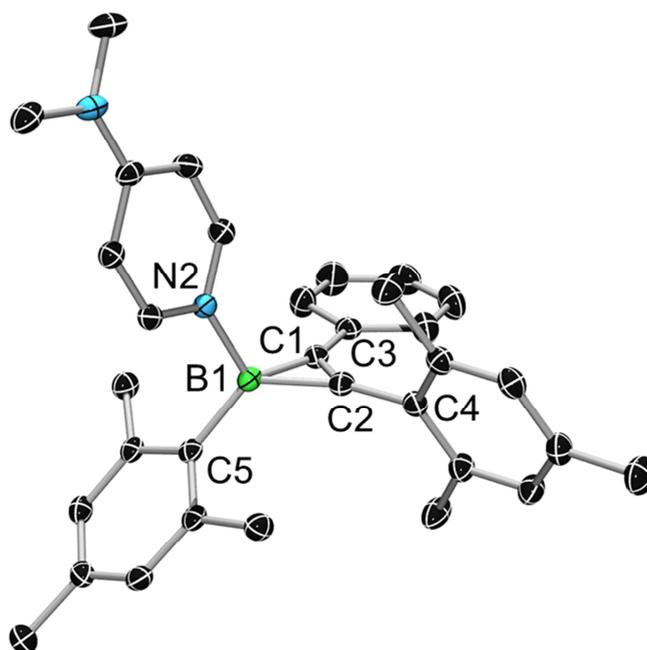
Da Verbindung **15** mit Pyridin nur bei tiefer Temperatur ein Addukt bildet, wird **15** mit der stärkeren Pyridin-Base DMAP umgesetzt, um ein stabiles Addukt zu erhalten. Verbindung **22** wird durch Umsetzung von **15** mit DMAP in Toluol dargestellt (Schema 45).



**Schema 45:** Darstellung von **22**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **22** als nahezu farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65% isoliert. Verbindung **22** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ether gut sowie Dichlormethan bzw. Chloroform gut löslich. Verbindung **22** erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf  $181.0^\circ\text{C}$  und der Zersetzungspunkt auf  $>320^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden die arylischen Protonen der Base als Multipletts bei  $\delta = 8.04-8.02$  und  $\delta = 6.46-6.45$  und die Methyl-Protonen als Singulett bei  $\delta = 3.02$  detektiert. Die arylischen Protonen der Phenyl-Gruppen werden als Multipletts bei  $\delta = 7.50-7.48$ ,  $7.32-7.29$  und  $\delta = 7.20-7.17$  gefunden. Die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen werden als Singulett bei  $\delta = 6.82$  und  $\delta = 6.80$  nachgewiesen. Die Methyl-Protonen der Mesityl-Gruppen erscheinen bei  $\delta = 2.33$ ,  $2.28$ ,  $2.25$  und  $\delta = 1.82$ . Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt Signale für quartäre und arylische Kohlenstoff-Atome im Bereich von  $\delta = 155.20-106.63$ . Die Kohlenstoff-Atome des Boriren-Rings können trotz stark verlängerter Messdauer nicht detektiert werden. Die Stickstoff-gebundenen

Methyl-Kohlenstoff-Atome werden bei  $\delta = 39.57$  gemessen. Die Signale der Methyl-Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Substituenten finden sich bei  $\delta = 23.52, 21.24, 21.10$  und  $\delta = 20.87$ . Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal wird durch das Signal des NMR-Rohrs verdeckt und liegt bei  $\delta \approx 0$ . Die chemische Verschiebung der Bor-Atome von Borolen<sup>[129]</sup> und  $\text{BPh}_3$ -Addukten<sup>[125-128]</sup>, die mit Stickstoff-Basen quarternisiert wurden, liegen im gleichen Bereich. IR-spektroskopisch wird die Streckschwingung der C=C-Bindung des Dreirings bei  $1687\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Der berechnete Wert beträgt  $1733\text{ cm}^{-1}$ . Das Cyclovoltogramm der Verbindung **22** zeigt kein Redox-Ereignis im elektrochemischen Fenster von THF.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von **22** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

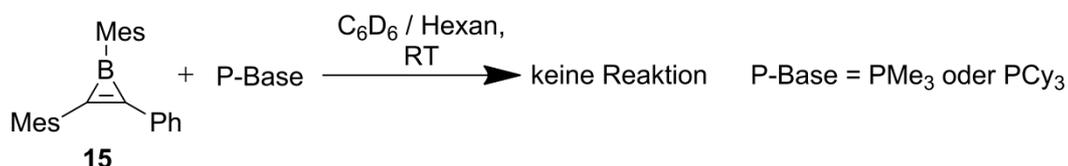
Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 26) werden durch langsames Eindampfen einer Toluol-Lösung erhalten. Verbindung **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$ . Die C1–C2-Bindung ist mit  $1.327(2)\text{ \AA}$  3% kürzer als in der Ausgangsverbindung **15** ( $1.370\text{ \AA}$ ). Die B1–C1- ( $1.563(2)\text{ \AA}$ ) und B1–C2-Bindung ( $1.619(2)\text{ \AA}$ ) sind bei Quarternisierung des Ring-Bor-Atoms im Vergleich zur Ausgangsverbindung **15** (B1–C1:  $1.459(4)\text{ \AA}$ ; B1–C2:  $1.474(4)\text{ \AA}$ ) länger (7% bzw. 10%). Die unterschiedlichen Längen der beiden Bindungen sind vermutlich auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Mesityl- und Phenyl-Gruppe zurückzuführen. Der C1–B1–C2-Winkel ( $49.9(1)^\circ$ ) ist um  $5.8^\circ$  kleiner als in **15** ( $55.7(2)^\circ$ ). Die Abstände der

## Borirene

Kohlenstoff-gebundenen exocyclischen Phenyl- (C1–C3: 1.460(2) Å) und Mesityl-Gruppe (C2–C4: 1.463(2) Å) vom Boriren-Ring sind nahezu gleich und denen in **15** (C1–C3: 1.462(4) Å; C2–C4: 1.459(4) Å) vergleichbar. Die B1–C5-Bindungslänge beträgt 1.609(3) Å. Sie ist gegenüber **15** (1.532(4) Å) um 5% länger und größer als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{BCsp}^2 = 1.57 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Die exocyclische Kohlenstoff-gebundene Mesityl-Gruppe ist mit 68.9(1)° stärker als in Ausgangsverbindung **15** (49.5(2)°) gegenüber der Ebene des Boriren-Rings verdreht. Im Gegensatz dazu, ist die Phenyl-Gruppe mit einer Abwinkelung von nur 3.2(1)° mit dem Boriren-Ring coplanar. In Verbindung **22** beträgt der Abstand B1–N2 zwischen dem Stickstoff-Atom der Base und dem Ring-Bor-Atom 1.621(2) Å und entspricht dem Abstand in Pyridinin-Basen-Addukten von Borolen<sup>[129]</sup>.

### 2.3.1.10 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Phosphor-Basen

Nachdem gezeigt wurde, dass das 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) Addukte sowohl mit der starken Base IMe als auch den ambiphilen Pyridin-Basen bildet, ist wie bei den Aminoborirenen das Verhalten gegenüber Phosphanen zu klären, welche als weiche Basen klassifiziert werden. Verbindung **15** wird mit  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{PCy}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt (Schema 46).

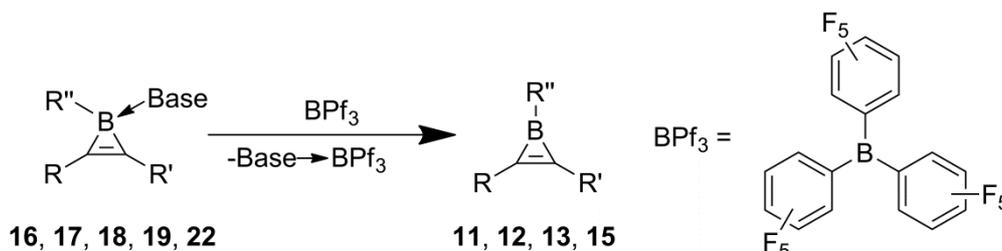


**Schema 46:** Umsetzung von **15** mit Phosphor-Basen.

Verbindung **15** zeigt sowohl mit dem sterisch wenig anspruchsvollen  $\text{PMe}_3$  wie auch mit dem raumfüllenden  $\text{PCy}_3$  bei RT und 80 °C keine Reaktion. Die ausbleibende Addukt-Bildung hat also vermutlich keine sterischen Gründe.

### 2.3.2 Umsetzung der Basen-Addukte **16**, **17**, **18**, **19**, und **22** mit $\text{BPf}_3$

Um die Lewis-Azidität der Borirene grob zu klassifizieren, werden die Basen-Addukte **16**, **17**, **18**, **19**, und **22** mit der starken Lewis-Säure  $\text{BPf}_3$  umgesetzt. Die entsprechenden Addukte werden mit  $\text{BPf}_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt (Schema 47).

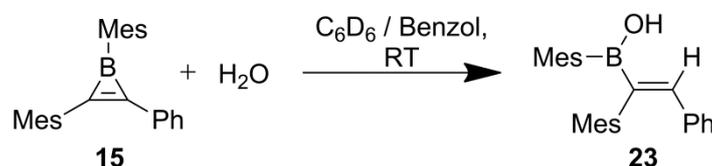


**Schema 47:** Umsetzung der Basen-Addukte **16**, **17**, **18**, **19**, und **22** mit  $\text{BPf}_3$ .

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen die Bildung von freien Borirenen (**11**, **12**, **13**, **15**) und den entsprechenden Basen- $\text{BPf}_3$ -Addukten. Daraus ergibt sich, dass Borirene schwächere Lewis-Säuren sind als  $\text{BPf}_3$ .

### 2.3.3 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Wasser

Bereits Eisch *et al.* berichteten von der Spaltung der B-C-Bindung des Boriren-Rings durch H-acide Verbindungen.<sup>[116]</sup> Die Produkte dieser Reaktionen sind nur unvollständig charakterisiert. Zur Identifikation des Hydrolyse-Produkts von **15**, wird Verbindung **15** mit  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt (Schema 48).



**Schema 48:** Darstellung von **23**.

Eine sofortige Reaktionskontrolle mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigt, dass neben dem erwarteten Ringöffnungs-Produkt, noch signifikante Mengen des Edukts **15** in der

## Borirene

---

Reaktionsmischung vorhanden sind. Eine weitere Reaktionskontrolle nach etwa 10 min lässt vollständigen Umsatz erkennen.

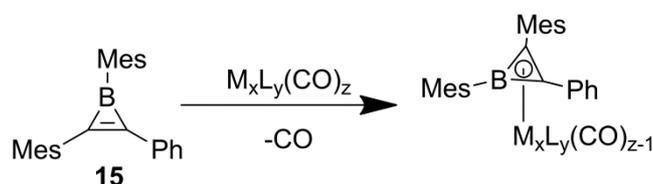
Nach Aufarbeitung wird Verbindung **23** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 42 % isoliert. Verbindung **23** ist in herkömmlichen Lösungsmitteln gut löslich und beständig gegenüber Wasser. Mittels DTA kann der Schmelzpunkt auf 134.6°C und der Zersetzungspunkt auf ~263.3°C bestimmt werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 7.37$  ein Singulett für das vinyliche Proton detektiert. Die arylischen Protonen der einen Mesityl-Gruppe werden bei  $\delta = 6.86$  als Singulett gemessen. Das Signal der arylischen Protonen der anderen Mesityl Gruppe wird von einem der Multipletts bei  $\delta = 6.89-6.86$  und  $\delta = 6.81-6.79$ , die die Resonanzen der Phenyl-Gruppe darstellen, überlagert. Das Proton der OH-Gruppe wird bei  $\delta = 5.3$  als breites Singulett gefunden. Die Protonen-Resonanzen der Methyl-Substituenten an den Mesityl-Ringen werden bei  $\delta = 2.46$ , 2.28, 2.20 und  $\delta = 2.19$  als Singuletts im Integrationsverhältniss 2:1:1:2 detektiert. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei  $\delta = 149.25$  für das vinyliche, primäre Kohlenstoff-Atom gemessen. Die quartären Kohlenstoff-Atome werden bei  $\delta = 139.56$ , 137.84, 137.67 und  $\delta = 135.09$  nachgewiesen. Die arylischen Kohlenstoff-Atome mit Korrelation zu einem Protonen-Signal werden bei  $\delta = 129.82$ , 129.69, 128.91, 128.64 und  $\delta = 127.77$  detektiert. Die *ortho*-Methyl-Gruppen werden bei  $\delta = 22.55$  und  $\delta = 20.62$  und die *para*-Methyl-Gruppen bei  $\delta = 21.28$  und  $\delta = 20.97$  gemessen. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal findet sich bei  $\delta = 47.2$ . IR-spektroskopisch werden bei 3530 cm<sup>-1</sup> die OH-Valenzschwingung, bei 1609 cm<sup>-1</sup> eine C=C-Schwingung und bei 1238 cm<sup>-1</sup> die OH-Deformationsschwingung gemessen.

### 2.3.4 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen

Von Borirenen sind bisher nur  $\sigma$ -Komplexe —hier ist der Boriren-Ring über ein Kohlenstoff-Atom an das Metall-Zentrum gebunden— bekannt. Sie können durch Boryltransfer auf  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe dargestellt werden.<sup>[103-105]</sup> Von den isoelektronischen Cyclopropenylium-Kationen sind hingegen nicht nur  $\sigma$ -Komplexe, sondern auch eine Reihe von  $\pi$ -Komplexe bekannt.<sup>[98]</sup> Zudem können Cyclopropenylium-Kationen Metall-vermittelt geöffnet werden und dadurch leicht mit anderen ungesättigten Fragmenten zur Reaktion gebracht werden.<sup>[130-132]</sup> Mit 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) soll exemplarisch versucht werden, dieselben Bindungsmotive und Reaktivitäten zu verwirklichen.

#### 2.3.4.1 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Carbonyl-Komplexen

Carbonyl-Komplexe sind dafür bekannt, unter Bestrahlung oder Erhitzen einen flüchtigen CO-Liganden abzuspalten.<sup>[122]</sup> Diese so intermediär erzeugten, koordinativ ungesättigten Komplexe reagieren bereitwillig mit zwei-Elektronen-Donoren wie z. B. Phosphanen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.



**Schema 49:** Geplante Reaktionen von **15** mit Carbonyl-Komplexen.

1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) wird mit verschiedenen Carbonyl-Verbindungen unter thermischen und photolytischen Bedingungen umgesetzt, um das Boriren **15** an das Metall-Zentrum zu koordinieren (Schema 49). Bei den photochemischen oder thermischen Umsetzungen mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (A) und  $[\text{CoI}(\text{CO})_4]$  (B) kann keine Reaktion beobachtet werden. Auch die Komplexe  $[\text{CpWCl}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2]$  (C) und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (D) können durch Bestrahlung oder Erhitzen nicht mit **15** zur Reaktion gebracht werden. Bei den Umsetzungen mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (E) und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (F) unter photochemischen und thermischen Bedingungen

## Borirene

---

wie auch bei der Umsetzung mit  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  (**G**) unter photochemischen Bedingungen kann lediglich Hydrolyse oder Ether-Spaltung von **15** festgestellt werden.

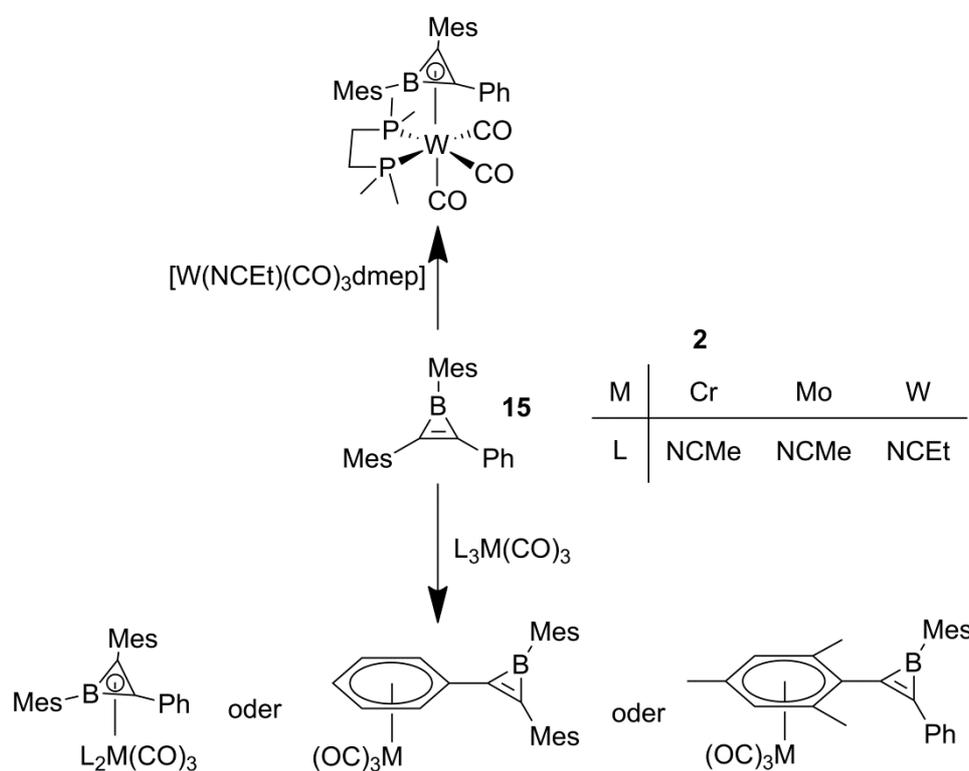
**Tabelle 2:** Umsetzung von **15** mit Carbonyl-Verbindungen.

	Verbindung	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat Bz. <b>15</b>
A	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	THF	$h\nu/\Delta T$	keine Reaktion
B	$[\text{CpWCl}(\text{PPh}_3)\text{CO}_2]$	Toluol	$h\nu/\Delta T$	keine Reaktion
C	$[\text{CoI}(\text{CO})_4]$	THF	$h\nu/\Delta T$	keine Reaktion
D	$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$	THF/Heptan	$h\nu/\Delta T$	keine Reaktion
E	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Toluol	$h\nu/\Delta T$	Zersetzung
F	$[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$	THF	$h\nu$	Zersetzung
G	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	Toluol	$h\nu/\Delta T$	Zersetzung

Die in Tabelle 2 zusammengefassten Übergangsmetall-Komplexe erweisen sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als nicht geeignet,  $\pi$ -Komplexe des 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) darzustellen.

### 2.3.4.2 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Gruppe-6-Nitril-Komplexen

Gruppe-6-Nitril-Komplexe sind dafür bekannt, mit Arenen unter Abspaltung der Nitril-Liganden  $\eta^6$ -Komplexe zu bilden. Es ist auch bekannt, dass diese mit Cyclopropenyl-Kationen unter Abspaltung eines Nitril-Liganden  $\eta^2$ -Cyclopropenyl-Komplexe bilden.<sup>[133]</sup> Der Komplex  $[W(NCEt)(CO)_3(dmep)]$  hat nur einen labilen Propionitril-Liganden, der durch verschiedene Liganden wie z. B.  $CS_2$ <sup>[134]</sup> ausgetauscht werden kann.



**Schema 50:** Geplante Reaktionen von **15** mit Gruppe-6-Nitril-Komplexen.

1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) wird mit verschiedenen Gruppe-6-Nitril-Komplexen umgesetzt. Durch Austausch von einem oder drei Nitril-Liganden soll **15** entweder  $\eta^3$  über den Boriren-Ring oder  $\eta^6$  über die Mesityl- oder Phenyl-Gruppe koordinieren (Schema 50). Aus dem Komplex  $[W(dmep)(CO)_3(NCEt)]$  soll der  $\eta^3$ -Boriren-Komplex synthetisiert werden, da hier wegen des Chelatphosphans ein elektronenreiches Metallzentrum mit nur einem Nitril-Liganden vorliegt. Bei der Umsetzungen von  $[Cr(MeCN)_3(CO)_3]$  (**2**) (A),  $[Mo(MeCN)_3(CO)_3]$  (B),  $[W(EtCN)_3(CO)_3]$  (C) und  $[W(dmep)(CO)_3(NCEt)]$  (D) kann keine Reaktion des Borirens **15** beobachtet werden. Die Metallkomplexe zersetzen sich zu

# Borirene

unlöslichen schwarzen Feststoffen. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um elementares Metall.

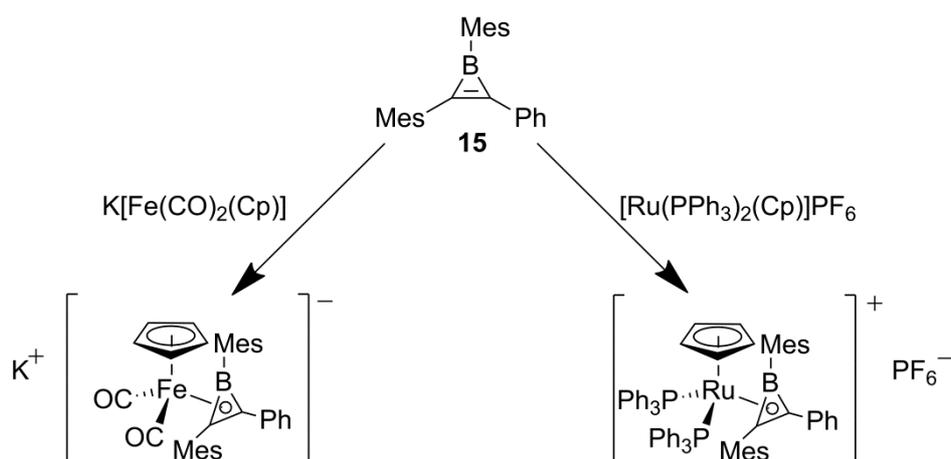
**Tabelle 3:** Umsetzung von **15** mit Gruppe 6-Nitril-Komplexen.

	Verbindung	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat Bz. <b>15</b>
A	[Cr(MeCN) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	THF	hν/ΔT	keine Reaktion
B	[Mo(MeCN) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	THF	ΔT	keine Reaktion
C	[W(EtCN) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	THF	ΔT	keine Reaktion
D	[W(NCEt)(CO) <sub>3</sub> dmeq]	THF	ΔT	keine Reaktion

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Übergangsmetall-Komplexe erweisen sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als nicht geeignet, π-Komplexe von **15** darzustellen.

### 2.3.4.3 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Gruppe-8-Komplexen

Die Reaktion von Cyclopropenyl-Kationen mit niedervalenten Metallzentren wie Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>] oder Na[Fe(CO)<sub>3</sub>NO] kann in Abhängigkeit von den Substituenten (η<sup>1</sup>-cyclopropenyl)-<sup>[135-136]</sup>, (η<sup>3</sup>-cyclopropenyl)-<sup>[130]</sup> und (η<sup>3</sup>-oxocyclo-butenyl)-<sup>[137]</sup> Komplexe ergeben. Aus [CpRuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kann durch Halogenidabstraktion [CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][X] hergestellt werden, das bereitwillig mit ungesättigten Systemen wie Alkinen reagiert.<sup>[138]</sup>



**Schema 51:** Geplante Reaktionen von **15** mit Gruppe-8-Komplexen.

1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) wird mit koordinativ ungesättigten Gruppe-8-Komplexen umgesetzt, um Koordinationmodi entsprechend des Cyclopropenylum-Kations zu verwirklichen (Schema 51). Bei der Umsetzung mit  $\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$  unter thermischen Bedingungen als auch mit  $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$  bei RT kann keine Reaktion des Borirens **15** beobachtet werden.

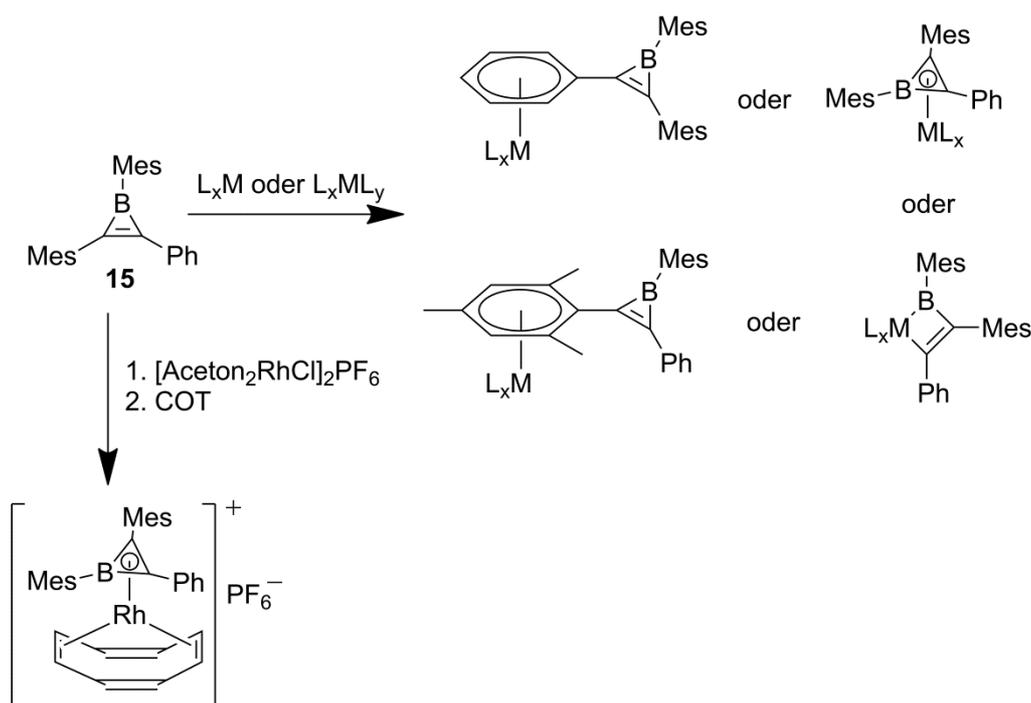
**Tabelle 4:** Umsetzung von **15** mit Gruppe-8-Komplexen.

	Verbindung	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat Bz. <b>15</b>
A	$\text{K}[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$	THF	$\Delta\text{T}$	keine Reaktion
B	$[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	RT	keine Reaktion

Die in Tabelle 4 zusammengefassten Übergangsmetall-Komplexe erweisen sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als nicht geeignet,  $\pi$ -Komplexe von **15** darzustellen. Das unterschiedliche Verhalten von **15** im Vergleich zu Cyclopropenylum-Kationen hat vermutlich weniger sterische sondern eher elektronische Gründe, da Cyclopropenylum-Kationen, trotz dreier *t*Bu-Gruppen am Dreiring, mit  $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$  reagieren.<sup>[137]</sup>

#### 2.3.4.4 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Gruppe-9-Komplexen

Gruppe-9-Metall-Komplexe werden zu den Metall-Basen gezählt<sup>[139-140]</sup>. Deswegen sollten sie für Reaktionen mit Lewis-sauren Borirenen geeignet sein. Ferner ist bekannt, dass das zu Borirenen isoelektronische Cyclopropenylum-Kation mit  $\text{PPN}^+[\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) die entsprechenden neutralen ( $\eta^3$ -Cyclopropenyl)Metall-Komplexe<sup>[141-142]</sup> bildet. Von der Insertion eines Iridium-Fragments in den Dreiring unter Aktivierung einer C-C-Bindung wurde ebenfalls berichtet.<sup>[143]</sup> Auch für die strukturell sehr ähnlichen Cyclopropenone wurde die Insertion eines Metallfragments in den CCC-Ring beschrieben.<sup>[144]</sup>



**Schema 52:** Geplante Reaktionen von **15** mit Gruppe-9-Komplexen.

1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) wird mit verschiedenen Gruppe-9-Metallkomplexen umgesetzt, um die in Schema 52 rechts gezeigten möglichen Koordinationsmodi zu verwirklichen. Die Umsetzung von **15** mit  $[\text{Rh}(\text{Aceton})_2(\text{COE})_2][\text{PF}_6]$  und COT soll einen 18-Elektronen-Komplex ergeben. Bei der Umsetzung von **15** mit  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (A) und  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2\text{CO}]$  (D) unter thermischen Bedingungen sowie  $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3]$  (B) und  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) (C) bei RT wird keine Reaktion des Borirens **15** beobachtet. Die Umsetzung mit  $[\text{IrCl}(\text{PEt}_3)_3]$  (E) unter thermischen und photolytischen Bedingungen verläuft ebenfalls ergebnislos. Die Umsetzung von **15** mit  $[\text{RhCl}(\text{COE})_2]_2$  (F) und  $[\text{Rh}(\text{Aceton})_2(\text{COE})_2][\text{PF}_6]$  (G) bei RT sowie mit  $[\text{Rh}(\text{Aceton})_2(\text{COE})_2][\text{PF}_6]$  und COT hat eine Zersetzung des Borirens **15** zur Folge.

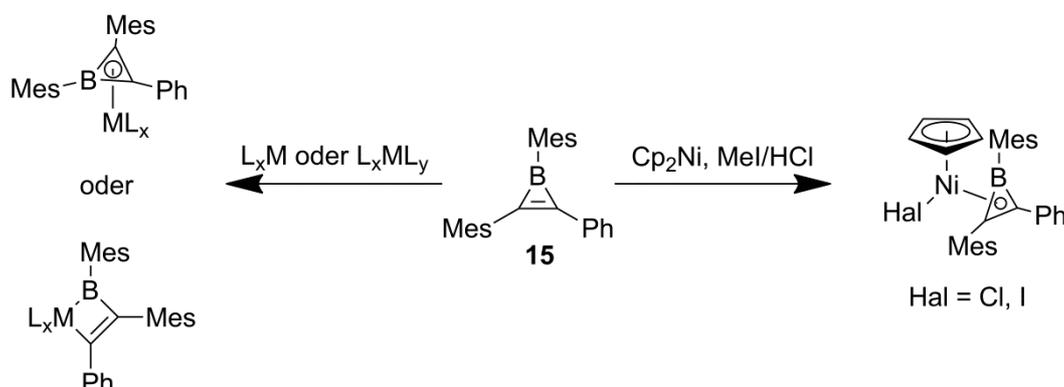
**Tabelle 5:** Umsetzung von **15** mit Gruppe-9-Komplexen.

	Verbindung	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat bzgl. <b>15</b>
A	[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	THF	ΔT	keine Reaktion
B	[RhCl(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	keine Reaktion
C	[RhCl(P <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>24</b> )	Pentan	RT	keine Reaktion
D	[IrCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)]	Toluol	ΔT	keine Reaktion
E	[IrCl(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Toluol	hv/ΔT	keine Reaktion
F	[RhCl(COE) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	THF	RT	Zersetzung
G	[Rh(Aceton) <sub>2</sub> (COE) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	Aceton	RT	Zersetzung
H	[Rh(Aceton) <sub>2</sub> (COE) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	Aceton	COT/RT	Zersetzung

Die in Tabelle 5 zusammengefassten Übergangsmetall-Komplexe erweisen sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als nicht geeignet, Übergangsmetallkomplexe von **15** darzustellen. Vor allem bei nicht-Phosphan stabilisierten Rhodium-Komplexen kann Zersetzung beobachtet werden (F-H).

### 2.3.4.5 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit Gruppe-10 Komplexen

Cyclopropenyl-Kationen können an niedervalente Gruppe-10-Übergangsmetallkomplexe über den CCC-Ring  $\eta^3$ -koordinieren.<sup>[145-147]</sup> Im Fall von Platin wurde auch ein Koordinationsmodus realisiert, der als  $\eta^2$  beschrieben werden kann<sup>[148]</sup>.

**Schema 53:** Geplante Reaktion von **15** mit Gruppe-10-Komplexen.

## Borirene

1,2-Dimesityl-3-phenylboriren (**15**) wird verschiedenen Gruppe-10-Metallkomplexen umgesetzt, um die in Schema 53 gezeigten Koordinationsmodi zu verwirklichen. Da das Boriren **15** selbst nicht mit  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  reagiert (A), wird versucht, durch Zugabe von HCl oder MeI einen Cp-Ligand abzuspalten, um das reaktive Teilchen  $[\text{CpNi}]^+[\text{Hal}^-]$  zu erzeugen (B-F). Bei Verwendung von Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel, wird Zersetzung des Borirens **15** (B, C, E) beobachtet. Bei Verwendung von Benzol (D) kommt es zu keiner Reaktion. Die Umsetzung von **15** in Toluol mit  $[\text{Ni}_2(\text{I}i\text{Pr})_2\text{COD}]$  (G) bei RT oder  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  (H) und zwei Äquivalenten  $\text{P}i\text{Pr}_3$  hat Zersetzung des Borirens **15** zur Folge. Bei Umsetzung von **15** mit  $[\text{Pd}(\text{NC}t\text{Bu})_2]$  (I) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT kann keine Reaktion von **15** beobachtet werden, während sich  $[\text{Pd}(\text{NC}t\text{Bu})_2]$  sofort zu elementarem Palladium zersetzt. Versuche **15** mit  $[\text{Pt}-\eta^2-(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (J) in Toluol unter Erhitzen oder  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  (**25**) (K) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT zur Reaktion zu bringen, zeigen keinen Erfolg. Das isoelektronische 1-Methyl-2,3-diphenylcyclopropenylium Tetrafluoroborat reagiert hingegen mit  $[\text{Pt}-\eta^2-(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  unter Ringöffnung<sup>[131]</sup>.

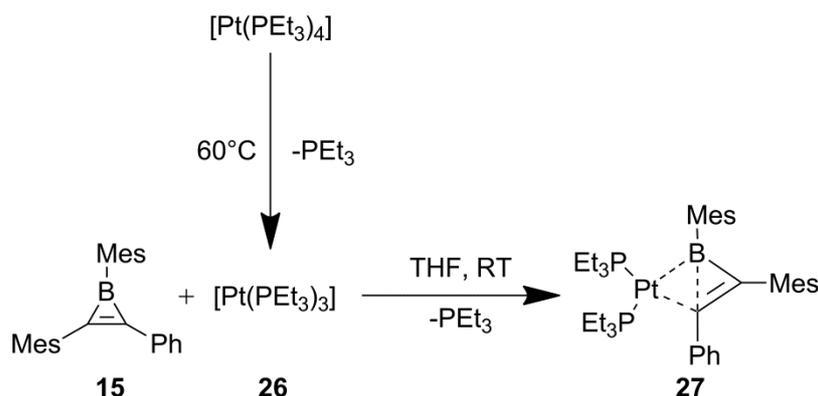
**Tabelle 6:** Umsetzung von **15** mit Gruppe-10-Komplexen.

	Verbindung	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat Bz. <b>15</b>
A	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	Benzol	RT	keine Reaktion
B	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	Aceton	MeI/RT	Zersetzung
C	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	MeI/RT	Zersetzung
D	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	Benzol	MeI/ $\Delta\text{T}$	keine Reaktion
E	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	$\text{Et}_2\text{O}$	HCl/RT	Zersetzung
F	$[\text{Cp}_2\text{Ni}]$	Benzol	HCl/RT	keine Reaktion
G	$[\text{Ni}_2(\text{I}i\text{Pr})_2\text{COD}]$	Toluol	RT	Zersetzung
H	$[\text{Pd}(\text{DBA})_2]$	Toluol	$\text{P}i\text{Pr}_3/\text{RT}$	Zersetzung
I	$[\text{Pd}(\text{NC}t\text{Bu})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	RT	keine Reaktion
J	$[\text{Pt}-\eta^2-(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	Toluol	$\Delta\text{T}$	keine Reaktion
K	$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ( <b>25</b> )	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\Delta\text{T}$	keine Reaktion

Die in Tabelle 6 zusammengefassten Übergangsmetall-Komplexe erweisen sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als nicht geeignet, Übergangsmetall-Komplexe von **15** darzustellen.

2.3.4.6 Umsetzung von 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ 

Borirene reagieren bereitwillig mit N-heterocyclischen-Carbenen unter Quarternisierung des Ring-Bor-Atoms. Daher ist anzunehmen, dass Borirene auch mit einem zu N-heterocyclischen-Carbenen isolobalen  $\text{L}_2\text{Pt}$ -Fragment reagieren. Die in Abschnitt 2.3.4.5 beschriebenen Umsetzungen mit  $[\text{Pt}-\eta^2-(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  führen jedoch nicht zu Übergangsmetall-Boriren-Komplexen. Dies ist vermutlich auf den sterischen Anspruch von  $\text{PPh}_3$  und  $\text{PCy}_3$  zurückzuführen. Deshalb wird **15** mit einem elektronenreichen Platin-Komplex umgesetzt, dessen sterischer Anspruch minimal ist. Hierzu bietet sich *in-situ* erzeugtes  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**26**) an, ein starkes Nucleophil, das bereitwillig X-Ph-Bindungen (X = Cl, CN) unter Bildung von  $[\text{PtX}(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  oxidativ addiert<sup>[149]</sup>. *In-situ* erzeugtes  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  wird mit **15** zur Reaktion gebracht (Schema 54). NMR-spektroskopisch wird nach Lösen von **27**, freies  $\text{PEt}_3$  und durch Reaktion von freigesetztem  $\text{PEt}_3$  mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  (**26**) gebildetes  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ , nachgewiesen.



**Schema 54:** Darstellung von **27**.

Nach Aufarbeitung wird der Komplex **27** in einer Ausbeute von 63 % isoliert. Verbindung **27** ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Ether gut löslich. Verbindung **27** erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit, protischen Verbindungen und Dichlormethan. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von  $151.3^\circ\text{C}$  und zeigt, dass **27** bis  $\sim 211.2^\circ\text{C}$  stabil ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Protonen der Phenyl-Gruppe Multipletts bei  $\delta = 7.51\text{-}7.50$ ,  $7.07\text{-}7.04$  und  $\delta = 6.95\text{-}6.93$ . Die arylischen Protonen des Bor-gebundenen Mesityl-Substituenten werden bei  $\delta = 6.85$  und die des Kohlenstoff-gebundenen bei  $\delta = 6.82$  jeweils als Singuletts detektiert. Die Protonen der *ortho*-Methyl-Gruppen der Bor-gebundenen Mesityl-Substituenten werden bei  $\delta = 2.59$ , die der

## Borirene

---

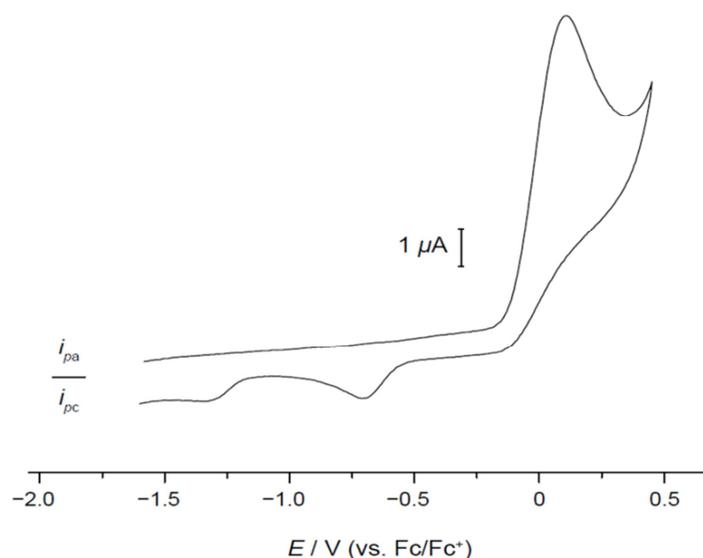
*para*-Methyl-Gruppe bei  $\delta = 2.25$  gemessen. Die Signale der Protonen der *ortho*-Methyl-Gruppen des Kohlenstoff-gebundenen Mesityl-Substituenten zeigen sich bei  $\delta = 2.15$ , die der *para*-Methyl-Gruppe bei  $\delta = 2.19$ . Die Resonanzen der  $\alpha$ -Protonen des *trans*-Bor-ständigen Phosphans werden bei  $\delta = 1.30$ - $1.27$  als Multiplett, die der Methyl-Protonen bei  $\delta = 0.90$  als Dublett von Triplets mit  $^3J_{P-H} = 15.0$  Hz und  $^1J_{H-H} = 7.3$  Hz, nachgewiesen. Die Signale der  $\alpha$ -Protonen des *cis*-Bor-ständigen Phosphans werden bei  $\delta = 1.48$ - $1.41$  als Multiplett, die der Methyl-Protonen bei  $\delta = 0.93$  als Dublett von Triplets mit  $^3J_{P-H} = 15.0$  Hz und  $^1J_{H-H} = 7.3$  Hz, detektiert. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist ein Signal bei  $\delta = 189.3$  für das Platin-gebundene Ring-Kohlenstoffatom auf. Es ist im Vergleich zum entsprechenden Kohlenstoff-Atom der Ausgangsverbindung **15** ( $\delta = 171.0$ ) tieffeld verschoben. Im Gegensatz dazu ist das Signal des Bor-gebundenen Ring-Kohlenstoff-Atoms ( $\delta = 166.2$ ) gegenüber dem der Ausgangsverbindung **15** ( $\delta = 167.5$ ) nur minimal verschoben. Beide Signale sind verbreitert. Das Platin-gebundene Kohlenstoff-Atom zeigt keine  $^1J_{Pt-C}$ -Kopplung, wohingegen das Signal des anderen Ring-Kohlenstoff-Atoms eine teilweise aufgelöste  $^1J_{B-C}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von ca. 80 Hz erkennen lässt. Die arylischen Kohlenstoff-Atome werden im Bereich von  $\delta = 147.18$ - $126.27$  detektiert. Für die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen werden Signale bei  $\delta = 23.07$ ,  $21.26$ ,  $21.08$  und  $\delta = 20.43$  gefunden. Die  $\alpha$ -sowie die Methyl-Kohlenstoff-Atome der beiden Phosphane werden in Form von Multipletts bei  $\delta = 19.66$ - $19.33$  und  $\delta = 8.98$ - $8.71$  detektiert. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **27** bei  $\delta = 39.6$  ist gegenüber dem von **15** ( $\delta = 32.8$ ) tieffeld verschoben. Eine Quarternisierung des Ring-Bor-Atoms kann deswegen ausgeschlossen werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden ein breites Signal bei  $\delta = 14.5$  und ein scharfes Signal bei  $\delta = 10.7$  nachgewiesen. Ersteres ist dem Phosphan in *trans*-Position zum Bor-Atom zuzuordnen, letzteres dem *cis*-ständigen Phosphan. Die  $^1J_{Pt-P}$ -Kopplungs-Konstanten (*trans*-P: 2112 Hz; *cis*-P: 3188 Hz) zeigen die *cis*-Konformation der Phosphane. Die Kopplungskonstanten legen nahe, dass das Platin-Zentrum in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, wie der Vergleich mit aus der Literatur bekannten Werten (Pt(0) ca. 3200 Hz; Pt(II) ca. 1900 Hz) zeigt (Tabelle 7). Das Boriren scheint zudem unsymmetrisch an das Platin-Zentrum gebunden zu sein, wie die beiden unterschiedlichen Kopplungskonstanten zeigen. Damit ist es unwahrscheinlich, dass ein  $\eta^2$ -Olefin-Komplex oder  $\eta^3$ -Boriren-Komplex vorliegt.

**Tabelle 7:**  $^1J_{\text{Pt-P}}$  Kopplungskonstante für verschiedene *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtL/L<sub>2</sub>-Komplexe.

Pt(II)		Pt(0)	
L	$^1J_{\text{Pt-P}}$	L	$^1J_{\text{Pt-P}}$
-Et <sub>2</sub>	1836 <sup>[150]</sup>	$-\eta^2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$	3520
-Ph <sub>2</sub>	1705 <sup>[151]</sup>	$-\eta^2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$	3260
$-(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})_2$	2270 <sup>[152]</sup>	$-\eta^2(\text{H}_2\text{C}=\text{CHMe})$	3767/3279 <sup>[153]</sup>
$-(\text{C}\equiv\text{CH})_2$	2267 <sup>[152]</sup>	$-\eta^2(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})$	3191/3468 <sup>[154]</sup>
$-(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	1914 <sup>[155]</sup>	$-\eta^2(\text{HC}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)$	3418 <sup>[153]</sup>
$-(\text{cyclo-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$	1782 <sup>[156]</sup>	$-\eta^2(\text{MeC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CMe})$	3160/3471 <sup>[154]</sup>
$-(\text{cyclo-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)$	1870 <sup>[156]</sup>	$-\eta^2(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$	3345/3443 <sup>[154]</sup>
$-(\text{cyclo-CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$	1798 <sup>[156]</sup>	$-\eta^2(\text{RC}=\text{C}=\text{BR}_2)$	3808/3502 <sup>[157]</sup>
$-(\text{Bu})(\text{C}\equiv\text{CMe})$	1426/1587 <sup>[158]</sup>		
$-(\text{Bu})(\text{C}\equiv\text{CPh})$	1430/2627 <sup>[158]</sup>		

Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Signal wird bei  $\delta = -4763.94$  als Dublett von Dubletts detektiert ( $^1J_{\text{trans-P-Pt}}$ : 2112 Hz;  $^1J_{\text{cis-P-Pt}}$ : 3188 Hz). IR-spektroskopisch wird die C=C-Streckschwingung bei  $1531\text{ cm}^{-1}$  gemessen und ist vergleichbar dem berechneten Wert ( $1583\text{ cm}^{-1}$ ).

Wie bereits weiter oben erwähnt, besitzt Platin in der vorliegenden Verbindung anscheinend die Oxidationsstufe 0. Um die Richtigkeit dieser Zuordnung zu bestätigen, werden elektrochemische Messungen vorgenommen.

**Abbildung 27:** Cyclovoltogramm von Verbindung **27**.

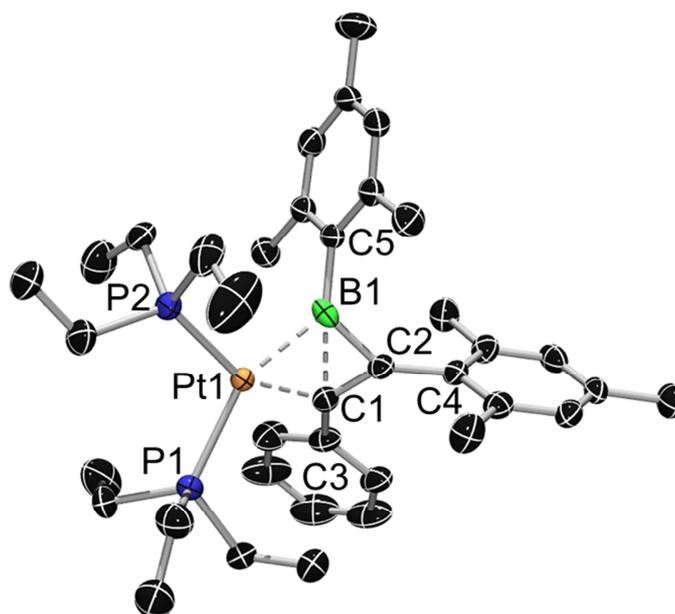
## Borirene

Das Cyclovoltogramm von **27** zeigt eine charakteristische Oxidationswelle bei 0.03 V (Abbildung 27).

**Tabelle 8:** Lage der Redoxwellen [V] einer Serie von Pt-Komplexen.

Verbindung	Redoxwelle
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$	0.07
$[\text{Pt}(\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3)_2]$	-0.03
$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ ( <b>25</b> )	-0.04
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PCH}_2\text{Cy})_3)_2]$	-3.0

Die Cyclovoltogramme einer Reihe weiterer Pt(0)-Komplexe (Tabelle 8) lassen ähnliche Redoxwellen im Bereich von -0.04-0.07 V erkennen. Im Gegensatz dazu weist der Pt(II)-Komplex *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PCH}_2\text{Cy})_3)_2]$  keine Oxidationswelle im elektrochemischen Fenster von THF auf. Die Oxidationswelle bei 0.03 V im Cyclovoltogramm von **27** ist also der Oxidation Pt(0)→Pt(II) zuzuordnen.



**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **27** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 28) werden durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei -30 °C über drei Tage erhalten. Verbindung **27** kristallisiert in der

triklinen Raumgruppe P1. In Tabelle 9 sind Bindungslängen und -winkel von repräsentativen 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren-Derivaten zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren-Derivaten.

	<b>15</b>	<b>19</b>	<b>27</b>
C1–C2	1.370(4)	1.315(2)	1.380(6)
B1–C1	1.474(4)	1.589(2)	1.858(6)
B1–C2	1.459(4)	1.619(2)	1.516(8)
B1–C5	1.532(4)	1.614(2)	1.576(8)
C1–C3	1.462(4)	1.458(2)	1.499(5)
C2–C4	1.459(4)	1.466(2)	1.490(7)
C1–B1–C2	55.7(2)	48.39(7)	46.9(3)
B1–C1–C2	62.7(2)	66.99(9)	53.4(3)
C1–C2–B1	61.6(2)	64.62(9)	79.7(4)

Die C1–C2-Bindungslänge (1.380(6) Å) ist minimal länger als im nicht koordinierten Boriren **15** (1.370(4) Å) und deutlich länger als im Addukt **19** (1.315(2) Å). Der B1–C1-Abstand ist mit 1.858(6) Å (121%  $\sum \text{BCsp}^2$ )<sup>[117]</sup> deutlich größer als in Ausgangsverbindung **15** (1.474(4) Å) oder im IMe-Addukt **19** (1.589(2) Å). Diese ungewöhnlich große B1–C1-Bindungslänge lässt vermuten, dass die B–C-Bindung oxidativ an das Platin-Zentrum addiert ist. Allerdings werden für die berechneten Produkte *cis*-[Pt(B(OH)<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>] (R<sub>3</sub> = H<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Me, H<sub>2</sub>Et) der oxidativen Addition von H<sub>3</sub>C–B(OH)<sub>2</sub> an das Platin-Fragment [Pt(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], B–C-Abstände von 2.336–2.611 Å vorhergesagt, die 149–166% der Summe der Kovalenzradien  $\sum \text{BCsp}^2$ <sup>[117]</sup> entsprechen. Ähnliche Bindungslängen (145–169%  $\sum \text{BCsp}^2$ )<sup>[117]</sup> weisen die Metallacyclobuten-Komplexe auf, in denen BR durch CR<sub>2</sub>, NR oder O ersetzt ist.<sup>[159–161]</sup> Die berechneten B–C-Abstände (1.687–1.756 Å) in den Übergangszuständen der oben erwähnten Platin-vermittelten Aktivierung von H<sub>3</sub>C–B(OH)<sub>2</sub> sind jedoch signifikant kürzer als der gemessene B–C-Abstand in **27**. Die B1–C2-Bindung (1.516(8) Å) erfährt durch die Komplexierung eine Aufweitung (**15**: 1.459(4) Å), die jedoch geringer ist als die der B1–C1-Bindung. Die B1–C2-Bindung ist kürzer als im IMe-Addukt (**19**: 1.619(2) Å). Der C1–B1–C2-Winkel (46.9(3)°) ist etwas kleiner als im freien Boriren **15** (55.7(2)°) oder im IMe-Addukt **19** (48.39(7)°). Der B1–C1–C2-Winkel (53.4(3)°) ist kleiner als in **15** (62.7(2)°) und **19** (66.99(9)°), während der C1–C2–B1-Winkel mit 79.7(4)° deutlich größer ist (**15**: 61.6(2)°; **19**: 64.62(9)°). Die dem C1–C2–B1-Winkel von **27** entsprechenden Winkel in

## Borirene

---

Verbindungen vom Typ  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{R}_3)\text{L}_2]$  weisen entweder auf einen Metallacyclobuten-Komplex oder einen  $\pi$ -Komplex hin. So beträgt der Winkel im isoelektronischen  $\pi$ -Komplex  $[\text{Pt-}\eta^3\text{-(C}_3\text{Ph}_3\text{)(PPh}_3\text{)}_2][\text{X}]^{[148]}$   $69.1(9)^\circ$ . In Metallacyclobuten-Platin(II)-Komplexen werden die entsprechenden Winkel auf  $\sim 100^\circ$  bestimmt.<sup>[159-161]</sup> Die exocyclischen Kohlenstoff-gebundenen Phenyl- und Mesityl-Substituenten sind ungefähr gleich weit vom Boriren-Ring entfernt (C1–C3: 1.499(5) Å; C2–C4: 1.490(7) Å). Die Bindungen sind länger als im freien Boriren **15** (C1–C3: 1.462(4) Å; C2–C4: 1.459(4) Å) oder im IMe-Addukt **19** (C1–C3: 1.458(2) Å; C2–C4: 1.466(2) Å) und entsprechen der Summe der Kovalenzradien eines  $\text{sp}^3$ - und  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atoms ( $\sum \text{Csp}^3\text{Csp}^2 = 1.49 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Der Abstand des Bor-gebundenen Mesityl-Substituenten vom Boriren-Ring (B1–C5: 1.576(8) Å) entspricht der Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{BCsp}^2 = 1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> und liegt zwischen dem in **15** (1.532(4) Å) und **19** (1.614(2) Å). Alle exocyclischen Aryl-Substituenten sind aus der Ebene des Boriren-Rings gedreht. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Platin-Zentrum an das Ring-Bor-Atom und das sterisch weniger abgeschirmte Ring-Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Die Pt1–B1-Bindung (2.108(6) Å) ist etwas länger als die Pt1–C1-Bindung (2.059(6) Å). Die Länge der Pt1–C1-Bindung entspricht der Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{PtCsp}^2 = 2.06$ ) und ist typisch für einen klassischen  $\sigma$ -Vinyl-Komplex. Die Pt1–B1-Bindung ist vermutlich auf Grund des sterischen Anspruchs des Mesityl-Substituenten etwas länger als in Pt-Boryl-Komplexen<sup>[162]</sup>. Die Ebenen des PtBC- und BCC-Rings sind in einer Faltblatt-Geometrie angeordnet, wie der Dieder-Winkel von  $137.35^\circ$  zeigt. Für einen  $\pi$ -Komplex würde ein Winkel von etwa  $90^\circ$ , für einen Metallacycloboret-Komplex d. h. die B–C-Bindung ist oxidativ an das Platin-Zentrum addiert, einer von  $180^\circ$  erwartet werden. Der Diederwinkel im analogen Tetrafulorometallacyclobuten-Komplex *cis*- $[\kappa^2\text{-(C}_3\text{F}_5\text{)Pt(PPh}_3\text{)}_2]$  beträgt z. B.  $177.68^\circ$  und belegt die Coplanarität des PtCC- und CCC-Rings.<sup>[159]</sup> Der P1–Pt1–P2-Winkel  $104.04(5)^\circ$  entspricht dem im isoelektronischen  $[\text{Pt-}\eta\text{-(C}_3\text{Ph}_3\text{)(Ph}_3\text{P)}_2]^+$ -Ion ( $104.5(1)^\circ$ )<sup>[148]</sup>.

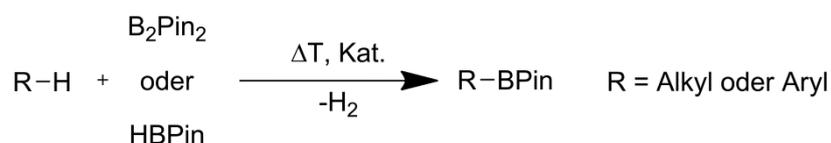
Einerseits sprechen der B1–C1-Abstand (121 %  $\sum \text{BCsp}^2$ ) und die vorliegende Faltblatt-Geometrie gegen eine Einordnung von **27** als  $\pi$ -Komplex. Andererseits stehen der für eine oxidativ addierte Bindung zu kurze B1–C1-Abstand und die fehlende Planarität der Pt-Boriren-Ebene der Einordnung als Metallacycloboret-Komplex entgegen. Zudem lassen sich die  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ -Konstanten und die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen, die für das Pt-Zentrum die Oxidationsstufe 0 nachweisen, kaum mit einem Metallacycloboret-Komplex vereinbaren.

Da die B–C-Bindung zwar nicht mehr intakt aber auch nicht komplett oxidativ addiert ist, wird Verbindung **27** am besten als B–C- $\sigma$ -Komplex beschrieben.



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung der relevanten Bindungsmodi in  $\sigma$ -Komplexen.

In  $\sigma$ -Komplexen (Abbildung 29) wird Elektronendichte von einem besetzten  $\sigma$ -Orbital einer Bindung auf das Metallzentrum (links) und gleichzeitig vom Metallzentrum in das  $\sigma^*$ -Orbital der Bindung (rechts) übertragen.<sup>[163]</sup>  $\sigma$ -Komplexe sind wichtige Zwischenstufen in der katalytischen Reaktionen und tragen zum Verständnis des Mechanismus von z. B. der Hydroborierung<sup>[164-166]</sup> oder der Wasserstoffspeicherung mit Aminoboranen<sup>[167-169]</sup> bei.

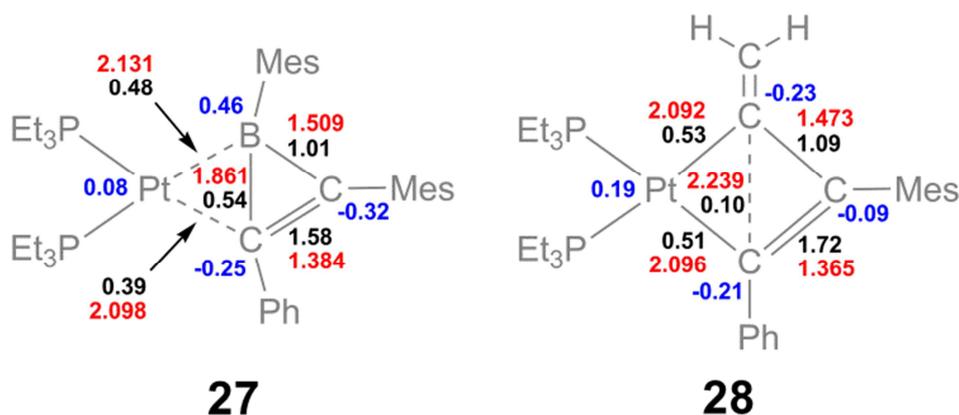


**Schema 55:** Metall-vermittelte Borylierung.

Die Metall-vermittelte Borylierung von Alkanen und Arenen (Schema 55)<sup>[170]</sup> ist eine wichtige Reaktion, deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist. Die letzten Schritte dieser Umsetzung bestehen in der Ausbildung einer B–C-Bindung am Metallzentrum und der anschließenden Freisetzung der Organobor-Verbindung. Lin berechnete, dass vor der Eliminierung das gebildete Alkylboran über eine schwache H–C- $\sigma$ -Koordination an das Metallzentrum gebunden ist. Im Gegensatz dazu sind Arylborane über die arylischen B–C<sup>1</sup>=C<sup>2</sup> Kohlenstoff-Atome gebunden.<sup>[171]</sup> Zu einem anderen Ergebnis kamen Hartwig, Webster und Harris, die rechnerisch einen B–C- $\sigma$ -Komplex als letzte Stufe identifizierten.<sup>[172]</sup> Derartige Verbindungen konnten bisher nicht isoliert werden, da die reduktive Eliminierung einer B–C-Bindung aufgrund ihrer Stärke (358 kJ/mol) energetisch bevorzugt ist. Dies erklärt auch warum bisher nur vereinzelt über die komplette oxidative Addition der B–C-Bindung berichtet wurde.<sup>[173-174]</sup>

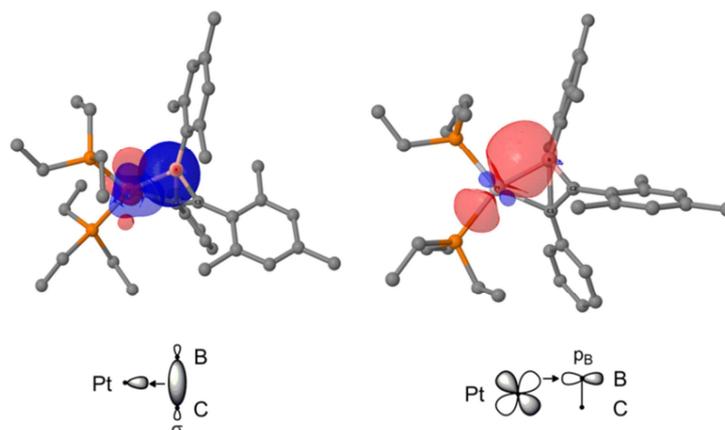
## Borirene

Um die Einordnung von Verbindung **27** als B–C- $\sigma$ -Komplex zu überprüfen, wurden quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/Def2-SVP Niveau von Dr. Alfredo Vargas für [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], **15** und **27** durchgeführt. Die ermittelte optimierte Struktur von **27** wurde für die Berechnung des Methylencyclopropen-Analogon *cis*-[( $\kappa^2$ -{H<sub>2</sub>C=CC(Mes)=C(Ph)})Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**28**), in dem das „BMes“-Fragment durch „C=CH<sub>2</sub>“ ersetzt ist, verwendet.



**Abbildung 30:** Berechnete Bindungslängen (rot, [Å]), Wiberg Bindungsindizes (schwarz), normal Ladungen (blau).

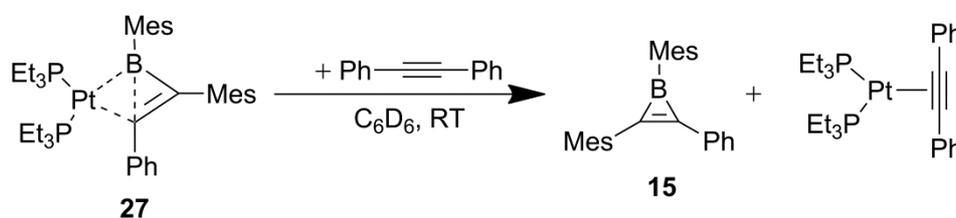
Die Rechnungen spiegeln fast exakt die experimentell gefundene Struktur von **27** wider (Abbildung 30). So sind die berechneten und die gemessenen Werte z. B. der Länge der B1–C1-Bindung (ber.: 1.861 Å; exp.: 1.89(1) Å) oder des Winkels zwischen der B1–C1–C2- und B1–C1–Pt1-Ebene (ber.: 136.45°; exp.: 137.35°) fast identisch. Auch die berechnete Struktur des Methylencyclopropen-Analogon **28** stimmt gut mit aus der Literatur bekannten Verbindungen überein.<sup>[159-161]</sup> Es wird eine gebrochene C–C-Bindung (ber.: 2.239 Å; Lit.: 2.15-2.24 Å) und eine coplanare Anordnung der CCC- und CCPt-Ebene (ber.:  $\angle$  CCC- und CCPt-Ebene: 176.9°) gefunden. Auch die Wiberg-Bindungsindizes für die Bindung zwischen dem Platin-Zentrum und der B–C-Bindung (**27**: WBI = 0.54) und der C–C-Bindung (**27**: WBI = 0.10) spiegeln diese unterschiedlichen Bindungssituationen wider. Die im Vergleich zum freien Boriren (**15**:  $J_{B-C}$  = 47.0 Hz) verkleinerte NMR-Kopplungskonstante der Platin-gebundenen Atome in **27** ( $J_{B-C}$  = 15.8 Hz) bestätigt, dass der Bruch der B–C-Bindung in **27** nur teilweise erfolgt ist.



**Abbildung 31:** NBOs von **27** mit dativer Wechselwirkung von der B–C- $\sigma$ -Bindung zum Platin-Zentrum und der dativen Wechselwirkung vom Platin-Zentrum zum Bor-Atom.

Ein weiterer Beleg für die unterschiedliche Bindungssituation in **27** und **28** sind die jeweils unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Platin und dem an die Phenyl-Gruppe gebundenen Kohlenstoff-Atom (**27**: WBI = 0.39; **28**: WBI = 0.51). So ist in Verbindung **28** der Methylencyclopropen-Ring geöffnet und zeigt demnach eine stärkere Bindungsaktivierung. Die Auswertung der relevanten NBOs (Abbildung 31) in **27** zeigt, dass die Hauptwechselwirkung die Übertragung von Elektronendichte aus der B–C- $\sigma$ -Bindung auf das Platin-Zentrum ist. Diese tritt zusammen mit einer starken dativen Platin→Bor-Wechselwirkung auf. Der nach Komplexierung von **27** viel größeren Elektronendichte-Fluss zum Bor-Atom (Teilladungen: +0.80 (frei); +0.46 (gebunden); 0.34 e (Nettoladung)) als zum Kohlenstoff-Atom (Teilladungen: –0.12 (frei); –0.25 (gebunden); 0.13 e (Nettoladung)) bestätigt.

Die Umsetzung von **27** mit zwei Äq. Tolan führt zur sofortigen und vollständigen Umsetzung zum freiem Boriren **15** und  $[\text{Pt-}\eta^2\text{-(PhC}\equiv\text{CPh)}(\text{PEt}_3)_2]$  (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Umsetzung von **27** mit Tolan.

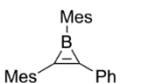
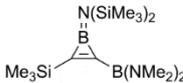
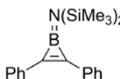
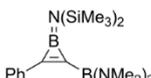
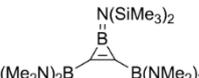
Die Leichtigkeit mit der Tolan **15** aus der Koordinationssphäre von Platin verdrängt, unterstützt die Einordnung von **27** als  $\sigma$ -Komplex.

## 2.4 Analyse der experimentellen und quantenchemischen Daten

### 2.4.1 Borirene

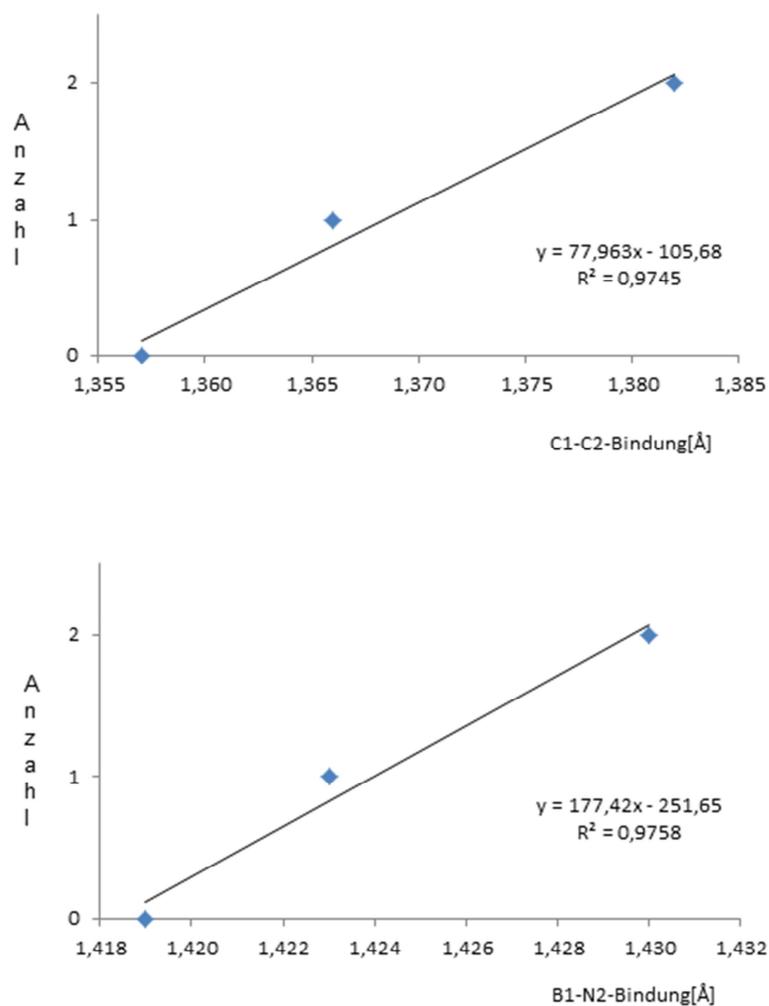
Die Vielzahl der beschriebenen Borirene ermöglicht den systematischen Vergleich ihrer spektroskopischen und strukturellen Parameter. Dazu werden die chemischen Verschiebungen der Ring-Kohlenstoff-Atome, die experimentell bestimmten Werte der Ringatmung des Boriren-Rings und die Länge der C1–C2-, B1–N1- und B–C-Bindungen herangezogen, da diese Parameter charakteristisch für die Bindungssituation und Delokalisierung im Boriren-Ring sind (Tabelle 10).

**Tabelle 10:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung [ppm], IR-Absorption [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Bindungslängen [Å] des Boriren-Rings von **15**, **13**, **8**, **11** und **12**.

Verbindung	$^{13}\text{C}$ -NMR Ring	IR exp.	C1–C2	B1–N1	B1–C1/C2
<b>15</b> 	171.1, 167.5	1708	1.370(4)	–	1.459(4), 1.474(4)
<b>13</b> 	182.3	1617	–	–	–
<b>8</b> 	161.1	1685	1.357(2)	1.419(2)	1.478(4), 1.490(2)
<b>11</b> 	176.0, 166.2	1663	1.366(2)	1.423(2)	1.478(2), 1.498(2)
<b>12</b> 	186.5	1641	1.382(2)	1.430(2)	1.478(2), 1.476(2)

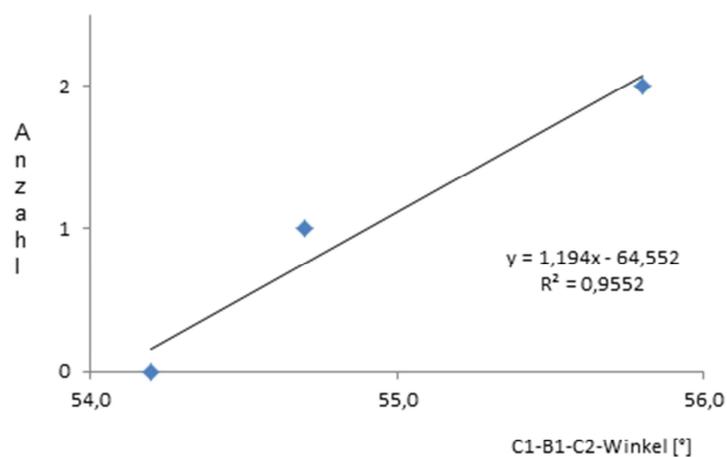
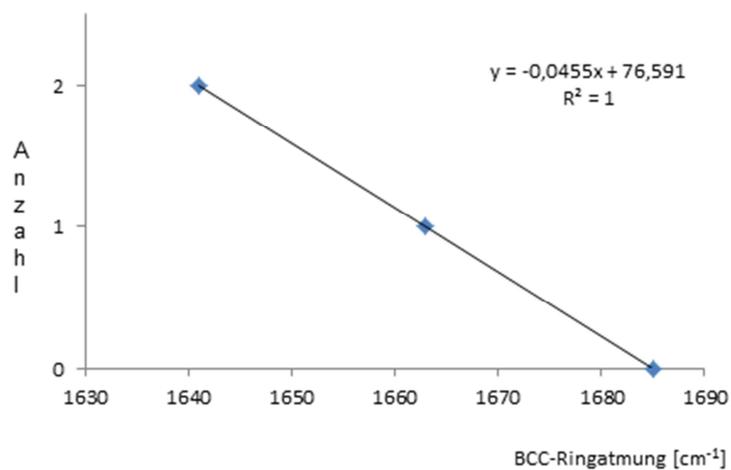
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen für die Ring-Kohlenstoff-Atome charakteristische<sup>[97]</sup> Signale bei  $\delta = 186.5$ - $161.1$ . Die IR-Spektren lassen jeweils eine mittel starke Absorptionsbande im Bereich von  $1685$ - $1641\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Diese Werte sind für die Ring-Atmung der Borirene typisch.<sup>[97]</sup> Der Wert für das Triarylboriren **15** ( $1708\text{ cm}^{-1}$ ) ist größer als die der Aminoborirene (**13**, **8**, **11**, **12**) und lässt auf einen delokalisierten Boriren-Ring schließen. Die Bindungslängen der C1–C2- ( $1.357(2)$ - $1.382(2)\text{ Å}$ ) und der B1–N1-Bindungen ( $1.419(2)$ - $1.430(2)\text{ Å}$ ) liegen im für Aminoborirene typischen Bereich<sup>[97, 101-105]</sup>. Die Länge der C1–C2-Bindung des Triarylborirens **15** ist ebenfalls mit den Werten aus der Literatur<sup>[115-116]</sup> vergleichbar und unterscheidet sich nicht wesentlich von denen der Aminoborirene.

In den Borirenen **8**, **11** und **12** werden die beiden Phenyl-Gruppen schrittweise durch Dimethylaminoboryl-Gruppen ersetzt. Dadurch können die Parameter von **8**, **11** und **12** in Relation zur Anzahl der Boryl-Gruppen betrachtet werden.



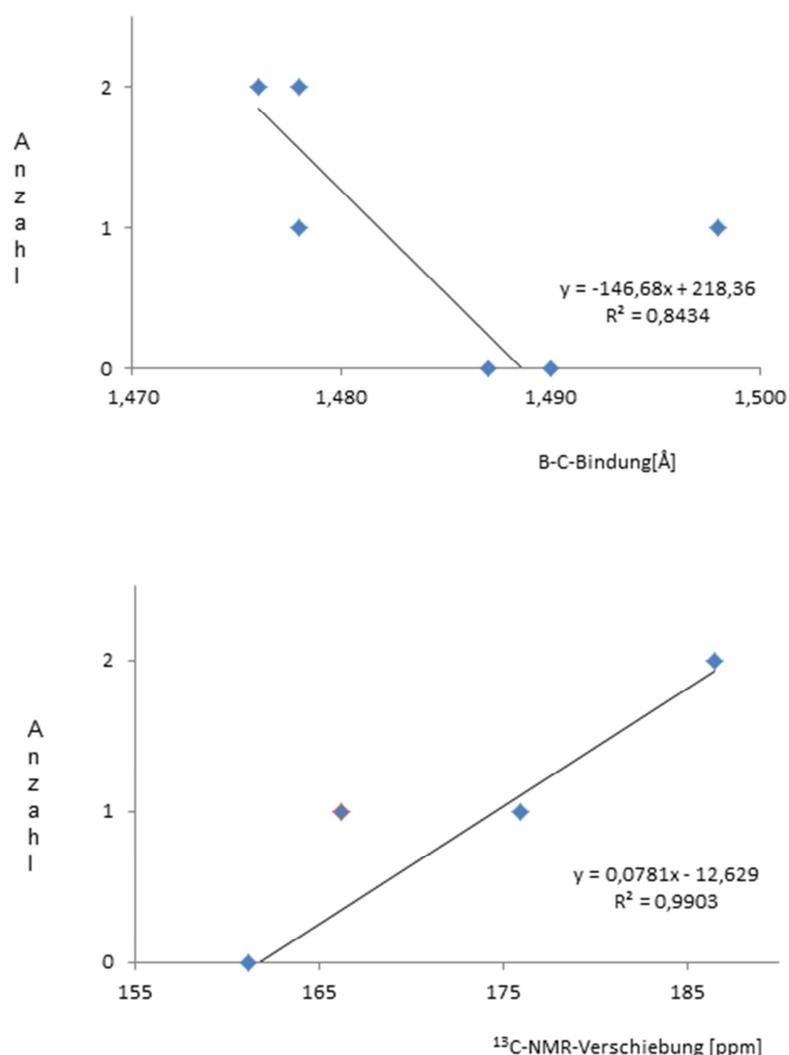
**Abbildung 33:** Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die C1–C2- (oben) und B1–N1-Bindungslänge (unten).

Die Anzahl der exocyclischen Boryl-Gruppen und die Länge der C1–C2- und B1–N1-Bindung (Abbildung 33) zeigen jeweils eine lineare Korrelation.



**Abbildung 34:** Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die Verschiebung der Boriren-Ringatmung [cm<sup>-1</sup>] (oben) und den C1-B1-C2-Winkel [°] (unten).

Die Anzahl der Boryl-Gruppen und die Boriren-Ringatmung (Abbildung 34 oben) sowie der C1-B1-C1-Winkel (Abbildung 34 unten) zeigen ebenfalls eine lineare Korrelation.



**Abbildung 35:** Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die B–C-Bindungslänge [Å] (oben) und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der Ring-Kohlenstoff-Atome [ppm] (unten).

Auch die B–C-Bindungslänge korreliert linear mit der Anzahl der Boryl-Substituenten (Abbildung 35 oben). In Verbindung **11** weicht allerdings die B1–C2-Bindung davon ab. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung lässt ebenfalls eine lineare Korrelation mit der Anzahl der Boryl-Gruppen erkennen (Abbildung 35 unten), wenn das Phenyl-gebundene Kohlstoff-Atom von **11** nicht berücksichtigt wird.

Die spektroskopischen und strukturellen Parameter des Boriren-Rings werden also deutlich von der Anzahl der Boryl-Gruppen beeinflusst. Je mehr Aminoboryl-Substituenten an den Ring gebunden sind, desto länger werden die C1–C2- und B1–N1-Bindungen, d. h. ihr Doppelbindungscharakter nimmt ab. Auch wird der C1-B-C2-Winkel größer und nähert sich

## Borirene

---

den  $60^\circ$  eines gleichseitigen Dreiecks. Die Bande der Boriren-Ringatmung verschiebt sich mit höherem Borylierungsgrad zu niedrigeren Wellenzahlen.

Die Befunde für **8**, **11** und **12** deuten auf eine Delokalisierung der beiden  $\pi$ -Elektronen über ein bindendes Molekülorbital aus den  $p_z$ -Atomorbitalen von Bor und Kohlenstoff hin.<sup>[175]</sup> Die Anzahl der Boryl-Substituenten beeinflusst eindeutig die Struktur des Boriren-Rings. Je höher der Ring boryliert ist, umso stärker wird die Delokalisierung im Boriren-Ring. Dieser Effekt beruht anscheinend nicht auf einer  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Boriren-Ring und den exocyclischen  $B(NMe_2)_2$ -Substituenten, da diese orthogonal zueinander stehen.

### 2.4.2 Quarternisierte Borirene

Nachfolgend werden die spektroskopischen und strukturellen Parameter der dargestellten Boriren-Addukte miteinander verglichen. Dazu werden die chemischen Verschiebungen der Ring-Kohlenstoff-Atome, die experimentell bestimmten Werte  $C=C$ -Streckschwingung des Boriren-Rings und die Länge der  $C1-C2$ -,  $B1-N1$ - und  $B-C$ -Bindungen (Tabelle 11) herangezogen. Diese Parameter sind charakteristisch für die Bindungsstärke und Delokalisierung im Boriren-Ring.

**Tabelle 11:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung [ppm], IR-Absorption [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Bindungslängen [Å] des Boriren-Rings von **16**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, und **22**.

Verbindung	<b>21</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>18</b>	<b>17</b>	<b>16</b>
$^{13}\text{C}$ -NMR-Base	–	–	–	172.05	172.05	–
$^{13}\text{C}$ -NMR-Ring	–	–	–	178.84, 165.94	165.94	–
IR exp.	1680	1693	–	1573	1615	1650
IR ber.	–	1763	–	1686	1661	1705
C1–C2	–	1.327(2)	1.315(2)	1.341(2)	1.339(2)	1.330(2)
B1–N1/C5	–	1.609(3)	1.625(2)	1.554(2)	1.569(2)	1.560(2)
B1–C1/C2	–	1.589(2)/	1.584(3)/	1.581(3)/	1.590(2)/	1.561(2)/
	–	1.619(2)	1.629(3)	1.608(2)	1.584(2)	1.628(2)

## Borirene

---

Für die Verbindungen **17** und **18** können die quartären Kohlenstoff-Atome der Base und des Ringes gemessen und eindeutig zugeordnet werden. Für **16**, **19** und **22** können sie jedoch vermutlich auf Grund der zu geringen Messdauer, nicht detektiert werden. Es fällt auf, dass die Resonanzen des Basen-Kohlenstoffs von **17** und **18** die gleiche chemische Verschiebung aufweisen und offensichtlich nicht von den Substituenten am Boriren-Ring beeinflusst werden. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen sind die Werte der Ring-Kohlenstoff-Atome leicht hochfeld verschoben. Die gemessenen Werte für die C=C-Streckschwingung der Addukte stimmen gut mit den berechneten Werten überein und liegen im typischen Bereich<sup>[176]</sup>. Der Vergleich der Verbindungen **19**, **21** und **22** zeigt, dass für das IMe-Addukt **19** der höchste und für das Pyridin-Addukt **21** der niedrigste Wert der C=C-Streckschwingung gemessen wird. Stärkere Basen wechselwirken besser mit dem  $p_z$ -Orbital von Bor. Daraus folgt eine geringere Delokalisierung der Elektronendichte im Boriren-Ring und die Elektronendichte ist eher zwischen C1 und C2 lokalisiert. Die auf diese Weise gestärkte C1–C2-Bindung zeigt sich in der höheren Wellenzahl der Ring-Atmung. Zudem sind die Werte für die Ring-Atmung der Addukte des Triarylborirens **19**, **20**, **21** und **22** größer als die der Aminoborirene **16**, **17** und **18**. Die geringere Delokalisierung der Elektronendichte im Boriren-Ring erklärt auch die im Vergleich zu den freien Borirenen **11**, **12**, **13** und **15** kürzeren C1–C2-Bindungslängen von **16-22**. Die Bindungen zwischen Bor und dem entsprechenden exocyclischen Substituenten (B1–N1/C5) sind in allen Fällen (**16-22**) im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **11**, **12**, **13** und **15** verlängert. Die B1–N1-Bindung in der zweifach borylierten Verbindung **17** ist zudem etwas länger als in der einfach borylierten Verbindung **16**. Diese Tendenz findet sich auch bei den Ausgangsborirenen **12** und **11**. Die Verlängerung der B–C1/C2-Bindung in Relation zur Ausgangsverbindung ist für die beiden Addukte **19** und **22** des Triarylborirens **15** am stärksten ausgeprägt.

Die spektroskopischen und strukturellen Daten für **16-22** weisen auf eine Aufhebung der Delokalisierung der beiden Elektronen über den Boriren-Ring hin.

### 2.4.3 Quantenchemische Rechnungen

Um einen tieferen Einblick in die Bindungssituation der Borirene zu erhalten, werden quantenchemische Rechnungen auf B3LYP/6-311G\* und OLYP/TZP Niveau von Dr. Alfredo Vargas durchgeführt. Dabei kommt der sogenannte „fragment approach“ zum Einsatz, welcher im Amsterdam Dichtefunktional Programm eingeschlossen ist. Es wird die „Leichtigkeit“ des Ladungsflusses im Boriren-Ring quantifiziert. Hierzu wird systematisch der Einfluss der verschiedenen Substituenten am Boriren-Ring auf die Energie wichtiger Bindungen ermittelt.

Die B=N-Bindung in der Modellverbindung  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{BC}_2(\text{SiH}_3)_2$  besteht aus einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung wobei letztere weniger stark ausgeprägt ist.<sup>[102]</sup> Für den Boriren-Ring zeigt der kovalente Beitrag zur Bindungsenergie mit  $\pi$ -Symmetrie eine Delokalisierung über den Ring; sodass auf einen gewissen Grad von Aromatizität geschlossen werden. Diese Folgerung wird durch die NICS(0)- und NICS(1)-Werte unterstützt.<sup>[102]</sup> Die dativen Wechselwirkungen des freien Elektronenpaars des Stickstoff-Atoms und der  $\pi$ -(C=C)-Bindung mit dem  $p_z$ -Orbital des Ring-Bor-Atoms wurden mit Hilfe einer NBO Analyse ermittelt. Diese dativen Wechselwirkungen lassen sich über die Substituenten an der C=C-Bindung steuern.

**Tabelle 12:** Zusammensetzung der Bindungsenergien [kcal/mol] und R–B-Bindungslängen [Å] (R = N, C) für ausgewählte Borirene.

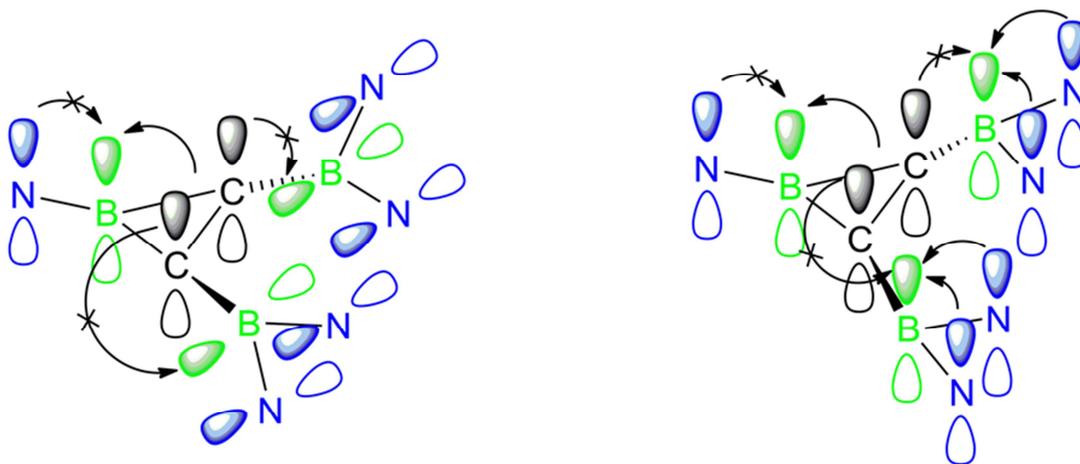
Verbindung	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>7</b>
$\Delta E_{\text{orb}}$	-180.63	-365.59	-374.43	-385.14
$\Delta E_{\text{elstat}}$	-161.32	-244.17	-247.14	-259.38
$\Delta E_{\text{int}}$	-113.64	-118.32	-118.85	-117.61
d(C/N–B)	1.554	1.445	1.440	1.437

Verbindung	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>7</b>
$\Delta E_{\text{orb}}$	-477.27	-468.52	-679.42	-452.98
$\Delta E_{\text{elstat}}$	-264.46	-281.62	-320.34	-289.53
$\Delta E_{\text{int}}$	-205.33	-212.70	-385.66	-211.65

## Borirene

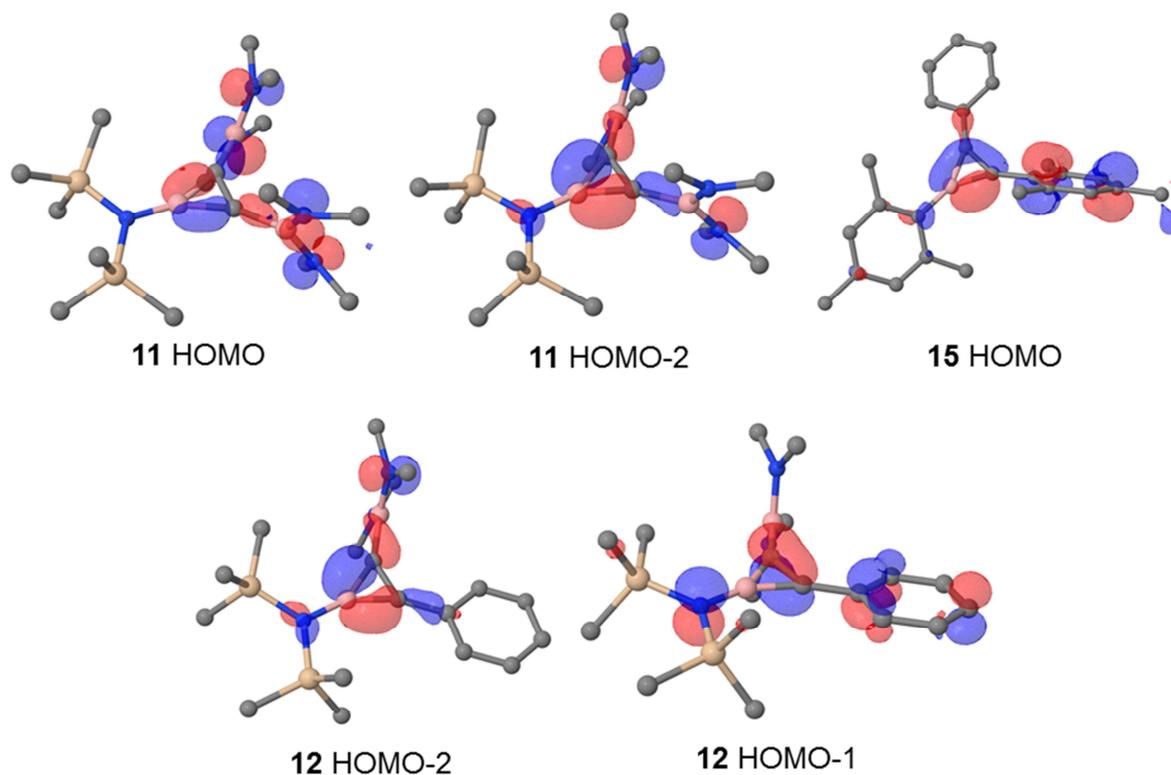
In Tabelle 12 sind die verschiedenen Beiträge zur Bindungsenergie der R–B<sub>Ring</sub>- (R = N, C) und B<sub>Ring</sub>–C<sub>2</sub>-Bindung aufgeführt. In allen Fällen ist die Orbitalwechselwirkung größer als die elektrostatische Wechselwirkung. Die Elektronendichte ist also über den Boriren-Ring delokalisiert. Die Orbitalwechselwirkung ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) in N–B<sub>Ring</sub>-Bindungen ist wegen der EP(N)→p<sub>z</sub>(B<sub>Ring</sub>)-Wechselwirkung viel größer als in **15**, und geht mit einer kurzen N–B-Bindung einher (**7**, **11**, **12**). Diese Wechselwirkung kann jedoch durch Änderung der Substituenten an der C=C-Bindung modifiziert werden. Ist die C=C-Bindung mit zwei B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten (**12**) funktionalisiert, ist  $\Delta E_{\text{orb}}(\text{N-B}_{\text{Ring}})$  kleiner und die N–B-Bindung wird länger, wie wenn die C=C-Bindung mit einem B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten und einem Ph-Substituenten (**11**) funktionalisiert ist. Darin spiegelt sich die reduzierte dative Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom mit dem p<sub>z</sub>-Orbital des Bor-Atoms wider, die auf eine größere dative Wechselwirkung der Art  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$  zurückzuführen ist. Der Grund für die stärkere  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$  Wechselwirkung liegt einerseits in der Unterdrückung des Ladungsflusses in Richtung der Substituenten der C=C-Bindung ( $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ ).



**Abbildung 36:** Auftretende und unterdrückte Wechselwirkungen in **12**. Links: BNN-Ebene steht senkrecht zum  $\pi$ -System des Boriren-Rings. Rechts: Wechselwirkungen im  $\pi(\text{NBC}_2(\text{BN}_2)_2)$ -System.

So können die B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen von **12** keine Ladungsdichte aus dem  $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Orbital aufnehmen, da zum einen das p<sub>z</sub>(B<sub>exocyclisch</sub>)-Orbital darauf senkrecht steht und zum anderen die freien Elektronenpaare der Dimethylamino-Gruppen das p<sub>z</sub>(B<sub>exocyclisch</sub>)-Orbital absättigen (Abbildung 36). Andererseits üben die elektropositiven B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen von **12** einen induktiven Effekt auf das (C=C)-Fragment aus, machen dieses elektronenreich und fördern so die größere dative  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$ -Wechselwirkung.

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erwähnt, ist die B1–C1(Ph)-Bindung (1.478(2) Å) der Verbindung **11** kürzer als die B1–C2(BN(Me)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Bindung (1.498(2) Å). Die Rechnungen zeigen, dass die Ursache dafür eine ausgeprägte  $\pi$ -Delokalisierung über die Atomorbitale der N–B–C–Ph-Kette ist. Die berechneten Molekülorbitale (Abbildung 37) von **11** (HOMO, HOMO-2), **12** (HOMO-2) und **15** (HOMO) zeigen zudem, dass es  $\sigma$ -artige  $p_z$ B<sub>Ring</sub>–(C=C)-Bindungen parallel zum Boriren-Ring gibt.



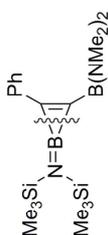
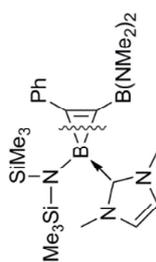
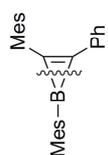
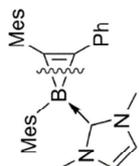
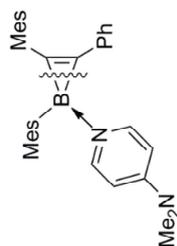
**Abbildung 37:** Ausgewählte Molekülorbitale von **11**, **12** und **15**.

Das Boriren **12** erfährt eine zusätzliche starke Stabilisierung durch eine  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow p_z(\text{B})$ -Wechselwirkung (HOMO–1 in Abbildung 37), die nicht eine dativen Wechselwirkung des freien Elektronenpaars mit dem  $p_z(\text{B}_{\text{Ring}})$ -Orbital entgegengewirkt, da das freie Elektronenpaar nicht in Phase mit der  $\pi(\text{C}=\text{C})$ -Bindung ist. Mit Hilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung wird für die  $\pi(\text{C}=\text{C}) \rightarrow p_z(\text{B}_{\text{Ring}})$ -Wechselwirkung in **11** eine Energie von 100 kcal/mol, für **12** eine von 104 kcal/mol errechnet. Da auch für das Triarylboriren **15** ein vergleichbarer Wert (105 kcal/mol) gefunden wird, ist vermutlich der induktive Effekt für die höhere  $E_{\text{orb}}(\text{B}_{\text{Ring}}-\text{C}_2)$  in **11** verantwortlich. Der induktive Effekt im Boriren-Ring scheint zudem unabhängig von der Wechselwirkung des exocyclischen Amino- oder Arylsubstituenten am Bor-Atom mit dem  $p_z$ -Orbital zu sein.

# Borirene

**Tabelle 13:** Bindungslängen [Å], Normalladungen [e] und Energieverteilungen [kcal/mol] einer Serie von Borirenen und ihrer Basen-Addukte.

Verbindung	11	16	15	19	22
$\sigma E_{orb}$	-679.42	-411.54	-477.27	-345.78	-345.78
$\sigma E_{elstat}$	-320.34	-269.03	-264.46	-238.09	-238.09
$\sigma E_{int}$	-385.66	-165.45	-205.33	-146.85	-146.85
$d(B_{boriren}\text{-Substituent})$	1.440	1.578	1.554	1.641	1.641
$d(\text{Ring B-C (oben)})$	1.491	1.578	1.494	1.635	1.635
$d(\text{Ring B-C (unten)})$	1.508	1.640	1.486	1.598	1.598
$d(C=C)$	1.376	1.336	1.370	1.325	1.325
$q(B)$	0.70	0.49	0.61	0.26	0.26



Die Werte in Tabelle 13 zeigen, dass bei Quarternisierung des Bor-Atoms  $\Delta E_{\text{orb}}(\text{B}_{\text{Ring}}-\text{C}_2)$  und  $\Delta E_{\text{elstat}}(\text{B}_{\text{Ring}}-\text{C}_2)$  kleiner werden. Dies stimmt mit den beobachteten kürzeren C=C-Bindungen und den längeren B-C-Bindungen in quarternisierten Borirenen überein. Woraus sich ableiten lässt, dass die  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$ -Wechselwirkung aufgehoben ist. Somit hängt der Ladungsfluss in Borirenen nicht nur von der  $\pi$ -Delokalisierung ab, da Bor als multisymmetrischer Ladungsbrücke Ladung nicht nur durch Resonanz, sondern auch durch Induktion vermitteln kann. Die  $\pi$ -Delokalisierung im Boriren-Ring spielt also eine geringere Rolle als man erwarten würde. Beide Formen der dativen Wechselwirkung  $\text{EP}(\text{N})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$  und  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$  sind miteinander gekoppelt und hängen von den Substituenten am Boriren-Ring ab. Diese Abhängigkeit hat geometrische und elektronische Gründe.

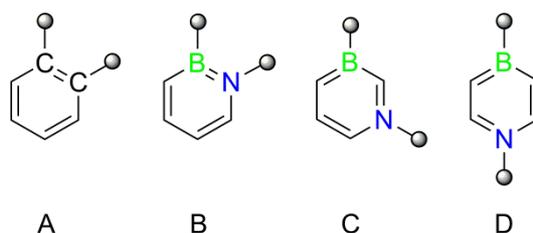
**Tabelle 14:** NICS Werte für **7**, **11**, **12** und **17**.

Verbindung	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>17</b>
NICS(0)	-19.48	-20.15	-19.68	-21.92
NICS <sub>zz</sub> (0)	-14.58	-19.82	-25.23	-30.20
NICS(1)	-10.47	-11.67	-13.10	-9.48
NICS <sub>zz</sub> (1)	-13.41	-16.04	-19.83	-17.02

Die NICS-Werte (NICS(0)<sup>[177]</sup> (am Ring-Zentroid) NICS(1)<sup>[178-179]</sup> (1 Å über dem Ring-Zentroid) für die Borirene **7**, **11**, **12** und das Addukt **17** werden berechnet, um den Effekt der Substituenten auf die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Delokalisierung zu ermitteln (Tabelle 14). Für die Untersuchung der Aromatizität eines Systems wird der NICS<sub>zz</sub>(1)-Wert<sup>[180]</sup>, der die z-Komponenten des Tensors darstellt, als am besten geeignet erachtet. Daraus ergibt sich, dass mit der Zahl der Boryl-Substituenten die Aromatizität des Boriren-Rings zunimmt (die NICS<sub>zz</sub>(1)-Wert<sup>[180]</sup> werden negativer). Dies steht auch im Einklang damit, dass die zum Boriren-Ring senkrechten stehenden, elektronisch abgesättigten B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten nicht mit dem  $\pi$ -System des Boriren-Rings wechselwirken (Abbildung 36). Das Carben-Addukt **17** ist wie zu erwarten am wenigsten aromatisch. Die NICS<sub>zz</sub>(0)<sup>[180]</sup>-Werte sind Maßstab für die Delokalisierung über das  $\sigma$ -System. Je mehr  $\sigma$ -donierende Boryl-Substituenten sich am Boriren-Ring befinden, umso größer werden die NICS<sub>zz</sub>(0)<sup>[180]</sup>-Werte. Da die  $\sigma$ -Delokalisierung in Verbindung **17**, in der durch Quarternisierung die  $\pi$ -Delokalisierung aufgehoben wurde, größer ist als in **7**, **11** und **12** ergibt sich, dass Bor über das  $\sigma$ -System wechselwirkt, wenn dies durch ein  $\pi$ -System nicht möglich ist.

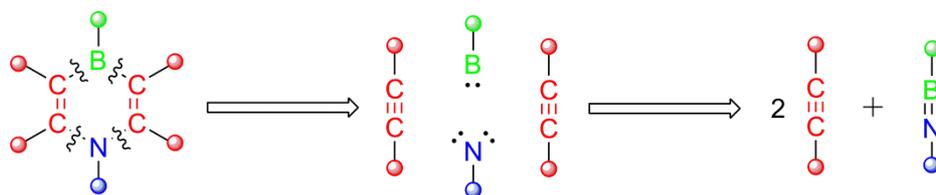
### 3 1,4-Azaborinine

Der formale Austausch einer C=C-Einheit in Benzol (A) durch eine isoelektronische und isostrukturelle B=N-Einheit führt zu 1,2-Azaborininen (B), zu denen es zwei weitere Strukturisomere (C, D) gibt (Abbildung 38).



**Abbildung 38:** Benzol (A) und die verschiedenen Isomere des isosteren Azaborinins (1,2: B; 1,3:C; 1,4:D).

Quantenchemische Berechnungen sagen vorher, dass die thermodynamische Stabilität dieser Isomere in der Reihe 1,2 > 1,4 > 1,3 abnimmt.<sup>[82]</sup> Obwohl die Chemie substituierter 1,2-Azaborinine in den 1960er Jahren etabliert wurde und zahlreiche mono- und polycyclische Derivate<sup>[93]</sup> synthetisiert wurden, gelang die Synthese und Isolierung der Stammverbindung 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin erst kürzlich<sup>[88]</sup>. Ein 1,3-Isomer des Azaborinins konnte, wahrscheinlich aufgrund seiner niedrigen thermodynamischen Stabilität, erst 2011 isoliert werden.<sup>[92]</sup> Trotz der höheren Stabilität im Vergleich zum 1,3-Isomer sind vom 1,4-Azaborinin lediglich einige benzannelierte, polycyclische Derivate bekannt.<sup>[94, 181-184]</sup> Da der herkömmliche Zugang zu Azaborininen spezielle Mehrstufensynthesen erfordert, ist eine allgemeinere und einfachere Syntheseroute wünschenswert.



**Abbildung 39:** Retrosynthese eines 1,4-Azaborinins.

Durch die, in Abbildung 39 dargestellte, retrosynthetische Analyse kann das 1,4-Azaborinin formal in zwei Alkine (rot), ein Borylen (grün) und ein Nitren (blau) zerlegt werden. Nitrene und Borylene sind hochreaktive Teilchen, die für die Bildung eines 1,4-Azaborinins so nicht

zur Verfügung stehen. Sie können aber formal zu Iminoboranen, die eine zum Acetylen isoelektronische Verbindungsklasse darstellen, zusammengeführt werden.

Iminoborane sind i. A. in Bezug auf Cyclooligomerisierung oder Polymerisierung reaktiver als Alkine.<sup>[185-186]</sup> Zudem reagiert die B≡N-Bindung mit polaren Substraten unter 1,2-Addition.<sup>[185-186]</sup> Auch [2+1]-, [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionsreaktionen sind bekannt.<sup>[185-186]</sup> [2+2]-Cycloadditionen mit unpolaren Substraten wie Alkinen sind aufgrund der hohen Polarität der B≡N-Bindung bislang unbekannt.<sup>[185]</sup> Für die genannten Umsetzungen wird häufig *t*BuB≡N*t*Bu verwendet, da es leichter ( $t_{1/2}$  ca. 3 d bei 50 °C) als andere Iminoborane handhabbar, aber dennoch genügend reaktiv ist.<sup>[187]</sup> Reaktionen von Iminoboranen mit Übergangsmetallen sind auf Einzelbeispiele beschränkt, umfassen jedoch die Koordination an ein oder zwei Metallzentren,<sup>[188-189]</sup> Metall-induzierte Cyclisierung,<sup>[190]</sup> Hydrozirconierung der B≡N-Bindung<sup>[191]</sup> sowie einige Cycloadditions- und Metathesereaktionen<sup>[192-199]</sup>. Neben den „organischen“ Iminoboranen RB≡NR' ist eine Reihe von Übergangsmetall(iminoboryl)-Komplexen  $[M(-B\equiv N-SiMe_3)L_x]$ <sup>[200-203]</sup> (M = Rh, Pd, Pt) bekannt, die sich durch eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Lewis- und Brønstedsäuren auszeichnen.<sup>[21]</sup>

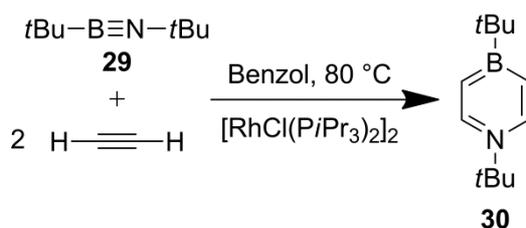
Da sich das 1,4-Azaborinin in zwei Alkine und ein Iminoboran zerlegen lässt, bieten sich für seine Synthese Metall-katalysierte Cyclisierungen an, die bereits erfolgreich zur Benzol-<sup>[204-205]</sup> und Pyridinsynthese<sup>[206-209]</sup> eingesetzt werden. Die Anwendungsbreite dieser Reaktionen ist groß, da eine Reihe funktioneller Gruppen toleriert wird und eine Vielzahl geeigneter Katalysatoren bereitsteht. So können z. B. Alkinyllboronate<sup>[210-214]</sup> oder Diborylacetylene<sup>[215-216]</sup> als Reagenzien und Metallaborane als Katalysatoren<sup>[217]</sup> eingesetzt werden.

Als Katalysator bietet sich der Komplex  $[RhCl(PiPr_3)_2]_2$  (**24**) an, da dieser für seine reichhaltige Chemie mit Alkinen bekannt ist.<sup>[218]</sup> So liefert z. B. die Reaktion mit Acetylen einen Komplex, in dem Acetylen *side-on* an das Metallzentrum koordiniert ist.<sup>[219]</sup> Dieser Komplex vermag seine Koordinationszahl zu erhöhen und reagiert reversibel mit Stickstoffbasen wie z. B. Pyridin unter Ausbildung eines Hydrido( $\sigma$ -alkinyl)-Rh(III)-Komplexes.<sup>[220-221]</sup> Da die bereits erwähnte Reaktivität von Iminoboranen gegenüber Lewissäuren auf den leicht basischen Charakter des dreifach gebundenen Stickstoffs zurückgeht, erscheint **24** gut geeignet, um eine Reaktion zwischen C≡C- und B≡N-Bindungen zu vermitteln.

# 1,4-Azaborinine

## 3.1 Darstellung und Eigenschaften von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-Azaborinin

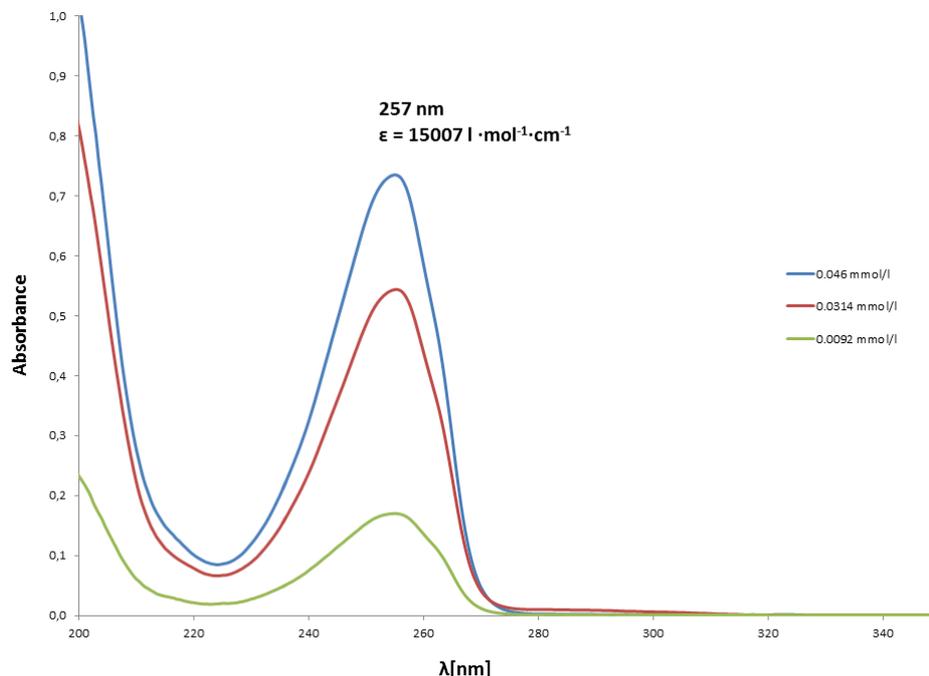
Um ein 1,4-Azaborinin zu synthetisieren, das der Stammverbindung möglichst nahe kommt, werden Di-*tert*-butyl-iminoboran (**29**) und Acetylen als Reaktanden ausgewählt. Verbindung **30** wird durch Reaktion von *t*BuB≡N*t*Bu (**29**) in siedendem Benzol unter Acetylenatmosphäre in Anwesenheit von [RhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**24**) (Schema 56) dargestellt.



**Schema 56:** Darstellung von **30**.

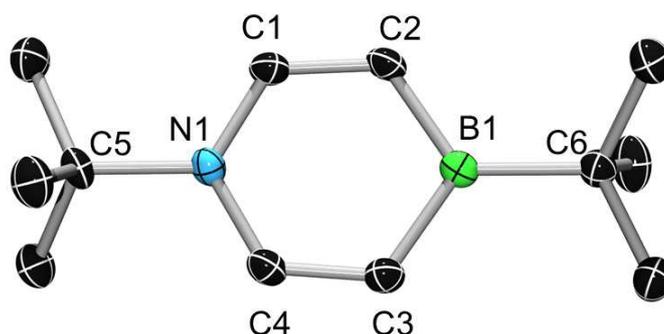
Nach Aufarbeitung wird **30** als farbloser Feststoff isoliert. Die Ausbeute deutet darauf hin, dass **24** als Katalysator mit Umsatzzahlen von 3-6 wirkt. Verbindung **30** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als stabil gegenüber Luft und Wasser. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 74.1°C und zeigt, dass **30** bis 320°C stabil ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden zwei Multipletts bei δ = 7.55-7.51 und δ = 6.75-6.71 im Integrationsverhältnis 1:1 detektiert. Im <sup>11</sup>B-entkoppelten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird Letzteres schärfer. Es kann folglich den Protonen in Nachbarschaft des Bor-Atoms zugeordnet werden. Das Signal bei δ = 7.55-7.51 ist den Protonen nahe dem Stickstoff-Atom zuzuordnen. Die Protonen der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe werden bei δ = 1.49 und die der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe bei δ = 0.90 jeweils als Singulett detektiert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist ein Singulett bei δ = 138.73 für die Stickstoff-gebundenen Ring-Kohlenstoff-Atome auf. Ein breites Singulett bei δ = 119 ist den Bor-gebundenen Ring-Kohlenstoff-Atomen zugeordnet. Das quartäre Kohlenstoffatom der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe wird bei δ = 58.90 detektiert. Die Resonanz der primären Kohlenstoff-Atome dieses Substituenten werden bei δ = 30.46 detektiert. Das quartäre Kohlenstoff-Atom der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe kann nicht nachgewiesen werden. Das Signal der primären Kohlenstoff-Atome des Substituenten tritt bei δ = 29.98 auf. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **30** erscheint bei δ = 46.5 als Singulett und ist im Vergleich zu dem der anderen Isomere (1-*tert*-Butyl-2-diphenylamin-1,2-azaborin<sup>[222]</sup>: δ = 32.0; 1-Methyl-3-*iso*-propyl-1,3-azaborin<sup>[92]</sup>: δ = 29.5) entschirmt. Im Festkörper-IR-Spektrum wird eine starke

Bande bei  $1578\text{ cm}^{-1}$  (berechnet:  $1686\text{ cm}^{-1}$ ) für die C=C-Streckschwingung und eine bei  $1189\text{ cm}^{-1}$  (berechnet:  $1072\text{ cm}^{-1}$ ) für die deformierte Ringatmungsschwingung detektiert.



**Abbildung 40:** UV/Vis-Spektrum von **30** in Hexan.

Im UV/Vis Absorptionsspektrum (Abbildung 40) wird  $\lambda_{\text{max}}$  bei 257 nm ( $\epsilon = 15007\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) detektiert, das im Vergleich zum 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin<sup>[88]</sup> (269 nm) leicht blauverschoben ist. Das Cyclovoltogramm von **30** zeigt kein Redox-Ereignis im elektrochemischen Fenster von THF.



**Abbildung 41:** Molekülstruktur von **30** im Kristall. Die thermischen Ellipsen repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

## 1,4-Azaborinine

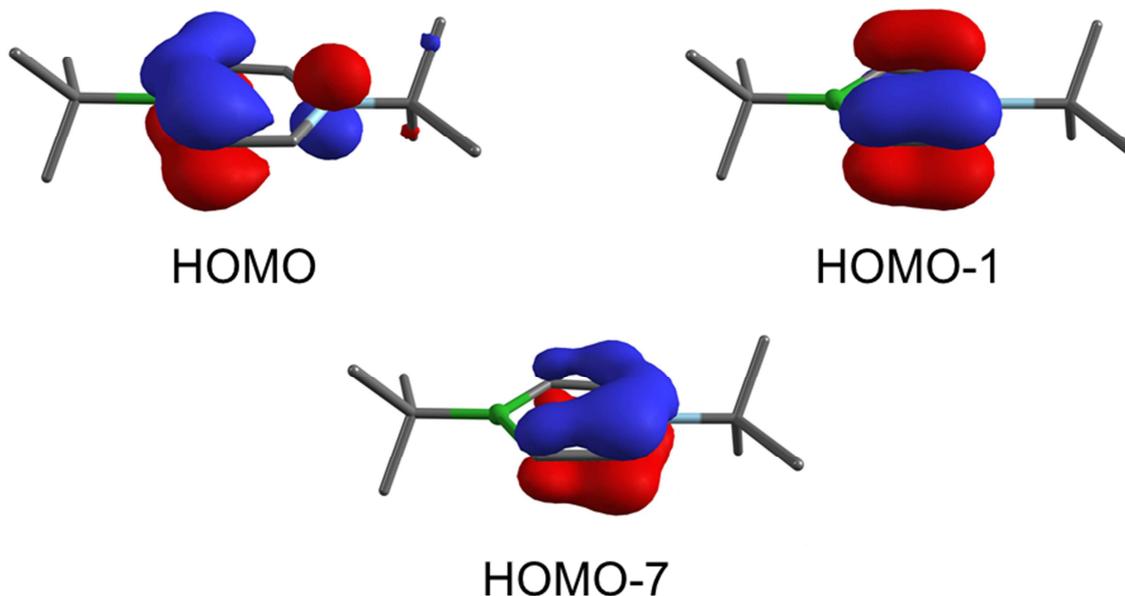
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 41) werden durch langsame Sublimation von **30** erhalten. Verbindung **30** kristallisiert verzwilligt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Der Azaborininring ist nahezu planar und weist eine durchschnittliche Abweichung der Ringatome von der  $BC_4N$ -Ebene um  $0.05 \text{ \AA}$  auf. Bor und Stickstoff nehmen eine trigonal-planare Anordnung an, wie die Summen der Bindungswinkel von  $359.98^\circ$  bzw.  $358.88^\circ$  belegen.

**Tabelle 15:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **30**, **31** und **3**.

Bindungen	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>3</b>
C–C	C1–C2: 1.358(3)	1.356(2)	1.387(2)
	C3–C4: 1.365(3)	1.363(2)	1.369(2)
	–	1.412(2)	–
B–C	B1–C2: 1.519(3)	1.518(2)	1.525(2)
	B1–C3: 1.516(3)	–	1.526(2)
N–C	N1–C1: 1.368(3)	1.383(2)	1.350(2)
	N1–C4: 1.367(3)	–	1.353(2)

Die C1–C2- ( $1.358(3) \text{ \AA}$ ) und C3–C4-Bindung ( $1.365(3) \text{ \AA}$ ) sind fast gleich lang. Die Werte liegen im selben Bereich wie die der C–C-Bindungen der anderen Isomere (**31**:  $1.356(2) \text{ \AA}$ ,  $1.363(2) \text{ \AA}$ ,  $1.412(2) \text{ \AA}$ ; **3**:  $1.387(2) \text{ \AA}$ ,  $1.369(2) \text{ \AA}$ ) (Tabelle 15). Auch die B1–C2- ( $1.519(3) \text{ \AA}$ ) und B1–C3-Bindung ( $1.516(3) \text{ \AA}$ ) sind fast gleich lang. Sie sind denen der entsprechenden Bindungen in **31** ( $1.518(2) \text{ \AA}$ ) und **3** ( $1.525(2) \text{ \AA}$ ,  $1.526(2) \text{ \AA}$ ) sehr ähnlich. Die N1–C1- ( $1.368(3) \text{ \AA}$ ) und N1–C4-Bindungsabstände ( $1.367(3) \text{ \AA}$ ) von **30** sind nahezu gleich. Diese Bindungslängen liegen zwischen denen der anderen beiden Isomere (**31**:  $1.383(2) \text{ \AA}$ ; **3**:  $1.350 \text{ \AA}$ ,  $1.353 \text{ \AA}$ ). Die Summen der entsprechenden Kovalenzradien<sup>[117]</sup>  $\sum C_{sp^2} C_{sp^2} = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $\sum C_{sp^2} B = 1.57 \text{ \AA}$ ,  $\sum C_{sp^2} N = 1.44 \text{ \AA}$  sind größer als die entsprechenden Bindungslängen in **30** und deuten auf das Vorliegen eines aromatischen sechs  $\pi$ -Elektronen-Systems hin. Die Abstände B1–C6 ( $1.601(3) \text{ \AA}$ ) und N1–C5 ( $1.513(3) \text{ \AA}$ ) des Rings zu den exocyclischen *tert*-Butyl-Gruppen entsprechen den Summen der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $\sum C_{sp^3} B = 1.60 \text{ \AA}$ ,  $\sum C_{sp^3} N = 1.47 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>.

Um die elektronische Struktur von **30** besser zu verstehen, werden quantenchemische Rechnungen mit DFT Methoden auf M06-2X/6-311G(d) Niveau von Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla durchgeführt.

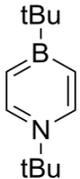
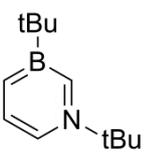
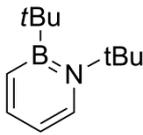


**Abbildung 42:** Grenzorbitale des konjugierten aromatischen sechs  $\pi$ -Elektronensystems von **30** (Isofläche = 0.06 a.u.).

Die Energie-optimierte Struktur von **30** befindet sich in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Molekülstruktur. Die Grenzorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-7 zeigen ein konjugiertes  $\pi$ -System (Abbildung 42), das auf eine erhebliche elektronische Delokalisierung hindeutet. Der aromatische Charakter von **30** wird durch einen NICS(0) Wert von  $\delta = -4.51$  für den Ring bestätigt. Der Vergleich mit den anderen Isomeren (Tabelle 16) zeigt einen ähnlichen NICS(0) Wert für das 1,2-Isomer **33** ( $-4.73$ ) und einen negativeren für das 1,3-Isomer **32** ( $-6.05$ ).

# 1,4-Azaborinine

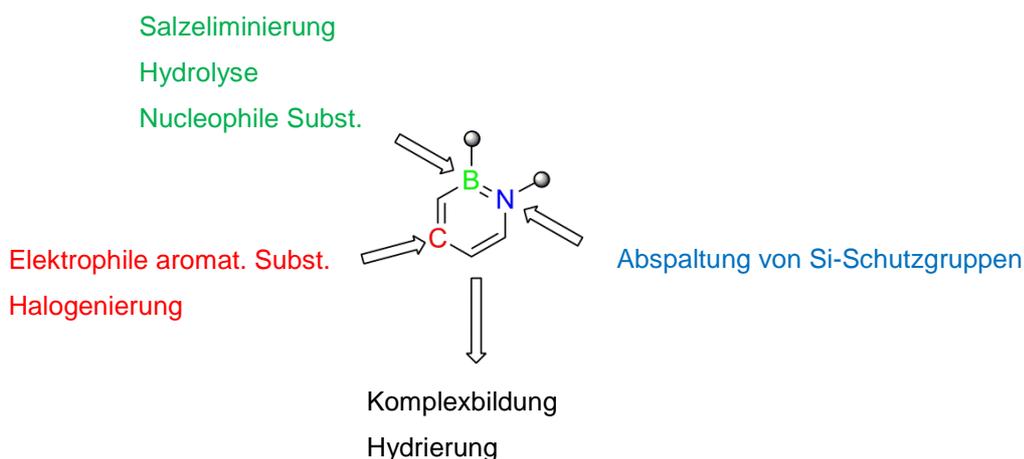
**Tabelle 16:** Relative Stabilitäten [kcal/mol] und NICS-Werte [ppm] der verschiedenen Isomere.

			
	<b>30</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
$\Delta E_{\text{rel}}$	3.19	11.90	0
$\Delta G_{\text{rel}}$	1.79	10.86	0
NICS(0)	-4.51	-6.05	-4.73

Die berechneten relativen Stabilitäten weisen das 1,2-Isomer **33** ( $\Delta E_{\text{rel}} = 0$ ;  $\Delta G_{\text{rel}} = 0$ ) als das stabilste und das 1,3-Isomer **32** ( $\Delta E_{\text{rel}} = 11.90$ ;  $\Delta G_{\text{rel}} = 10.86$ ) als das am wenigsten stabile Isomer aus. Das 1,4-Isomer **30** ( $\Delta E_{\text{rel}} = 3.19$ ;  $\Delta G_{\text{rel}} = 1.79$ ) liegt energetisch zwischen den beiden anderen Isomeren (Tabelle 16). Diese relativen Stabilitäten sind auch in der Literatur zu finden.<sup>[82]</sup> Die Rechnungen zeigen außerdem, dass die formale Cycloaddition von einem  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  (**29**) und zwei Acetylenen zu **30** mit  $\Delta H = -419.4$  kJ/mol und  $\Delta G = -313.4$  kJ/mol stark exotherm und exergonisch verläuft.

### 3.2 Untersuchungen zur Reaktivität von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-Azaborinin

Die Reaktivität der 1,2- und 1,3-Isomere des Azaborinins wurde bereits eingehend untersucht (Abbildung 43).<sup>[92-93]</sup> Bekannte Reaktionen sind die Salz-Metathese und Hydrolyse sowie nucleophile Substitution am Bor-Atom. Silizium-Schutzgruppen am Stickstoff-Atom können trotz Anwesenheit eines Bor-Atoms selektiv abgespalten werden.



**Abbildung 43:** Schematische Darstellung der Reaktivität von Azaborininen am Beispiel des 1,2-Isomers.

Die Ring-Kohlenstoff-Atome können halogeniert werden. Zudem gelingt die elektrophile aromatische Substitution am Kohlenstoff, die eine typische Reaktion von Aromaten ist. Ferner sind Azaborinin-Komplexe mit Gruppe-6- und Gruppe-8-Metall-Komplexen bekannt. Die Hydrierung zu Azaboracyclohexanen wurde ebenfalls beschrieben.

Im Folgenden werden die durchgeführten Reaktivitätsuntersuchungen beschrieben.

# 1,4-Azaborinine

## 3.2.1 Umsetzung von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin mit Säuren und Basen

Da **30** Luft- und Wasser-stabil ist, wird die Reaktivität von **30** gegenüber Lewis- wie auch Brønsted-Säuren und -Basen untersucht.

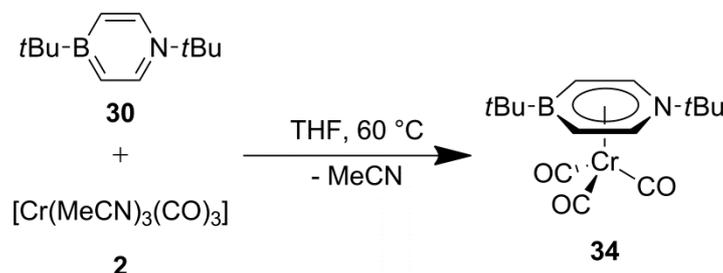
**Tabelle 17:** Umsetzung von **30** mit Säuren und Basen.

	Reaktand	Bedingungen	Resultat bzgl. <b>30</b>
A	F <sub>3</sub> CCOOH	Et <sub>2</sub> O/RT	keine Reaktion
B	NaOH	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O/RT	keine Reaktion
C	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> BCl	THF / RT	keine Reaktion
D	IMe	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / RT	keine Reaktion

Bei Umsetzung von **30** mit Trifluoressigsäure in Ether (A), NaOH in H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (B), AlCl<sub>3</sub> (C) oder IMe (D) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT kann keine Reaktion von **30** beobachtet werden (Tabelle 17). Diese Stabilität von **30** bestätigt den aromatischen Charakter der Verbindung.

## 3.2.2 Darstellung und Eigenschaften von [ $\kappa^6$ -1,4-{C(H)C(H)B(*t*Bu)-C(H)C(H)N(*t*Bu)}Cr(CO)<sub>3</sub>]

Die Bildung von  $\eta^6$ -Aren-Komplexen der Gruppe-6-Metalle durch Substitution dreier Nitril-Liganden durch einen sechs  $\pi$ -Elektronen-Aromat wie z. B. Benzol oder Mesitylen ist bekannt.  $\eta^6$ -Komplexe der zu Benzol isoelektronischen 1,2- und 1,3-Azaborinine können auf demselben Weg dargestellt werden.<sup>[88, 92-93]</sup> Es wird untersucht, ob dieses Konzept auch auf das 1,4-Isomer **30** übertragen werden kann. Wird **30** mit [Cr(MeCN)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] (**2**) in THF über eine Stunde auf 60 °C erhitzt kann NMR-spektroskopisch die Bildung von Verbindung **34** beobachtet werden. <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach Erhitzen über 14 h zeigt, dass das Signal von **34** im Vergleich zu dem des freien 1,4-Azaborinins relativ an Intensität verliert. Dies, wie auch die schwarze Verfärbung der Lösung, deuten auf Zersetzung sowohl von [Cr(MeCN)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] (**2**) als auch von **34** hin (Schema 57).

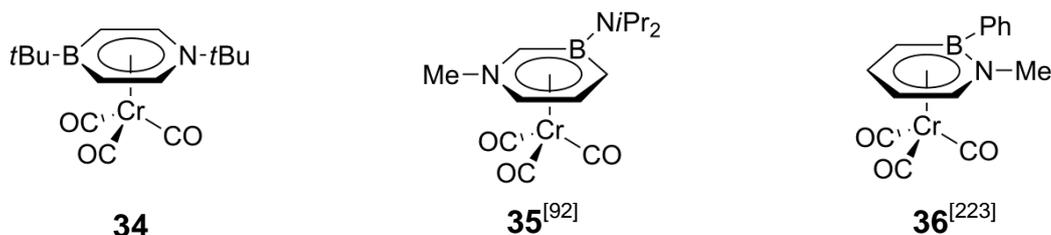


**Schema 57:** Darstellung von **34**.

Verbindung **34** wird nach Aufarbeitung als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 36% isoliert. Verbindung **34** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern mäßig, in THF und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich sowie empfindlich gegenüber Luft. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 138.55 °C und einen Zersetzungspunkt von 192.51 °C. Für die Protonen des an Chrom koordinierten 1,4-Azaborinin-Rings werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Multipletts bei  $\delta = 5.61\text{-}5.59$  und  $\delta = 4.11\text{-}4.09$  detektiert. Im Vergleich zum freien 1,4-Azaborinin (**30**) ( $\delta = 7.55\text{-}7.51$ ,  $6.75\text{-}6.71$ ) sind die Signale wie erwartet hochfeld verschoben. Die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen werden bei  $\delta = 1.38$  (Bor-gebunden) und  $\delta = 0.69$  (Stickstoff-gebunden) nachgewiesen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das Signal der Kohlenstoff-Atome der CO-Liganden bei  $\delta = 229.78$  detektiert. Die Stickstoff-gebundenen Kohlenstoff-Atome des Azaborinin-Rings finden sich bei  $\delta = 111.30$ , die Bor-gebundenen bei  $\delta = 83.84$ . Die quartären Kohlenstoffe der *tert*-Butyl-Gruppen erscheinen bei  $\delta = 63.69$  (Stickstoff-gebunden) als Singulett und  $\delta = 18.77$  (Bor-gebunden) als breites Singulett. Das Singulett bei  $\delta = 29.85$  ist den Methyl-Kohlenstoff-Atomen der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe, das bei  $\delta = 29.40$  denen der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe zuzuordnen. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von **34** wird bei  $\delta = 30.1$  detektiert. Es ist gegenüber dem Signal des freien 1,4-Azaborinin **30** ( $\delta = 46.5$ ) hochfeld und im Vergleich zu den Halbsandwich-Komplexen der 1,3- ( $\delta = 21.2$ )<sup>[92]</sup> und 1,2-Isomere ( $\delta = 22.9$ )<sup>[223]</sup> tieffeld verschoben. Mittels  $^{15}\text{N-}^1\text{H-NMR}$ -Korrelationspektroskopie wird die Resonanz des Ring-Stickstoff-Atoms bei  $\delta = -244.5$  detektiert.

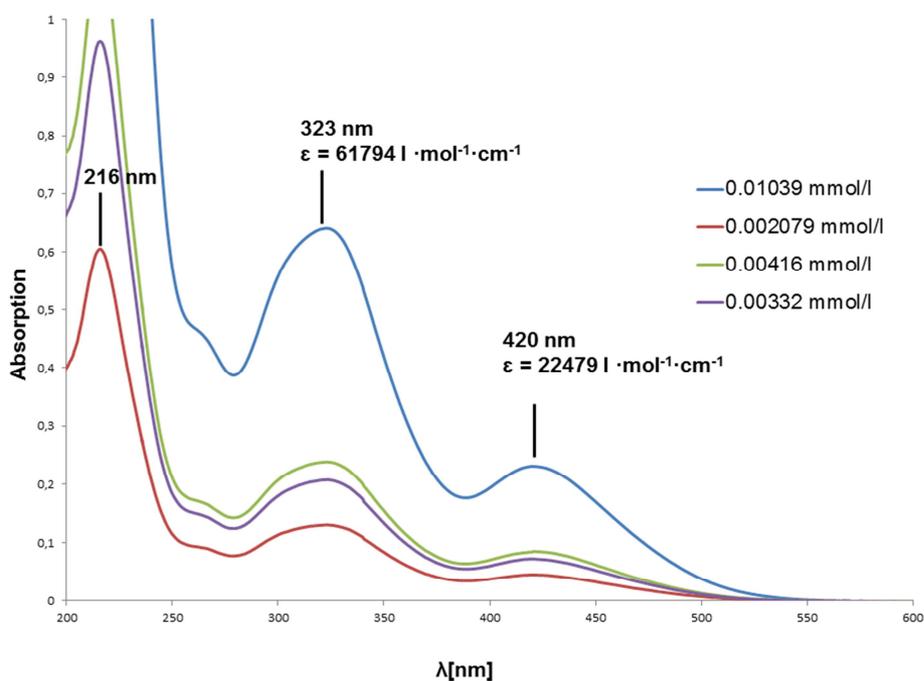
# 1,4-Azaborinine

**Tabelle 18:** CO-Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Azaborin-Halbsandwich-Komplexe **34**, **35** und **36**.

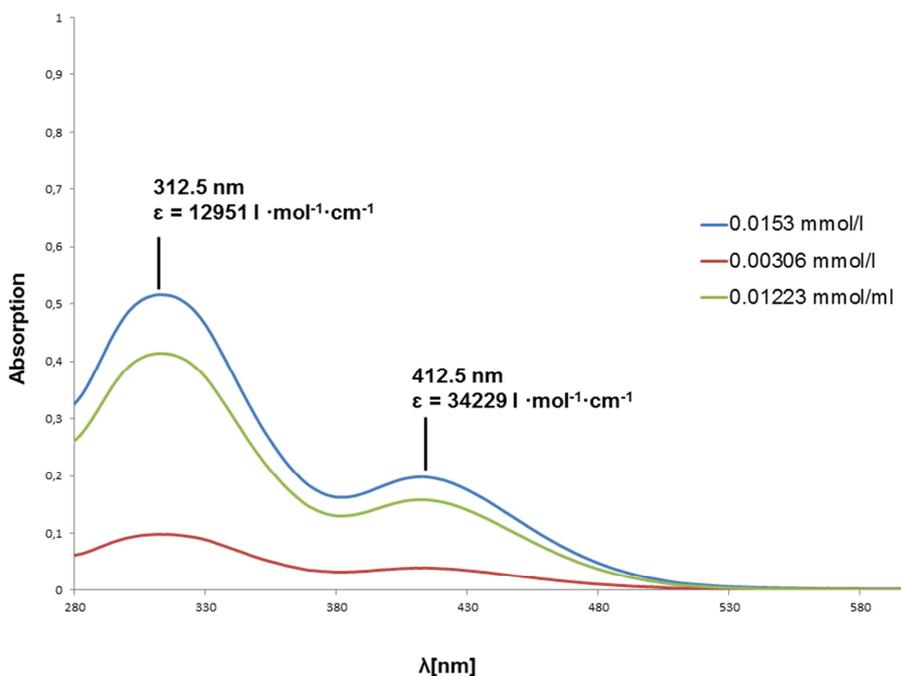


1942	1950	1979
1863	1888	1916
1834	1840	1900

Mittels Festkörper-IR-Spektroskopie werden drei starke Banden ( $1942 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1863 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1834 \text{ cm}^{-1}$ ) für die CO-Streckschwingung von **34** nachgewiesen. Tendenziell zeigt das 1,4-Isomer **34** dabei die niedrigsten Werte (Tabelle 18) von den drei Isomeren (**35**<sup>[92]</sup>:  $1950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1888 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1840 \text{ cm}^{-1}$ ; **36**<sup>[223]</sup>:  $1979 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1916 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1900 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 44:** UV/Vis-Spektrum von **34** in Hexan.

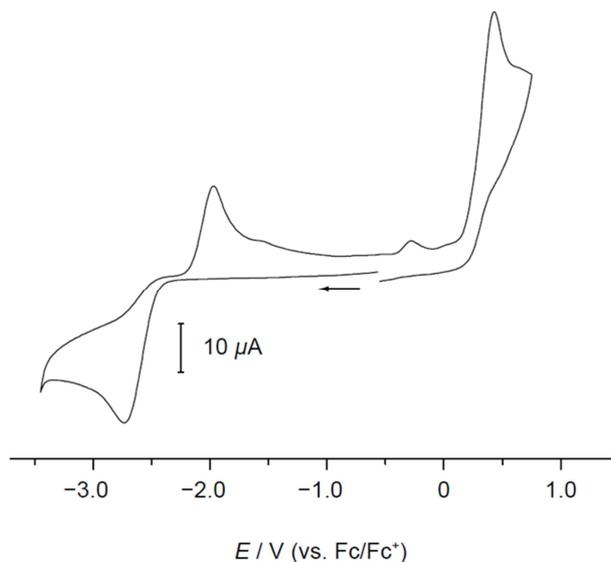


**Abbildung 45:** UV/Vis-Spektrum von **34** in THF.

Das in Hexan aufgenommene UV/Vis Absorptionsspektrum weist Absorptionsbanden bei 420 nm ( $\epsilon = 22479 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 323 nm ( $\epsilon = 61794 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf.  $\lambda_{\text{max}}$  findet sich bei 216 nm (Abbildung 44). Im freien 1,4-Azaborinin wird hingegen nur eine Bande bei 257 nm ( $\epsilon = 15007 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) detektiert (Abbildung 40). Die Absorptionsbande bei 216 nm ist der von  $[\kappa^6\text{-(1,2-Dihydro-1,2-azaborinin)Cr(CO)}_3]$  (0) (215 nm)<sup>[88]</sup> sehr ähnlich. Wird das UV/Vis Absorptionsspektrum in THF aufgenommen, kann eine hypsochrome Verschiebung beobachtet werden (312.5 nm ( $\epsilon = 12951 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 412.5 nm ( $\epsilon = 34229 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) (Abbildung 45).

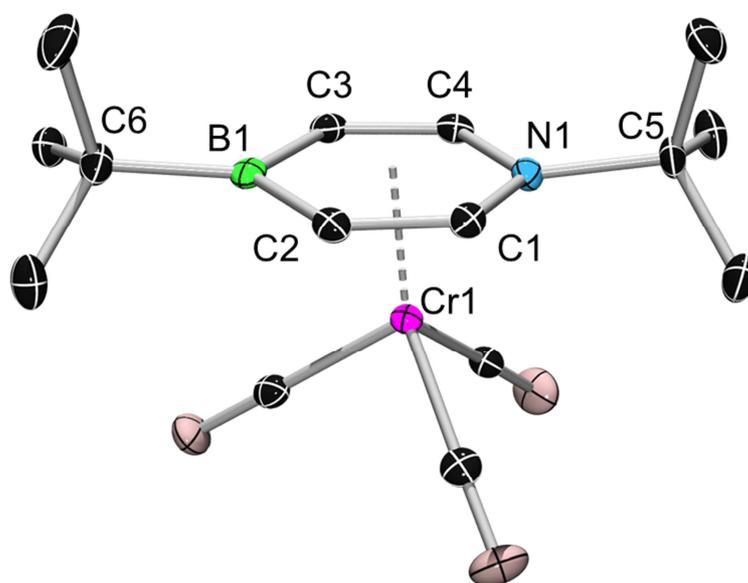
## 1,4-Azaborinine

---



**Abbildung 46:** Cyclovoltogramm von Verbindung **34** in THF.

Das Cyclovoltogramm der Verbindung **34** zeigt eine irreversible Reduktion bei ca.  $-2.7$  V und Oxidationen bei  $-2.0$  V und  $+0.4$  V (Abbildung 46).

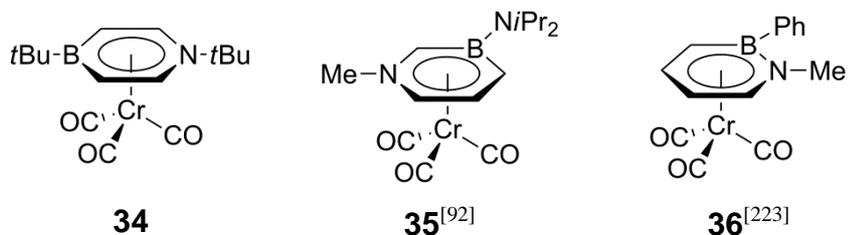


**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **34** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 47) werden durch Lagerung einer THF-Lösung über eine Woche bei  $-35$  °C erhalten. Verbindung **34** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Der Azaborininring ist planar und weist eine durchschnittliche Abweichung der Ringatome von der  $BC_4N$ -Ebene um  $0.85$  Å auf. Im 1,2-

Isomer **36**<sup>[223]</sup> ist diese Abweichung (0.049(3) Å) etwas ausgeprägter und im 1,3-Isomer **35**<sup>[92]</sup> mit dem Bor-gebundenen Amino-Substituenten mit 0.21 Å deutlich größer. Die Bor- und Stickstoff-Atome nehmen eine trigonal-planare Anordnung ein, wie die Summen der Bindungswinkel von 359.92° bzw. 359.20° belegen.

**Tabelle 19:** Strukturelle Parameter [Å] von **34**, **35** und **36**.



Abweichung der Ring- Atome aus der BNC <sub>4</sub> - Ebene	0.01(1)	0.21	0.049(3)
C–C (Ring)	C1–C2: 1.385(2) C3–C4: 1.383(2)	1.403(4) 1.372(4)	1.409(6) 1.394(6)
B–C (Ring)	–	–	1.374(6)
	B1–C2: 1.528(2) B1–C3: 1.523(2)	1.544(4) 1.538(4)	1.510(7) –
N–C (Ring)	N1–C1: 1.401(2) N1–C4: 1.396(2)	1.397(3) 1.372(4)	1.401(5) –
B–C/N (Substituent)	B1–C6: 1.594(2)	1.437(2)	1.574(7)
N–C (Substituent)	N1–C5: 1.539(2)	1.466(4)	1.478(5)
Zentroid–Cr1	1.749 (7)	1.757	1.720
B1–Cr1	2.447(2)	2.541(3)	2.635(5)
Cr1–CO	1.844(2)	1.854(3)	1.848(5)
	1.839(2)	1.839(3)	1.842(5)
	1.837(2)	1.827(3)	1.840(4)

Die C1–C2- (1.385(2) Å) und C3–C4-Bindungslängen (1.383(2) Å) sind annähernd gleich und den Ring-C–C-Bindungslängen von **35**<sup>[92]</sup> (1.403(4) Å, 1.372(4) Å) und **36**<sup>[223]</sup> (1.409(6) Å, 1.394(6) Å, 1.374(6) Å) ähnlich (Tabelle 19). Im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im freien Azaborinin **30** (C1–C2: 1.358(3) Å; C3–C4: 1.365(3) Å) sind sie größer. Auch die B1–C2- (1.528(2) Å) und B1–C3-Bindungen (1.523(2) Å) sind nahezu gleich lang, aber etwas länger als die entsprechenden Bindungen im freien Azaborinin **30** (B1–C2: 1.519(3) Å; B1–C3: (1.516(3) Å). Sie liegen zwischen denen der B–C-

## 1,4-Azaborinine

---

Bindungen in **35**<sup>[92]</sup> (1.544(4) Å, 1.538(4) Å) und **36**<sup>[223]</sup> (1.510(7) Å). Auch die N1–C1- (1.401(2) Å) und N1–C4-Bindungen (1.396(2) Å) sind fast gleich lang und gegenüber denen der Ausgangsverbindung **30** (N1–C1: (1.368(3) Å; N1–C4: 1.367(3) Å) verlängert. Der Vergleich der Bindungsabstände mit denen von **35**<sup>[92]</sup> (N–C: 1.397(3) Å, 1.372(4) Å) und **36**<sup>[223]</sup> (N–C: 1.401(5) Å) zeigt nur marginale Unterschiede. Die Summen der Kovalenzradien<sup>[117]</sup>  $\sum C_{sp^2} C_{sp^2} = 1.46$  Å,  $\sum C_{sp^2} B = 1.57$  Å,  $\sum C_{sp^2} N = 1.44$  Å sind größer als die jeweils entsprechenden Bindungslängen in **34**. Die im Vergleich zu **30** längeren Ring-Bindungen von **34** spiegeln die Verringerung der Bindungsordnung wider, die mit der Komplexierung einhergeht. Die Abstände B1–C6 (1.594(2) Å) und N1–C5 (1.539(2) Å) des Rings zu den exocyclischen *tert*-Butyl-Gruppen entsprechen in etwa denen in **30** (B1–C6: 1.601(3) Å; N1–C5: 1.513(3) Å) und den Summen der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ( $\sum C_{sp^3} B = 1.60$  Å,  $\sum C_{sp^3} N = 1.47$  Å). In **35**<sup>[92]</sup> (B–N: 1.437(2) Å; N–C: 1.466(4) Å) und **36**<sup>[223]</sup> (B–C: 1.574(7) Å; N–C: 1.478(5) Å) sind die entsprechenden Bindungen kürzer. Der Ring-Zentroid ist 1.755 Å vom Metall-Zentrum entfernt. Für **35**<sup>[92]</sup> (1.757 Å) und **36**<sup>[223]</sup> (1.720 Å) werden ähnliche Abstände gemessen. Der Abstand B1–Cr1 (2.447(2) Å) ist kleiner als in **35**<sup>[92]</sup> (2.541(3) Å) und **36**<sup>[223]</sup> (2.635(5) Å). Die Bindungen zwischen dem Metall-Zentrum und den CO-Liganden sind in **34** etwa 1.840 Å lang und vergleichbar denen in **35**<sup>[92]</sup> und **36**<sup>[223]</sup> (beide ebenfalls ~ 1.84 Å).

### 3.3 Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion

Die Reaktion (Schema 46) liefert nicht das 1,2-, sondern das 1,4-Isomer, das nur unter Spaltung der B≡N-Bindung gebildet werden kann. Ein solcher Bindungsbruch ist präzedenzlos und scheint wegen der B≡N-Bindungsenergie der Stammverbindung (HB≡NH: 176.9 kcal/mol)<sup>[224]</sup>, die nur geringfügig kleiner als die der C≡C-Bindung in Acetylen (HC≡CH: 193.8 kcal/mol)<sup>[113]</sup> ist, unwahrscheinlich.

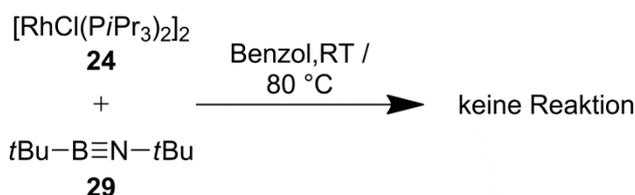
Alkincyclotrimerisierungen finden —soweit bekannt— nicht unter Spaltung der C≡C-Bindung statt. Der Mechanismus schließt ein planares metallacyclisches Intermediat ein, an das ein drittes Alkin addiert.<sup>[225]</sup> Wird diese Reaktion auf das vorliegende System übertragen, ist keine Spaltung der B≡N-Bindung zu erwarten.

Die beobachtete Spaltung der B≡N-Dreifachbindung legt einen  $\eta^4$ -1,2-Azaboret-Komplex als Intermediat nahe, von dem ausgehend die B=N-Bindung gespalten werden kann.

Im Folgenden wird der Mechanismus der Reaktion untersucht. Von besonderem Interesse sind hierbei die isolierbaren Intermediate der Reaktion.

#### 3.3.1 Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ mit $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$

Als Erstes wird die Reaktivität des 14-Elektronen-Äquivalents **24** gegenüber **29** untersucht, um einen möglichen Rhodium-Iminoboran-Komplex zu identifizieren. Bei Umsetzen des 14-Elektronen-Äquivalent **24** mit einem Überschuß **29** bei RT in Benzol kann keine Reaktion beobachtet werden (Schema 58).



**Schema 58:** Umsetzung von **24** mit **29** bei RT oder 80 °C.

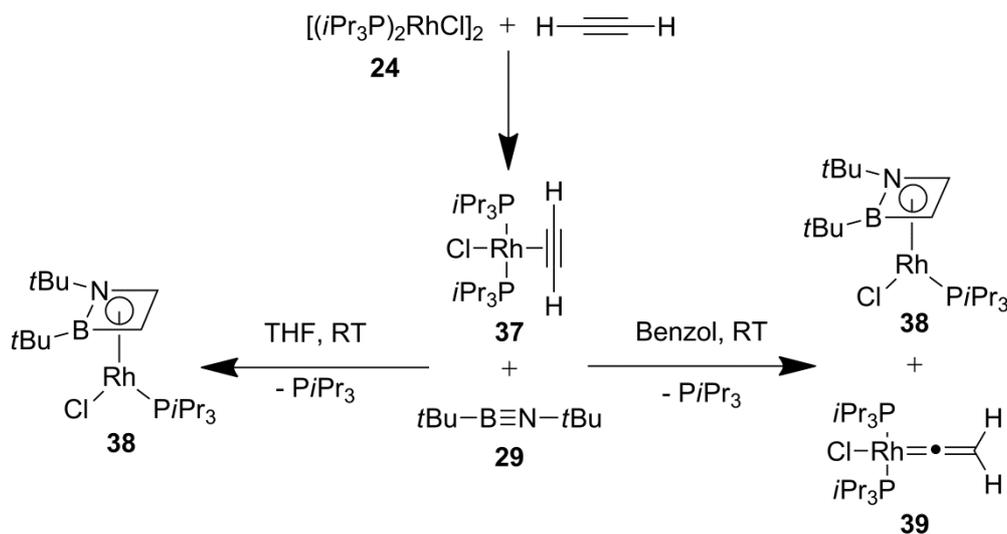
## 1,4-Azaborinine

Auch nachdem die Reaktionsmischung zum Sieden gebracht wird, kann optisch und NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzung von **24** zu elementarem Metall und Dimerisierung<sup>[187]</sup> von **29** beobachtet werden.

Somit kann als einleitender Schritt die Koordination von  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  an das Rh-Fragment ausgeschlossen werden.

### 3.3.2 Umsetzung von $[\text{Rh}-\eta^2-(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$

Nach Ausschluss einer Koordination von  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  (**29**) an das Rh-Fragment wird überprüft, ob als Erstes das 14-Elektronen-Äquivalent **24** mit Acetylen den bekannten Komplex  $[\text{Rh}-\eta^2-(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  **37** bildet, der dann mit **29** reagiert. Der Alkin-Komplex **37** wird mit einem Überschuss des Iminoborans **29** in Benzol umgesetzt (Schema 59).



**Schema 59:** Umsetzung von **37** mit **29** in THF oder Benzol.

Nach Rühren über ca. 12 h können  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch zwei neue Verbindungen (**38**, **39**) und freies  $\text{P}i\text{Pr}_3$  detektiert werden. Verbindung **39** kann als der literaturbekannte Rhodium-Vinyliden-Komplex<sup>[220]</sup> identifiziert werden. Wird THF als Lösungsmittel verwendet, kann **39** nicht nachgewiesen werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden lediglich

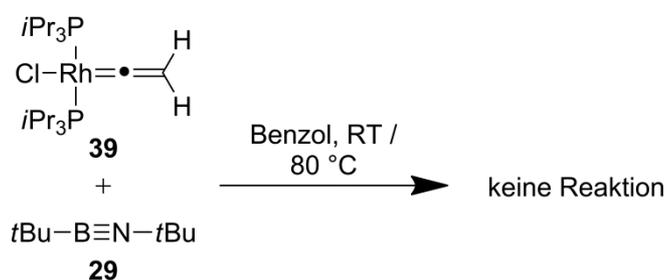
Signale für  $\text{PiPr}_3$  und **38** detektiert. Wird Verbindung **29** äquimolar eingesetzt, wird **39** auch in THF detektiert.

Verbindung **38** kann nach Aufarbeitung als rot-brauner Feststoff in 41%-iger Ausbeute isoliert werden. Verbindung **38** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Sie erweist sich als empfindlich gegenüber Luft und Wasser sowie als nicht stabil in Lösung bei RT. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Singulets bei  $\delta = 5.22$  und  $\delta = 3.03$  im Integrationsverhältnis 1:1 detektiert. Ersteres entspricht dem Proton des Azaboret-Rings nahe dem Stickstoff-Atom und Letzteres dem Proton nahe dem Bor-Atom. Die Protonen der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe werden bei  $\delta = 1.30$ , die der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe bei  $\delta = 1.29$  nachgewiesen. Ihr Integrationsverhältnis beträgt 1:1. Die  $\alpha$ -Protonen des  $\text{PiPr}_3$ -Liganden finden sich bei  $\delta = 2.06$  als Multiplett. Für die diastereotopen Methyl-Protonen werden zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 1.12$  und  $\delta = 1.10$  im Integrationsverhältnis 1:1 gemessen. Die  $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstanten betragen 13.0 Hz und 13.8 Hz, die  $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstanten jeweils 7.3 Hz. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das Stickstoff-gebundene Ring-Kohlenstoff-Atom bei  $\delta = 86.62$  als Dublett von Dubletts mit Kopplungen von 2.70 Hz und 13.27 Hz und das Bor-gebundene Ring-Kohlenstoff-Atom bei  $\delta = 46.1$  als breites Singulett detektiert. Das quartäre Kohlenstoff-Atom der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe wird bei  $\delta = 54.41$  als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.03 Hz detektiert. Die Methyl-Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppe werden als Singulett bei  $\delta = 29.17$  gemessen. Das quartäre Kohlenstoff-Atom der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe wird bei  $\delta = 16.9$  als breites Singulett nachgewiesen. Die der Gruppe zugehörigen Methyl-Kohlenstoffe werden bei  $\delta = 29.06$  als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.9 Hz detektiert. Die Methylen-Kohlenstoffe der  $\text{PiPr}_3$ -Liganden werden bei  $\delta = 25.7$  als Dublett von Dubletts mit  $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 21.3\text{ Hz}$  und  $^2\text{J}_{\text{Rh-C}} = 1.2\text{ Hz}$  gefunden. Für die diastereotopen Methyl-Kohlenstoff-Atome wird ein Dublett bei 20.3 ppm mit  $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 21.3\text{ Hz}$  und ein Singulett bei 20.15 ppm detektiert. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wird für **38** ein Singulett bei  $\delta = 24.7$ , im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 63.8$  mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von 196.4 Hz gemessen. Die Kopplungskonstante von 196.4 Hz ist typisch für einen Mono-Phosphan-Komplex. Die NMR-Parameter entsprechen im Wesentlichen ( $^{11}\text{B-NMR}$ -Verschiebung und Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante) denen der Verbindung **41** (siehe Abschnitt 3.3.5) und bestätigen die vermutete  $\eta^4$ -1,2-Azaboret-Struktur von **38**.

# 1,4-Azaborinine

## 3.3.3 Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$

Der Alkin-Komplex **37** lagert bereits bei RT zum Vinyliden-Komplex **39** um.<sup>[219]</sup> Die Synthese von **30** wird in siedendem Benzol durchgeführt und  $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**39**) kann in der Reaktionsmischung ebenso wie bei der Umsetzung von **37** mit **29** nachgewiesen werden. Deshalb wird eine mögliche Reaktivität des Vinyliden-Komplexes **39** gegenüber dem Iminoboran **29** überprüft. Bei Umsetzen von  $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**39**) mit **29** bei RT in Benzol kann NMR-spektroskopisch nach einem Tag nur die Dimerisierung von **29** beobachtet werden (Schema 60).

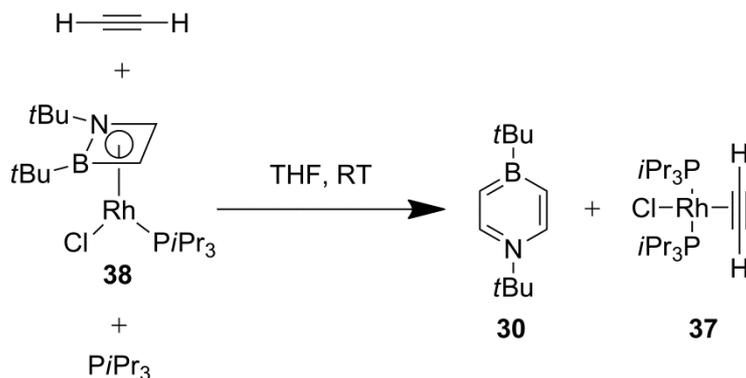


**Schema 60:** Umsetzung von **39** mit **29**.

Wird die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt, kann lediglich die Bildung von weiterem dimerem **29** beobachtet werden. Eine Reaktion von  $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**39**) mit **29** ist nicht nachweisbar. Die Bildung von **39** ist folglich eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von **38** und **30**.

### 3.3.4 Umsetzung von $[\kappa^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Acetylen

Da nachgewiesen werden konnte, dass  $[\text{Rh-}\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{CH)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**37**) mit  $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$  (**29**) zu einem  $\eta^4\text{-1,2-Azaboret-Komplex}$  (**38**) reagiert, wird im Weiteren untersucht, ob **38** mit Acetylen zum 1,4-Azaborinin (**30**) unter Rückbildung von **37** reagiert. Wird der aus **37** und **29** hergestellte  $\eta^4\text{-1,2-Azaboret-Komplex}$  (**38**) *in-situ* mit Acetylen umgesetzt (Schema 61), verfärbt sich die rote Lösung unmittelbar gelb.



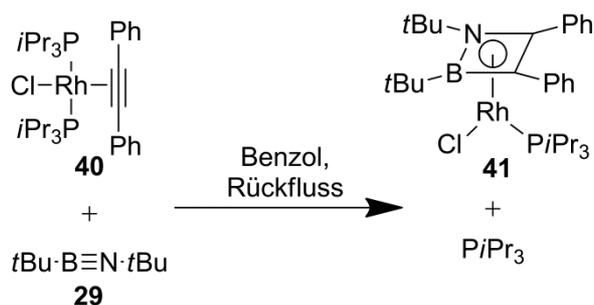
**Schema 61:** Umsetzung von **38** mit Acetylen.

NMR-spektroskopisch kann die Bildung von **30** und **37** nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis legt nahe, dass **38** ein Intermediat in der katalytischen Darstellung des 1,4-Azaborinins (**30**) ist.

### 3.3.5 Darstellung und Eigenschaften von $[\kappa^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

Um die Anwendungsbreite der Synthese zu prüfen und das vermutete Klavierhocker-Intermediat strukturell zu charakterisieren, wird der schwerer lösliche Komplex **40**, der nicht zum Vinyliden-Komplex umlagern kann, mit **29** in Benzol zum Sieden erhitzt. Die Änderung der Farbe der Lösung nach dunkelorange-farben zeigt die Bildung von **41** (Schema 62).

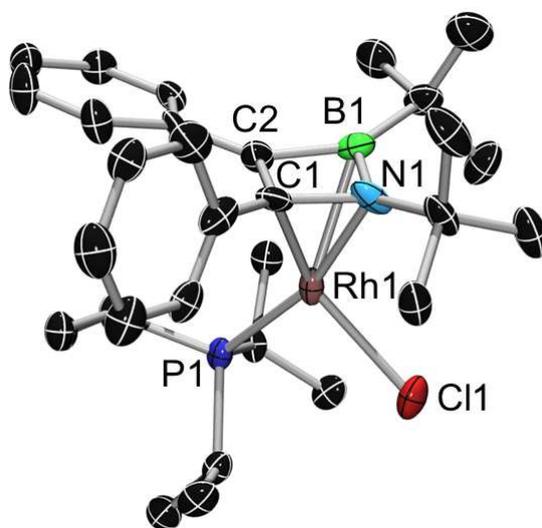
## 1,4-Azaborinine



**Schema 62:** Umsetzung von **40** mit **29**.

Nach Aufarbeitung kann **41** als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 52 % isoliert werden. Verbindung **41** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ether mäßig, in THF sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft und Wasser. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 192.11 °C und einen Zersetzungspunkt von 264.39 °C. In Lösung ist Verbindung **41** nur bei niedriger Temperatur stabil. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden für die Protonen der Phenyl-Gruppen Multipletts bei  $\delta = 7.36\text{-}7.29$ ,  $7.16\text{-}7.02$ ,  $6.86\text{-}6.77$  im Integrationsverhältnis 2:5:3 detektiert. Die Protonen der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe werden als Singulett bei  $\delta = 1.62$ , die der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe als Singulett bei  $\delta = 1.43$  gemessen. Die  $\alpha$ -Protonen des Phosphan-Liganden erscheinen bei  $\delta = 1.95$  als Multiplett. Für die Protonen der diastereotopen Methyl-Gruppen werden zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 1.21$  und  $\delta = 1.06$  im Integrationsverhältnis 1:1 gefunden. Das erstgenannte Signal weist eine  $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 13.6 Hz und eine  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 7.2 Hz auf. Für das zweite Signal betragen die Kopplungskonstanten 13.18 Hz und 7.3 Hz. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden für die primären Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Substituenten sechs Signale im Bereich  $\delta = 129.73\text{-}125.45$  gefunden. Das *ipso*-Kohlenstoff-Atom des Phenyl-Substituenten in 2-Position zum Ring-Stickstoff-Atom wird bei  $\delta = 142.25$  gemessen, während das *ipso*-Kohlenstoff-Atom des Phenyl-Substituenten in 2-Position zum Ring-Bor-Atom nicht detektiert werden kann. Die Resonanz des Stickstoff-gebundenen Kohlenstoff-Atoms des Azaboret-Rings wird bei  $\delta = 104.3$  als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 2.8 Hz und 13.3 Hz nachgewiesen. Hierzu hochfeld verschoben wird das Bor-gebundene Kohlenstoff-Atom des Azaboret-Rings bei  $\delta = 60.8$  als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 1.9 Hz detektiert. Das quartäre Kohlenstoff-Atom der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe erscheint als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.0 Hz bei  $\delta = 58.18$ . Das quartäre Kohlenstoff-Atom der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-

Gruppe wird als breites Singulett bei  $\delta = 18.02$  gefunden. Die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe werden als Singulett bei  $\delta = 31.43$ , die der Bor-gebundenen *tert*-Butyl-Gruppe bei  $\delta = 30.56$  als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.7 Hz gemessen. Die Resonanz der primären-Kohlenstoff-Atome des Phosphan-Liganden spaltet sich bei  $\delta = 23.16$  in ein Dublett mit einer  $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstante von 20.4 Hz auf. Die Signale der diastereotopen Methyl-Kohlenstoff-Atome werden als Singuletts bei  $\delta = 20.35$ , 19.85 detektiert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für **41** ein Singulett bei  $\delta = 23.6$ , im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 46.6$  mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von 188.6 Hz gemessen. Die Kopplungskonstante ist typisch für Rhodium-Monophosphan-Komplexe.



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von **41** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 48) werden durch Lagerung einer THF/Hexan-Lösung (2:1) bei  $-35^\circ\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$ . Der viergliedrige Ring ist nicht ganz planar und zeigt eine durchschnittliche Auslenkung der Ringatome von  $0.024(0.04)$  Å aus der Ringebene. Der Rh–B-Abstand ( $2.300(8)$  Å) ist größer als die Rh–N- ( $2.114(5)$  Å), Rh–C1- ( $2.064(7)$  Å) und Rh–C2-Abstände ( $2.211(7)$  Å) und zeigt damit einen für Metall-koodinierte Bor-Heterocyclen typischen Befund.<sup>[92, 226]</sup> Die Abstände sind denen in  $[(\eta^4\text{-}(t\text{BuBN}t\text{Bu})_2\text{Cr}(\text{CO})_4)]^{[190]}$  (Cr–B =  $2.351(4)$  Å,  $2.361(4)$  Å; Cr–N =  $2.21$ ,  $2.205(2)$  Å) und  $[\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{[227]}$  (Rh–C<sub>Cyclobuten</sub> =  $2.10(1)$  Å) ähnlich. Das Bor- und

## 1,4-Azaborinine

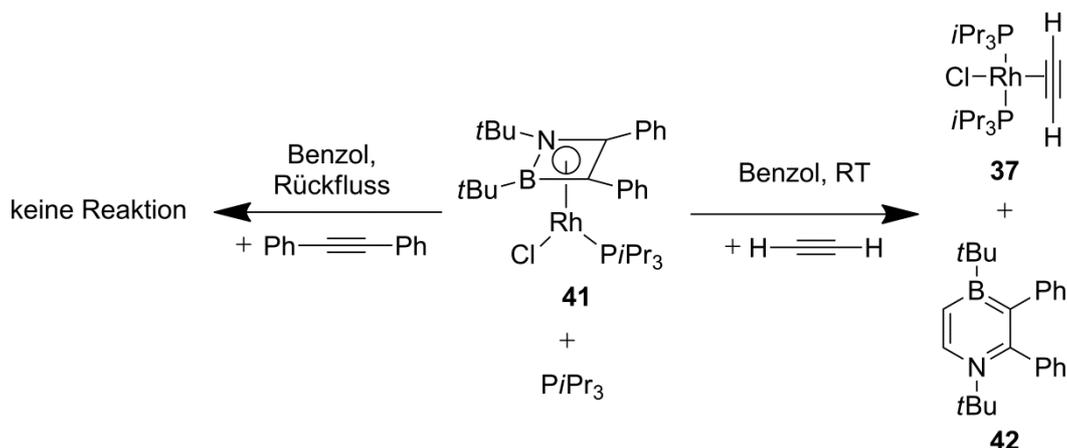
---

Stickstoff-Atom sind trigonal-planar koordiniert, wie die Winkelsummen von  $359.68^\circ$  bzw.  $356.28^\circ$  zeigen. Die C1–C2-Bindungslänge (1.45(1) Å) im Azaboret-Ring ist der Summe der Kovalenzradien ( $\sum C_{sp^2} C_{sp^2} = 1.46 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup> und den C–C-Bindungslängen in Cyclobutadien-Komplexen<sup>[228]</sup> (ca. 1.46 Å) ähnlich. Die B–C2-Bindung (1.54(11) Å) ist länger als die B–C-Bindung (1.489(12) Å) im bekannten  $\eta^2$ -1-Aza-2-borabutatrien-Komplex des Rhodiums<sup>[229]</sup> und gleichen denen eines 1,3-Azaborinin-Klavierhocker-Komplexes<sup>[92]</sup> und der Summe der Kovalenzradien ( $\sum BC_{sp^2} = 1.556 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Die Länge der N–C1-Bindung (1.46(9) Å) gleicht der N–CH<sub>2</sub>-Bindung (1.446(5) Å) in einem Rhodaazacyclopropan-Komplex<sup>[230]</sup> und den N–C-Bindungen in kleinen, gespannten N-Heterocyclen wie 1,2-Dihydroazeten<sup>[231]</sup> (1.454–1.468 Å) oder Aziridinen<sup>[232]</sup> (1.440–1.471 Å). Sie ist etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum NC_{sp^2} = 1.44 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Der B–N-Abstand (1.530(10) Å) ist typisch für eine Einfachbindung zwischen dreifach koordinierten Bor- und Stickstoff-Atomen ( $\sum BN = 1.55 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup> und gegenüber den B–N-Abständen in  $[(\eta^4\text{-}t\text{BuBN}t\text{Bu})_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$  (ca. 1.479 Å) vergrößert. Die spektroskopischen und strukturellen Parameter von **41** bestätigen das Vorliegen eines Klavierhocker-Intermediats.

Verbindung **41** belegt, dass nicht nur das antiaromatische Cyclobuten sondern auch das isoelektronische 1,2-Azaboret in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisiert werden kann.

### 3.3.6 Umsetzung von $[\kappa^4\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Alkinen, Darstellung von 1,4-*tert*-Butyl-3,4-diphenyl-1,2-azaborinin

Um die sterische Sensibilität der Alkin-Insertion in den Azaboret-Ring zu überprüfen, wird **41** mit Acetylen und Tolan umgesetzt.



**Schema 63:** Umsetzung von **41** mit Acetylen und Tolan.

Wird **41** *in-situ* mit Tolan umgesetzt so kann weder bei RT noch bei 80 °C eine Reaktion beobachtet werden (Schema 63). Bei Umsetzung mit Acetylen verfärbt sich die Lösung jedoch gelblich und NMR-spektroskopisch wird die Bildung von **37** und dem 1,4-Azaborinin **42** nachgewiesen (Schema 63).

Die Insertion der Stammverbindung Acetylen läuft bereitwillig ab. Im Gegensatz dazu scheint die Insertion von di-substituierten Alkinen wie z. B. Tolan in den Azaboret-Ring ungünstiger.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **42** werden für die Protonen der beiden Phenyl-Gruppen Multipletts in den Bereichen  $\delta = 7.53\text{-}7.41$  und  $\delta = 7.00\text{-}6.87$  gefunden, die von den Signalen von Tolan überlagert werden. Die beiden Protonen des 1,4-Azaborinin-Rings werden bei  $\delta = 7.43$  und  $\delta = 6.79$  als Dubletts mit einer  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von jeweils 11.2 Hz detektiert. Der Betrag der Kopplungskonstante liegt im für *cis*-ständige aromatische Protonen typischen Bereich.<sup>[176]</sup> Die Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten werden bei  $\delta = 1.39$  und  $\delta = 1.31$  nachgewiesen. Mittels  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie wird das Ring-Bor-Atom bei  $\delta = 49.3$  gemessen.

# 1,4-Azaborinine

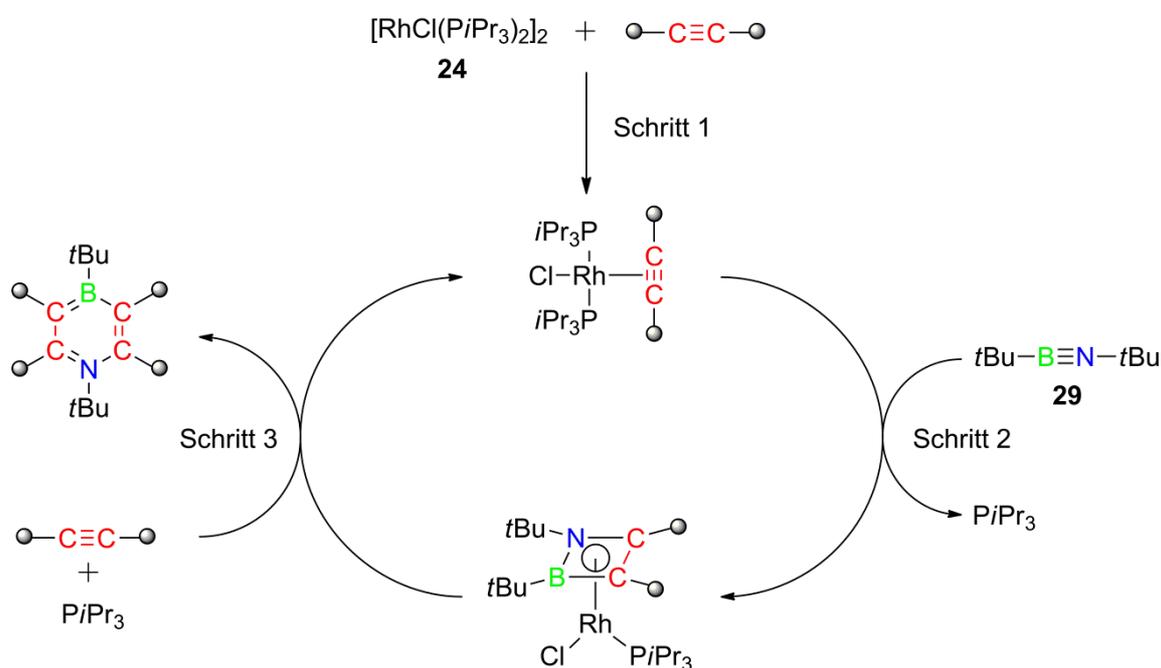
## 3.3.7 Postulierter Mechanismus

Basierend auf den beschriebenen Ergebnissen lässt sich folgender Mechanismus postulieren (Schema 64):

Schritt 1: Bildung des Alkin-Komplexes.

Schritt 2: Bildung des Azaboret-Komplexes aus dem Alkin-Komplex und dem Iminoboran **29** bei erhöhter Temperatur unter Freisetzung eines Phosphan-Liganden.

Schritt 3: Bildung des 1,4-Azaborinins aus dem Azaboret-Komplex und Acetylen unter Rückbildung des Alkin-Komplexes.

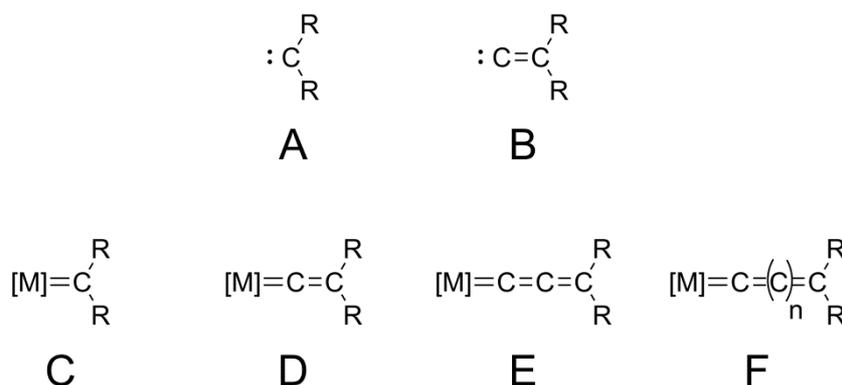


**Schema 64:** Postulierter Mechanismus der formal katalytischen 1,4-Azaborinin Synthese.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, indem ein Phosphan-Ligand unter Energiezufuhr abgespalten wird, scheint **Schritt 2** zu sein. Als Konkurrenzreaktion zur Bildung der Azaboret-Zwischenstufe wird die Bildung von Vinyliden-Komplexen identifiziert. Diese spielt jedoch bei zweifach substituierten Alkinen keine Rolle, da hier die Umlagerung zum Vinyliden-Komplex nicht möglich ist. Die Bildung des 1,4-Azaborinins aus der Azaboret-Zwischenstufe (**Schritt 3**) ist unter den gewählten Bedingungen nur für Acetylen möglich. Die Insertion eines sterisch anspruchsvolleren Alkins wie z. B. Tolan in den Azaboret-Ring scheint schwierig.

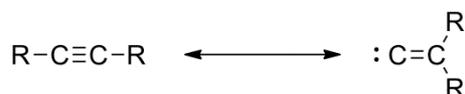
## 4 Bor-haltige Komplexe des Rhodiums

Carbene (A) (Abbildung 49) sind Elektronenmangelverbindungen, bei denen zwei der vier Valenzelektronen des Kohlenstoff-Atoms nicht-bindend sind. Eine dazu isovalenzelektronische Verbindungsklasse sind die Vinylidene (B).



**Abbildung 49:** Carbene (A) und Vinylidene (B) sowie Metall-Carben- (C), Metall-Vinyliden- (D), Metall-Allenyliden- (E) und allgemein Metall-Cummulen-Komplexe (F).

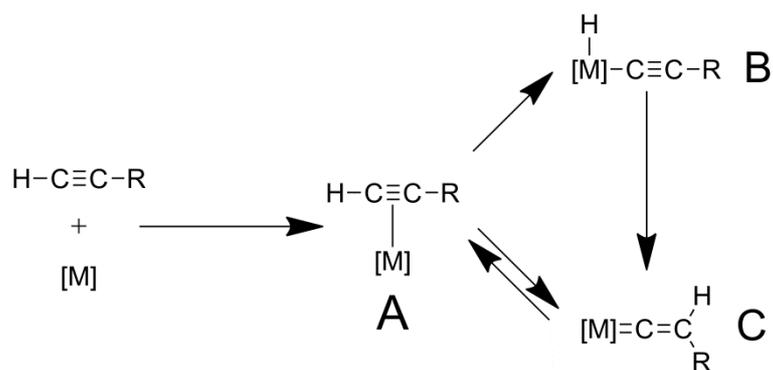
Ein Vinyliden ist ein Carben, das durch eine C=C-Bindung mit einem weiteren Kohlenstoffatom verbunden ist. Im Gegensatz zu Carbenen, die in freier und koordinierter Form zugänglich sind, konnten Vinylidene (B) und ihre längerkettigen Analoga bisher nur in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisiert werden (Abbildung 49). Metall-Vinyliden-Komplexe und ihre längerkettigen Analoga (z. B. Metall-Allenyliden E) werden allgemein als Metallacummulene (F) bezeichnet.



**Schema 65:** Isoelektronische Beziehung zwischen Alkinen (links) und Vinylidenen (rechts).

Vinylidene sind isoelektronisch zu Alkinen (Schema 65). Diese Beziehung spiegelt sich auch darin wider, dass eine gängige Methode zur Darstellung von Metall-Vinyliden-Komplexen die Reaktion eines Alkins mit einem Metallfragment ist (Schema 66).<sup>[233]</sup>

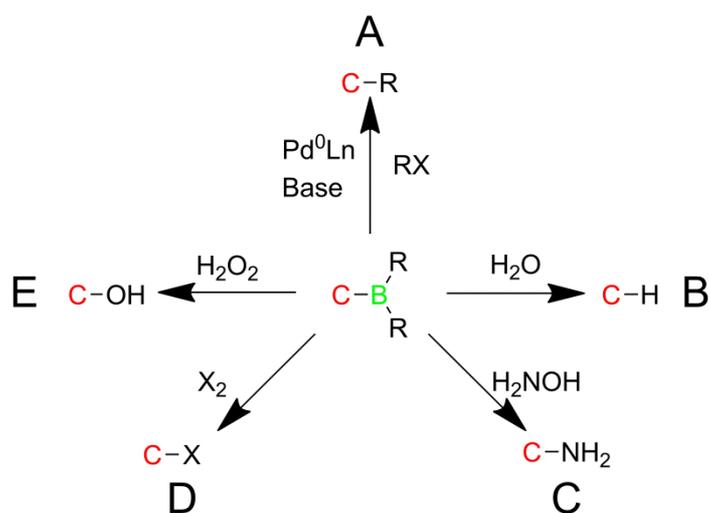
## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums



**Schema 66:** Mögliche Mechanismen der Bildung von Metall-Vinyliden-Komplexen.

Der Mechanismus<sup>[233]</sup> dieser Reaktion beinhaltet die Koordination eines terminalen Alkins an das Metallzentrum unter Bildung eines  $\eta^2$ -Komplexes (A). Danach kommt es zu einer 1,2-Verschiebung eines Wasserstoff-Atoms über die  $C\equiv C$ -Bindung (C) oder zur oxidativen Addition der H-C-Bindung an das Metall-Fragment (B) gefolgt von einer 1,3-Verschiebung des Hydrids auf den Alkinyl-Liganden. Die 1,2-Verschiebung eines labilen Substituenten kann auch bei Trialkylsilyl-<sup>[234-236]</sup>, Alkylthio-<sup>[237]</sup> oder Iodoalkinen<sup>[238]</sup> beobachtet werden.

Die Art der funktionellen Gruppe R am Vinyliden-Liganden unterliegt jedoch einigen Einschränkungen. Viele Ruthenium-Vinyliden-Komplexe werden z. B. unter protischen Bedingungen synthetisiert<sup>[138]</sup>. Deshalb sollte R unter diesen Bedingungen stabil sein. Mit Halogen-Atomen als R ist die Synthese von Metall-Vinyliden-Komplexen zudem anspruchsvoll, da die benötigten Halogenalkine explosiv sind.

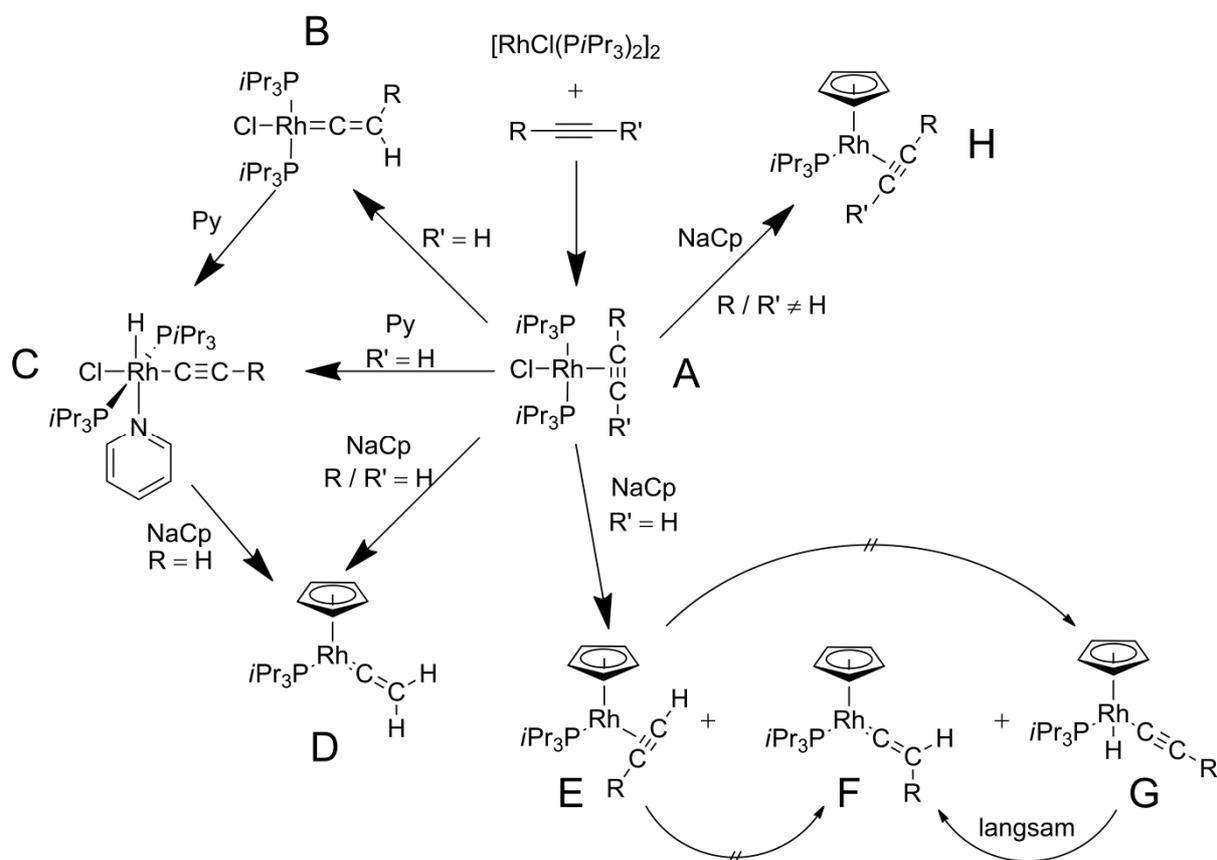


**Schema 67:** Umwandlung von Bororganyle in andere funktionelle Gruppen.

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Bororganyle haben eine breite synthetische Anwendung, da sie leicht in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden können (Schema 67) wie Protonen (B), Amino-Gruppen (C), Halogene (D) oder Hydroxy-Gruppen (E).<sup>[122]</sup> Zudem sind sie auch als Reaktanden an der Suzuki-Kreuzkupplung beteiligt (A).

Boryl-funktionalisierte Vinyliden-Komplexe sollten deshalb geeignete Vorstufen für die Synthese von Vinyliden-Komplexen mit funktionellen Gruppen sein, die auf anderem Weg nicht oder nur schwierig darstellbar sind.



**Schema 68:** Reaktivität von Alkinen in der Koordinationssphäre von Rhodium. R = z. B. H,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ .

Als Metallzentrum bietet sich Rhodium an (Schema 68), da bereits quadratisch-planare Rhodium-Vinyliden-Komplexe mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen (B) bekannt sind. In Hinblick auf die Boryl-Funktionalität ist von Interesse, dass Rhodium-Vinyliden-Komplexe unter nicht-protischen Bedingungen synthetisiert werden können. Zudem können Komplexe vom Typ  $[\text{RhCl}-\eta^2-(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (A) oder  $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{R})(\text{R}')\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (B) in Halbsandwich-Komplexe umgewandelt werden (D-H). Rhodium-Vinyliden-Komplexe

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

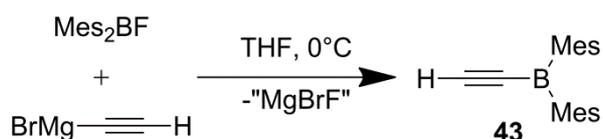
---

können ihre Koordinationszahl erhöhen und reagieren reversibel mit Stickstoffbasen wie z. B. Pyridin unter Ausbildung eines Hydrido( $\sigma$ -alkinyl)-Rh(III)-komplexes (C).<sup>[220-221]</sup>

In Abschnitt 4.1 wird zunächst auf die Darstellung und die Eigenschaften von Dimesitylborylacetylen (**43**) eingegangen und dann (Abschnitt 4.2) über die Reaktivität dieser Verbindung berichtet. Die Umsetzung von Dimesitylborylacetylen mit  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) ergibt den Boryl-funktionalisierten Vinyliden-Komplex  $[\text{RhCl}\{\text{=C=C(H)-BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) dessen Darstellung und Eigenschaften (Abschnitt 4.3) sowie Bildungsmechanismus (Abschnitt 4.4) beschrieben werden. Anschließend wird das spektroskopisch charakterisierte Intermediat  $[\text{RhClH}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMe}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**47**) beschrieben (Abschnitt 4.5.4). In Abschnitt 4.5.5 werden die mit  $[\text{RhCl}\{\text{=C=C(H)BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) vorgenommenen Reaktivitäts-untersuchungen vorgestellt und die Darstellung und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen beschrieben.

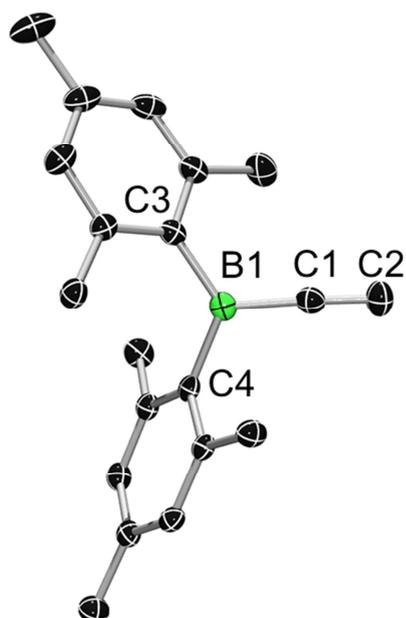
## 4.1 Darstellung und Eigenschaften von Dimesitylborylacetylen

Weiter oben wurde gezeigt, dass für die Darstellung von Vinyliden-Komplexen geeignete Alkine eine mobile funktionelle Gruppe benötigen, die in den meisten Fällen ein Wasserstoff-Atom ist. Deshalb wurde das terminale Alkin Dimesitylborylacetylen (**43**) ausgewählt, das neben der mobilen funktionellen Gruppe die geforderte Boryl-Funktionalität aufweist. Verbindung **43** wird durch Umsetzung von Dimesitylfluorboran mit Alkylmagnesiumbromid in THF dargestellt (Schema 69).



**Schema 69:** Darstellung von **43**.

Nach Aufarbeitung wird **43** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 39% isoliert. Verbindung **43** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Die DT Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 93.2°C und einen Zersetzungspunkt von ~234.5°C. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird ein Multiplett bei δ = 6.813-6.809 für die arylischen Protonen der Mesityl-Substituenten und ein Singulett bei δ = 4.36 für das acetylenische Proton detektiert. Die Protonen der *ortho*-Methyl-Gruppen werden bei δ = 2.31 und die der *para*-Methyl-Gruppen bei δ = 2.28 gefunden. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei δ = 141.27, 140.18 und δ = 137.89 gemessen. Die arylischen Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen erscheinen bei δ = 128.80. Von den beiden acetylenischen Kohlenstoff-Atomen kann nur das terminale bei δ = 114.6 detektiert werden. Die Kohlenstoff-Atome der *ortho*-Methyl-Gruppen werden bei δ = 23.24 und die der *para*-Methyl-Gruppen bei δ = 21.42 gemessen. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal wird bei δ = 64.0 detektiert. Die ≡C–H Streckschwingung wird mittels IR-Spektroskopie am Festkörper bei 3246 cm<sup>-1</sup> und die C≡C Streckschwingung bei 2041 cm<sup>-1</sup> gemessen.



**Abbildung 50:** Molekülstruktur von **43** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

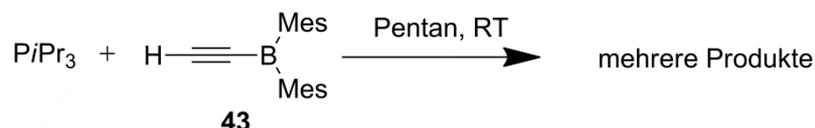
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 50) werden durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über zwei Wochen erhalten. Verbindung **43** kristallisiert mit zwei Molekülen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die C1–C2-Bindungslänge beträgt  $1.194(5) \text{ \AA}$  und die B1–C1-Bindungslänge  $1.527(6) \text{ \AA}$ . Sie sind den entsprechenden Bindungslängen bekannter Diborylacetylene<sup>[106, 111]</sup> und **9** (C1–C2:  $1.211(1) \text{ \AA}$ ; B1–C1:  $1.556(1) \text{ \AA}$ ) vergleichbar. Die B1–C1-Bindung ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> und lässt eine Wechselwirkung des  $p_z$ -Orbitals am Bor-Atom mit dem  $\pi$ -System der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung vermuten. Die Abstände B1–C3 ( $1.565(5) \text{ \AA}$ ) und B1–C4 ( $1.575(5) \text{ \AA}$ ) sind einander und der Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> sehr ähnlich.

## 4.2 Reaktivität von Dimesitylborylacetylen

Zur Klärung des Verhaltens von **43** gegenüber Lewis-Basen und um geeignete Reaktionsbedingungen für die Synthese des Vinyliden-Komplexes **46** zu finden, wird **43** mit  $PiPr_3$ , IMe und IDip umgesetzt.

### 4.2.1 Umsetzung mit $PiPr_3$

Das 14-Elektronen Äquivalent **24** wird durch Umsetzung von  $[RhCl(COE)_2]_2$  mit einem Überschuß  $PiPr_3$  dargestellt.<sup>[221]</sup> Zunächst wird überprüft, ob **43** mit  $PiPr_3$  reagiert und **24** deshalb vor Umsetzung mit Dimesitalborylacetylen (**43**) aufgearbeitet werden muss.



**Schema 70:** Umsetzung von **43** mit  $PiPr_3$ .

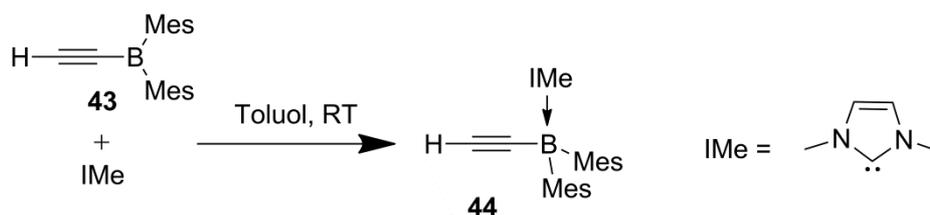
Bei Umsetzung von **43** mit  $PiPr_3$  kann eine sofortige intensive gelbe Verfärbung der Lösung beobachtet werden (Schema 70). Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird kein Signal gefunden.  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch werden mehrere nicht zuordenbare Signale detektiert. Folglich ist eine Aufarbeitung von **24** vor Umsetzung mit Dimesitalborylacetylen (**43**) notwendig.

### 4.2.2 Umsetzung mit IMe, Darstellung und Eigenschaften des IMe-Adduktes von Dimesitylborylacetylen

Da sich Dimesitylborylacetylen (**43**) als reaktiv gegenüber  $PiPr_3$  erweist, wird **43** mit dem N-heterocyclischen Carben IMe umgesetzt, das ein stärkerer  $\sigma$ -Donor ist. Da IMe eine Base ist, kann es das Bor-Atom von **43** quarternisieren oder die durch die Boryl-Gruppe besonders azide Acetylen-Funktion deprotonieren. Verbindung **44** wird durch Umsetzung von **43** mit IMe in Toluol dargestellt (Schema 71).

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

---

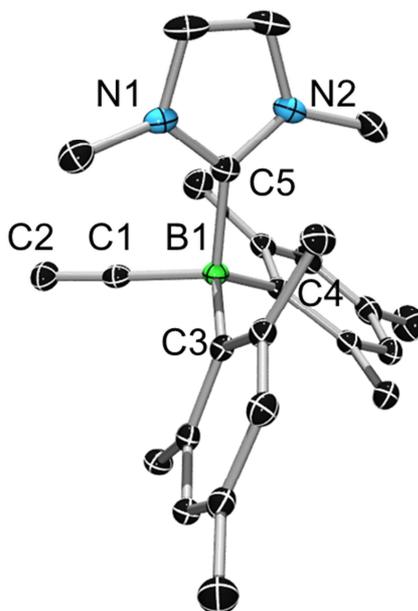


**Schema 71:** Darstellung von **44**.

Nach Aufarbeitung wird **44** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65 % isoliert. Verbindung **44** ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Die DT Analyse ergibt zwar keinen Schmelzpunkt, aber ein endothermes Signal bei 197.5 °C. Für die Protonen des Rückgrates der Base wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 6.89$  ein Dublett mit einer  $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 1.4 Hz detektiert. Das zugehörige zweite Signal befindet sich bei  $\delta = 6.74$  und ist von den breiten Signalen der arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen verdeckt. Es kann aber mittels HMBC-Korrelations-Spektroskopie zugeordnet werden. Die Methyl-Protonen der Base werden bei  $\delta = 3.80$  und  $\delta = 3.12$  als Singulett nachgewiesen. Die *para*-Methyl-Protonen der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 2.25$  als Singulett und die der *ortho*-Methyl-Protonen der Mesityl-Gruppen bei  $\delta = 2.06$  als breites Singulett gemessen. Das acetylenische Proton wird von  $\delta = 4.36$  in **43** durch Quarternisierung auf  $\delta = 2.17$  verschoben. In Verbindung **44** besteht also eine nicht unerhebliche Rotationshinderung, wie die zum Teil verbreiterten Signale und die nicht mehr äquivalenten Protonen des Basen-Fragments zeigen. Das koordinierte Carben-Kohlenstoff-Atom des IMe-Fragments wird im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 168$  als breites Dublett mit einer  $^1\text{J}_{\text{B-C}}$ -Kopplungskonstante von ~63 Hz gemessen, die der in den Boriren-IME-Addukten **16** und **17** (jeweils ~71 Hz) ähnlich ist. Weitere quartäre Kohlenstoff-Atome werden bei  $\delta = 146$ ,  $\delta = 142.68$  und  $\delta = 133.73$  detektiert. Das breite Dublett bei  $\delta = 146$  hat eine  $^1\text{J}_{\text{B-C}}$ -Kopplungskonstante von 48 Hz. Bei  $\delta = 127.92$  wird ein Signal für die arylischen Kohlenstoffe der Mesityl-Substituenten gemessen. Die Kohlenstoff-Atome des Rückgrates der Base erscheinen bei  $\delta = 122.38$  und  $\delta = 122.06$  als Singulett. Das Bor-gebundene, acetylenische Kohlenstoff-Atom wird bei  $\delta = 105$  als breites Dublett mit einer  $^1\text{J}_{\text{B-C}}$ -Kopplungskonstante von 73 Hz nachgewiesen. Das terminale acetylenische Kohlenstoff-Atom findet sich bei  $\delta = 83.79$ . Bei  $\delta = 38.74$  und  $\delta = 37.23$  werden die Signale der Methyl-Kohlenstoff-Atome des Basen-Fragments und bei  $\delta = 24.68$  und  $\delta = 20.85$  die *para/ortho*-Methyl-Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen detektiert.  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie zeigt für das Bor-Atom von **44** ein Signal bei  $\delta = -18.5$ . Der Wert ist denen der

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Basen-Addukte der Borirene (**16**, **17**, **18**) sehr ähnlich ( $\delta = \sim -20$  ppm). Die  $\equiv\text{C}-\text{H}$  Streckschwingung wird mittels IR-Spektroskopie am Festkörper bei  $3238\text{ cm}^{-1}$  detektiert und ist der des freien Alkins **43** ( $3246\text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar.



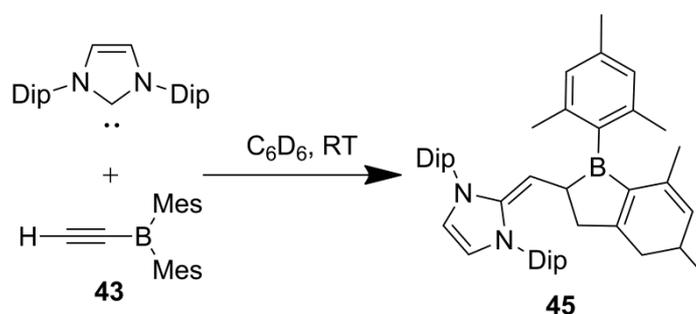
**Abbildung 51:** Molekülstruktur von **44** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 51) werden durch Lagerung einer THF/Hexan-Lösung (2:1) bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **44** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die C1–C2-Bindungslänge beträgt  $1.197(2)\text{ \AA}$ . Sie ist der im freien Alkin **43** ( $1.194(5)\text{ \AA}$ ) sehr ähnlich. Die B1–C1-Bindung ist mit  $1.616(2)\text{ \AA}$  länger als im freien Alkin ( $1.527(6)\text{ \AA}$ ) und die Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{CspB} = 1.53\text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Die Abstände B1–C3  $1.660(2)\text{ \AA}$  und B1–C4  $1.669(2)\text{ \AA}$  sind einander sehr ähnlich und länger als im Alkin **43** (B1–C3:  $1.565(5)\text{ \AA}$ ; B1–C4:  $1.575\text{ \AA}$ ) und die Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57\text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Der Abstand B1–C5 des Carben-Kohlenstoff-Atoms vom Bor-Zentrum beträgt  $1.641(5)\text{ \AA}$ . Diese Bindung ist länger als in den quarternisierten Borirenen (z. B. **18** B1–C6:  $1.629(2)\text{ \AA}$ ) und kürzer als in NHC-Addukten von  $\text{BEt}_3$ <sup>[123]</sup>

# Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

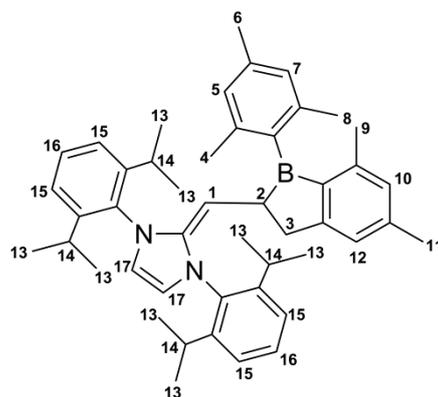
## 4.2.3 Umsetzung mit IDip, Darstellung und Eigenschaften des 1-Boraindans

Die Umsetzung von Dimesitylborylacetylen (**43**) mit IMe ergab das Addukt **44**, das eine im Vergleich zu den Addukten der Borirene relativ große Bindungslänge zwischen dem Bor-Atom und der Base aufweist.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wie auch  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch kann eine Rotationshinderung nachgewiesen werden. Dimesitylborylacetylen (**43**) wird mit dem sterisch sehr anspruchsvollen IDip umgesetzt, um zu prüfen, ob auch in diesem Fall das Bor-Atom quarternisiert oder das terminale acetylenische Kohlenstoff-Atom angegriffen wird. Bei Umsetzung von Dimesitylborylacetylen (**43**) mit IDip in  $\text{C}_6\text{D}_6$  verfärbt sich die Reaktionsmischung zuerst rot-violett und schließlich rot-orangefarben (Schema 72).



**Schema 72:** Darstellung von **45**.

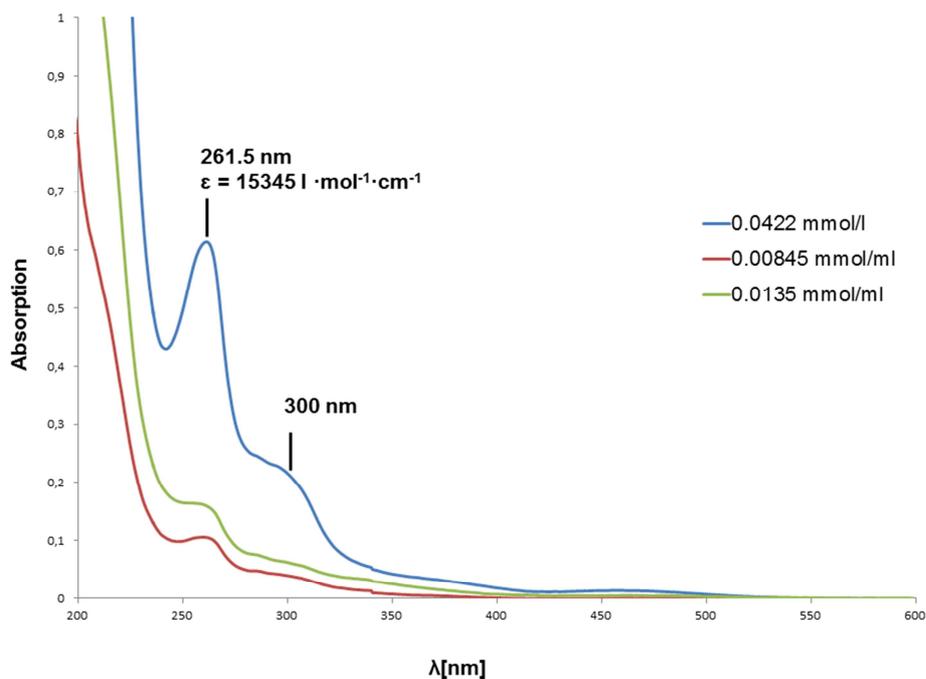
Nach Aufarbeitung wird **45** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 82% isoliert. Verbindung **45** ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft, Feuchtigkeit und protischen Verbindungen. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von  $150.4\text{ }^\circ\text{C}$  und zeigt, dass **45** bis  $\sim 206.3\text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist.



**Abbildung 52:** Nummerierte Positionen in Verbindung **45**.

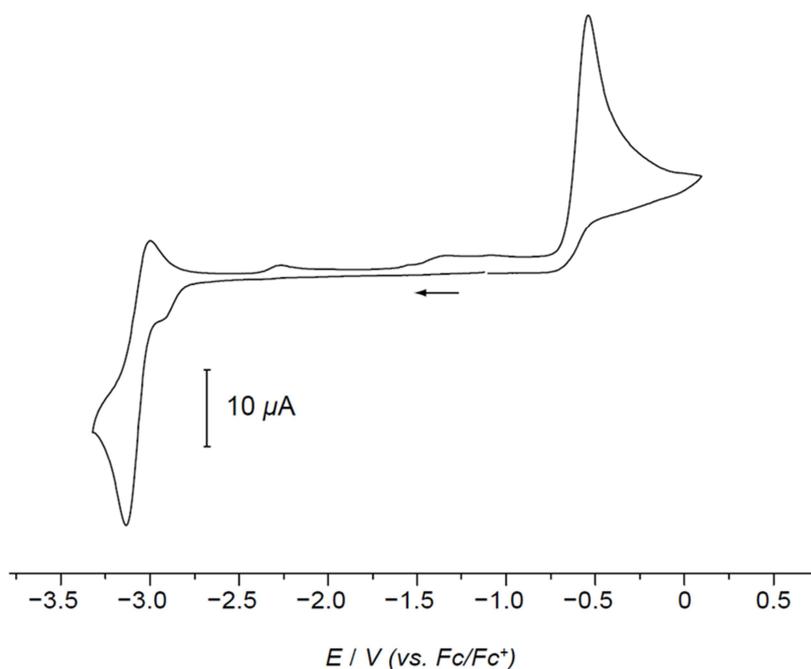
Die verschiedenen Position in Verbindung **45** sind nummeriert (Abbildung 52). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Multipletts bei  $\delta = 7.23\text{-}7.19$  (16) und  $\delta = 7.15\text{-}7.06$  (15) für die arylischen Protonen der Dip-Gruppen detektiert. Bei  $\delta = 3.77\text{-}3.10$  (14) werden die  $\alpha$ -Protonen und bei  $\delta = 0.96$  (13) die Methyl-Protonen der Isopropyl-Substituenten als breite Multipletts gemessen. Die Protonen des Rückgrates des Imidazol-Rings werden als Singulett bei  $\delta = 5.86$  (17) nachgewiesen. Für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppe werden Singulett bei  $\delta = 6.76$  (7) und  $\delta = 6.66$  (5) gefunden. Die drei Singulett bei  $\delta = 2.26$  (6),  $1.94$  (8) und  $\delta = 1.74$  (4) werden den Protonen der Methyl-Gruppen zugeordnet. Die Mesityl-Gruppe ist also rotationsgehindert. Die arylischen Protonen des 1-Boraindan-Rings werden bei  $\delta = 6.94$  (12) und  $\delta = 6.60$  (10) als Singulett detektiert. Für die Protonen der Methyl-Gruppen des 1-Boraindan-Rings werden bei  $\delta = 2.05$  (11) und  $\delta = 2.04$  (9) Singulett gemessen. Die Resonanz des vinyllischen Protons wird bei  $\delta = 3.07$  (1) als Dublett mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $9.0\text{ Hz}$  nachgewiesen. Für das Proton in Position 2 am 1-Boraindan-Ring wird bei  $\delta = 2.41$  (2) ein Dublett von Triplett mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $9.0\text{ Hz}$  und einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $5.8\text{ Hz}$  gemessen. Die Protonen in Position 3 am 1-Boraindan-Ring finden sich bei  $\delta = 2.76$  (3) als Dublett mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $5.8\text{ Hz}$ . Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden zehn quartäre Kohlenstoff-Atome im Bereich von  $\delta = 165.1\text{-}134.86$  detektiert. Die arylischen Kohlenstoff-Atome werden bei  $\delta = 128.89$  (16),  $128.43$  (10),  $127.27$  (5),  $127.19$  (7),  $124.4$  (15) und  $\delta = 123.53$  (12) nachgewiesen. Die Resonanz bei  $\delta = 124.4$  (15) ist verbreitert. Die Kohlenstoff-Atome des Rückgrates des Imidazol-Rings werden als Multiplett bei  $\delta = 116.63\text{-}115.35$  (17) gefunden. Das Signal des vinyllischen Kohlenstoff-Atoms ist bei  $\delta = 64.97$  (1) nachweisbar. Die beiden gesättigten Kohlenstoff-Atome des 1-Boraindan-Rings werden bei  $\delta = 47.07$  (3) und  $\delta = 37.41$  (2) gemessen. Die primären Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Substituenten werden bei  $\delta = 28.65$  (14) und die Methyl-Kohlenstoffatome bei  $\delta = 26.28\text{-}22.60$  (13) als breites Multiplett detektiert. Die Methyl-Kohlenstoff-Atome des Mesityl-Substituenten finden sich bei  $\delta = 22.26$  (8),  $22.18$  (4),  $\delta = 21.30$  (6) und die des 1-Boraindan-Rings bei  $\delta = 21.74$  (11) sowie  $\delta = 20.49$  (9). Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Bor-Atom von **45** ein Signal bei  $\delta = 81.2$ . Mittels  $^{15}\text{N-}^1\text{H-NMR}$ -Korrelationspektroskopie wird eine  $^{15}\text{N}$ -Resonanz für die Stickstoff-Atome bei  $\delta = -271.6$  gefunden. IR-Spektroskopie am Festkörper zeigt C=C-Streckschwingungsbanden bei  $1639\text{ cm}^{-1}$  und  $1604\text{ cm}^{-1}$ .

---



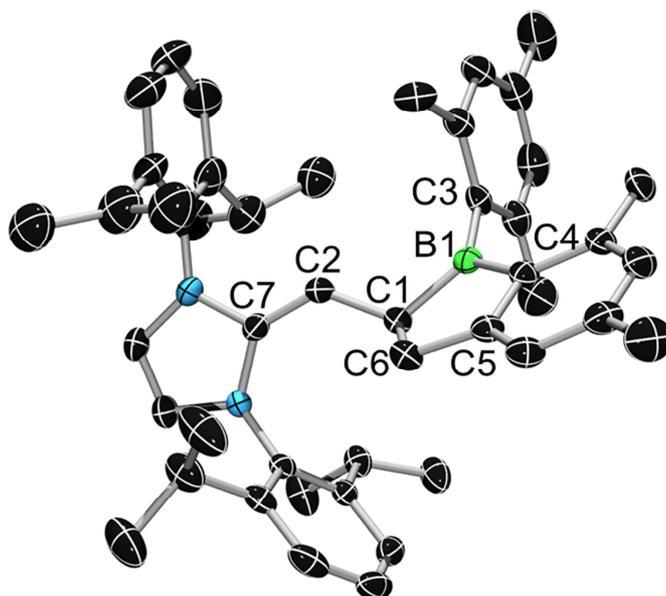
**Abbildung 53:** UV/Vis-Spektrum von 45 in Hexan.

Im UV/Vis Absorptionsspektrum (Abbildung 53) wird  $\lambda_{\text{max}}$  bei 261.5 nm ( $\epsilon = 15345 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) detektiert. Das Spektrum zeigt eine Schulter bei 300 nm und eine schwache Absorptionsbande bei 460 nm.



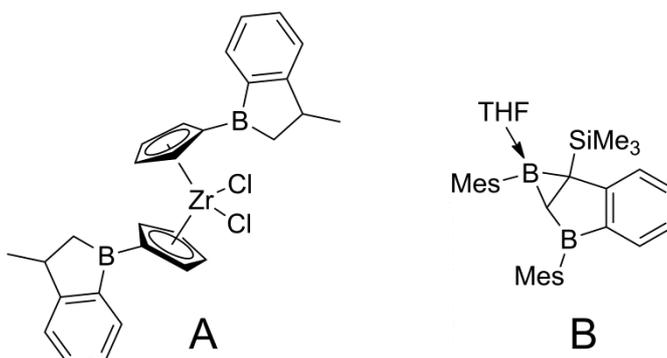
**Abbildung 54:** Cyclovoltogramm von Verbindung 45 in THF.

Das Cyclovoltogramm der Verbindung **45** zeigt eine irreversible Reduktion bei  $-3.13$  V und eine irreversible Oxidation bei  $-0.55$  V (Abbildung 54).



**Abbildung 55:** Molekülstruktur von **45** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 55) werden durch Lagerung einer Pentan-Lösung bei  $-35$  °C über zwei Wochen erhalten. Verbindung **45** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .



**Abbildung 56:** Bekannte Boraindane.

Die B1–C1-Bindung von **45** ist mit  $1.583(3)$  Å fast genauso lang wie im Alkin **43** ( $1.527(6)$  Å) und kürzer als im IMe-Addukt **44** ( $1.616(2)$  Å) sowie in den Boraindanen **A**<sup>[239]</sup> ( $1.64(4)$  Å) und **B**<sup>[240]</sup> ( $1.626(4)$  Å). Die B1–C3- ( $1.568(3)$  Å) und B1–C4-Bindungslängen

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

---

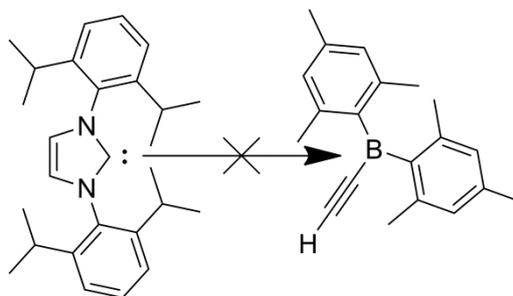
(1.546(3) Å) sind ähnlich denen in **43** (B1–C3: 1.565(5) Å; B1–C4: 1.575 (Å)) und kürzer als in **44** (B1–C3: 1.660(2) Å; B1–C4: 1.669(2) Å). Ferner ist die B1–C4-Bindung (1.546(3) Å) etwas kürzer als die entsprechenden Bindungen in **A**<sup>[239]</sup> (1.57(1) Å) und **B**<sup>[240]</sup> (1.568(5) Å). Die C5–C6-Bindungslänge beträgt 1.502(3) Å und ist der Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{Csp}^3 = 1.49 \text{ Å}$ )<sup>[106, 111]</sup> sowie den Bindungslängen in den Boraindanen **A**<sup>[239]</sup> (1.50(2) Å) und **B**<sup>[240]</sup> (1.514(4) Å) vergleichbar. Die neu gebildete C1–C6-Bindung hat eine Länge von 1.558(3) Å und ist länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{Csp}^3 = 1.49 \text{ Å}$ )<sup>[106, 111]</sup> sowie die entsprechende Bindung in **A**<sup>[239]</sup> (1.50(3) Å). Die entsprechende Bindung in **B**<sup>[240]</sup> (1.587(4) Å) ist jedoch etwas länger. Die C1–C2-Bindung (1.502(3) Å) ist um 26 % länger als im Alkin **43** (1.194(5) Å) und entspricht der Summe der Kovalenzradien  $\sum \text{Csp}_2\text{Csp}_3 = 1.49 \text{ Å}$ . Die C≡C-Bindung wird also formal in eine C–C-Einfachbindung überführt. Die neu entstandene C2–C7-Bindung (1.346(3) Å) ist etwas länger als in freiem Ethen (1.339 Å)<sup>[113]</sup> und *cis*-Stilben (1.339(5) Å)<sup>[114]</sup>. Das 1-Boraindan-Fragment ist planar, da die B1–C1–C6–C5–C4-Ringebene nur um 1.02(2)° zur Ringebene des annelierten aromatischen Sechs-Rings verdreht ist. Auch in **B**<sup>[240]</sup> sind die beiden Ringe planar. Der Imidazol-Ring ist um 54.4(1)° zum Dehydrobenzoborol-Fragment verdreht.

1-Boraindane werden für gewöhnlich durch Pyrolyse von Alkyl- und Arylboranen dargestellt<sup>[241-242]</sup> und können durch Blitzvakuumpyrolyse zum Benzoborol<sup>[243]</sup> dehydriert werden. 2-Dialkylamino-Boraindane werden durch doppelte Salzeleminierung in mäßigen Ausbeuten dargestellt.<sup>[244]</sup> Die oben beschriebene Umsetzung liefert das 1-Boraindan (**45**) jedoch in guter Ausbeute und frei von Nebenprodukten.

Reaktionen von N-heterocyclischen Carbenen mit organischen Substraten<sup>[245]</sup> beinhalten die Insertion in X–H-Bindungen (X = O, N, S)<sup>[246-247]</sup> und NHC-vermittelte Acyl-Transferreaktionen<sup>[248-249]</sup>. Ferner können N-heterocyclische Carbene mit Organohalogeniden als Basen und Nucleophile reagieren.<sup>[250]</sup> Die Reaktion von Triazolytiden mit elektronenarmen Alkenen unter Bildung von 5-Trimethylen-triazolinen wurde ebenfalls berichtet.<sup>[247]</sup> Bei Umsetzung von Triazolytiden mit 1,2-Di(methylcarboxylat)acetylen wird eine Spiroverbindung erhalten, die aus zwei Alkin-Einheiten und dem Carben besteht.<sup>[247]</sup> Eine Reaktion von N-heterocyclischen Carbenen mit einer terminalen C≡C-Bindung wurde bisher noch nicht beschrieben.

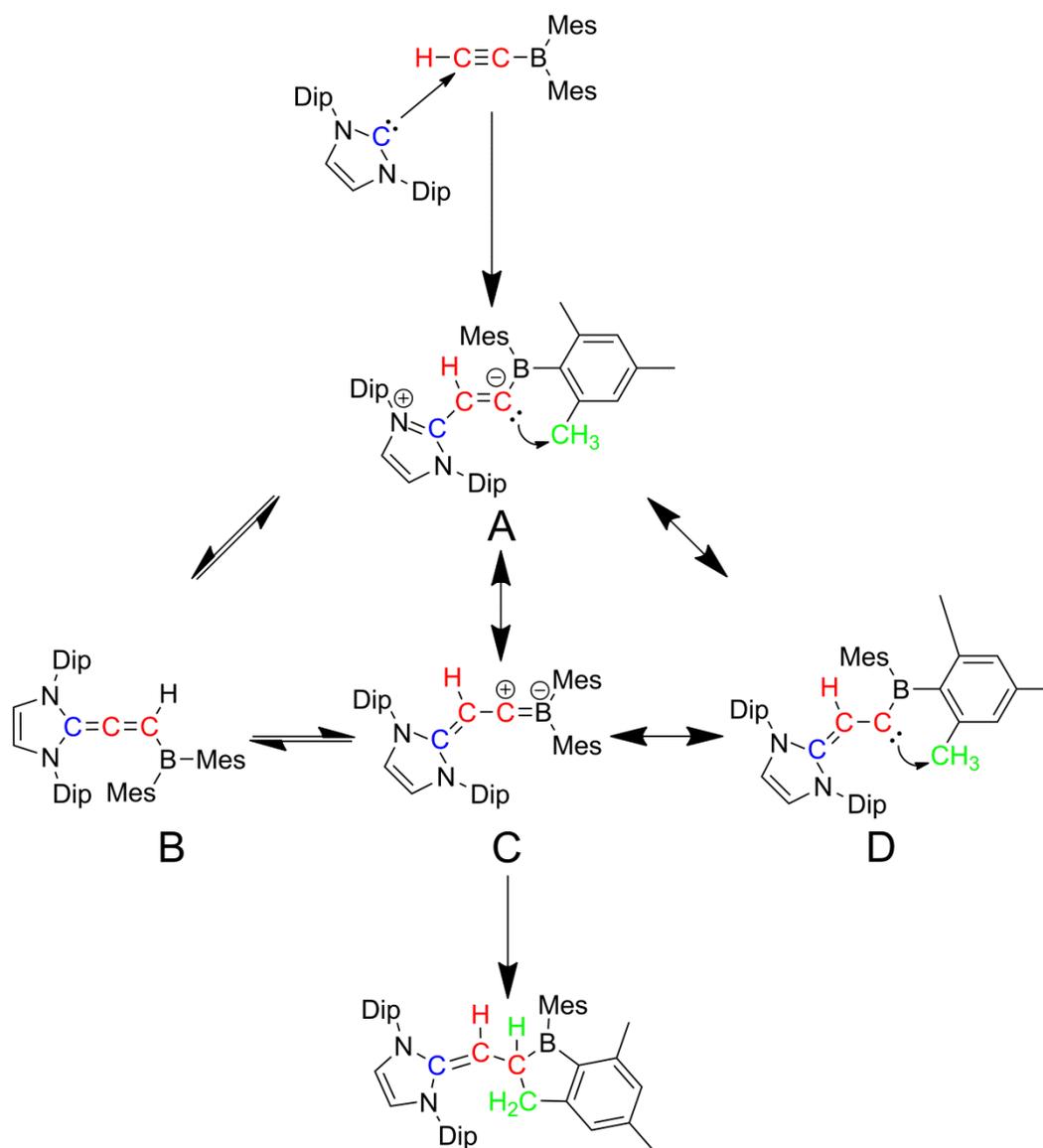
Im Folgenden wird der wahrscheinliche Mechanismus der Bildung des 1-Boraindan (**45**) vorgestellt.

In Abschnitt 4.2.2 konnte gezeigt werden, dass das sterisch wenig anspruchsvolle N-heterocyclische Carben IMe mit **43** ein Addukt bildet.



**Schema 73:** Verhinderte Quarternisierung des Bor-Atoms von **43**.

Das N-heterocyclische Carben IDip hat hingegen einen erheblich größeren sterischen Anspruch. Die Quarternisierung des Bor-Atoms scheint deshalb nicht möglich (Schema 73). Stattdessen greift das Carben vermutlich das terminale acetylenische Kohlenstoff-Atom in Art einer Michael-Reaktion an (Schema 74), da sich hier die sterisch am wenigsten gehinderte Stelle befindet. Auch die intermediäre Bildung eines Cyclopropen-Komplexes durch eine [2+1]-Cycloaddition ist vorstellbar.<sup>[247]</sup>

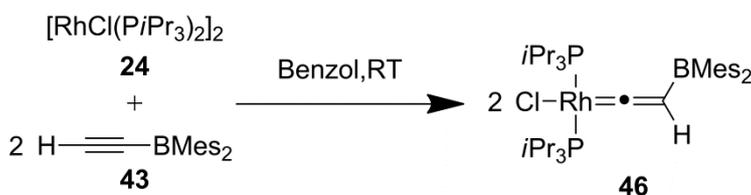


**Schema 74:** Michael-Typ-artiger Angriff von IDip auf **43**.

Der Michael-artige Angriff wird vermutlich durch den Elektronenmangel am terminalen Kohlenstoff-Atom begünstigt. Dieser Elektronenmangel wird durch die ausgeprägte  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft der  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Gruppe hervorgerufen, die nur von der Nitro-Gruppe übertroffen wird.<sup>[4]</sup> Nach erfolgtem Angriff bildet sich der Dipol **A**. Zu diesem können eine weitere geladene (**C**) und zwei ungeladene (**B**, **D**) mesomere Grenzstrukturen/Isomere formuliert werden. In der Grenzstruktur **C** trägt das Bor-gebundene Kohlenstoff-Atom wie in **A** ein freies Elektronenpaar. Dieses greift unter Spaltung einer C–H-Bindung eine Methylgruppe der Mesityl-Funktionalität an und schließt den 1-Boraindan-Ring.

## 4.3 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

Der Komplex  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) reagiert bereitwillig mit terminalen Alkinen.<sup>[221]</sup> Zuerst wird ein  $\eta^2$ -Alkin-Komplex gebildet, der sich dann zum Vinyliden-Komplex umlagert.  $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**46**) wird durch Umsetzung von Dimesitylborylacetylen (**43**) mit  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) bei RT dargestellt (Schema 75).

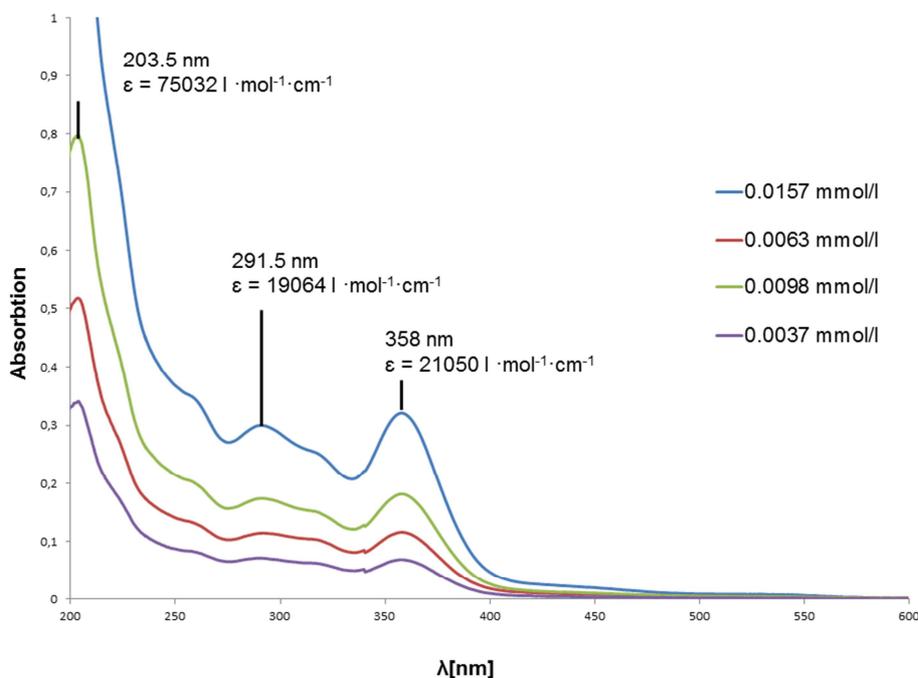


**Schema 75:** Darstellung von **46**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **46** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 62% isoliert. Verbindung **46** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und erweist sich als empfindlich gegenüber Luft und Wasser. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 165.78°C und zeigt, dass **46** bis 228.80°C stabil ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 6.71$  für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen detektiert. Die Methyl-Protonen der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 2.47$  und  $\delta = 2.14$  im Integrationsverhältnis 2:1 nachgewiesen. Die  $\alpha$ -Protonen der Isopropyl-Gruppen werden bei  $\delta = 2.61$ - $2.56$  als Multiplett gefunden. Die Methyl-Protonen werden bei  $\delta = 1.25$  als Dublett von virtuellen Triplets mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 6.7 Hz und  $|N = 13.7 \text{ Hz}|$  gemessen. Das Proton der Vinyliden-Funktion wird bei  $\delta = 2.36$  als Singulett detektiert. Das Rhodium-gebundene Kohlenstoff-Atom des Vinyliden-Substituenten zeigt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 300.71$  als Dublett von Triplets mit einer  $^1J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplungskonstante von 59.99 Hz und einer  $^2J_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstante von 12.14 Hz. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 139.79$  und  $\delta = 137.52$  nachgewiesen. Das terminale Vinyliden-Kohlenstoff-Atom wird bei  $\delta = 109.36$  als Dublett mit einer  $^2J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplung von 18.0 Hz gemessen. Die Signale der Methyl-Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen finden sich bei  $\delta = 30.11$  (*para*) und  $\delta = 24.02$  (*ortho*). Das  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom der Isopropyl-Gruppen wird bei  $\delta = 24.90$  als virtuelles Triplett mit  $|N = 20.3 \text{ Hz}|$  die Methyl-Kohlenstoffe bei  $\delta = 20.39$  als Singulett detektiert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für **46** ein breites Singulett bei  $\delta = 61$  nachgewiesen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wird bei  $\delta = 43.96$  als Dublett mit einer  $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungskonstante von 138.0 Hz gemessen. Neben **46** kann noch

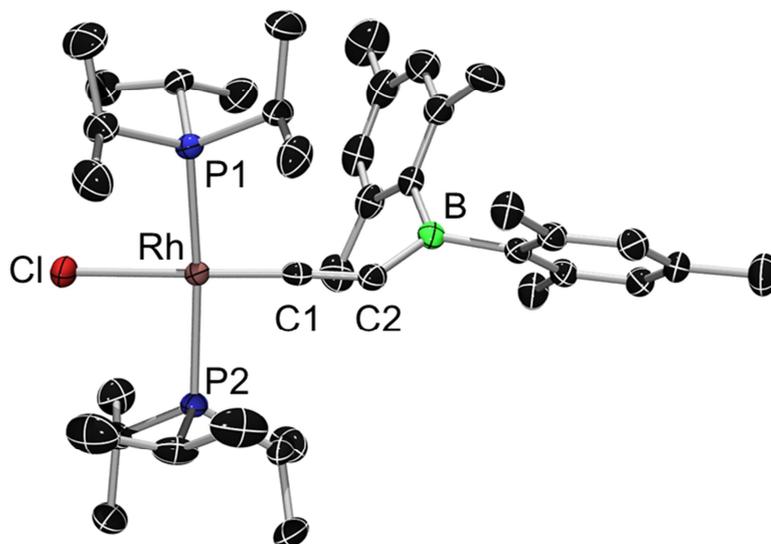
## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

$[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**47**) NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden (siehe auch Abschnitt 4.4). Mittels IR-Spektroskopie am Festkörper werden eine C–H-Streckschwingungs-Bande bei  $2956\text{ cm}^{-1}$  und C=C-Streckschwingungs-Banden bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  und  $1539\text{ cm}^{-1}$  gemessen.



**Abbildung 57:** UV/Vis-Spektrum von **46** in Hexan.

Das in Hexan aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abbildung 57) von Verbindung **46** zeigt Absorptionsbanden bei  $358\text{ nm}$  ( $\epsilon = 21050\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) und  $291.5\text{ nm}$  ( $\epsilon = 19064\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ).  $\Lambda_{\text{max}}$  findet sich bei  $203.5\text{ nm}$  ( $\epsilon = 75032\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) und Schultern bei  $320\text{ nm}$  sowie  $250\text{ nm}$ .



**Abbildung 58:** Molekülstruktur von **46** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

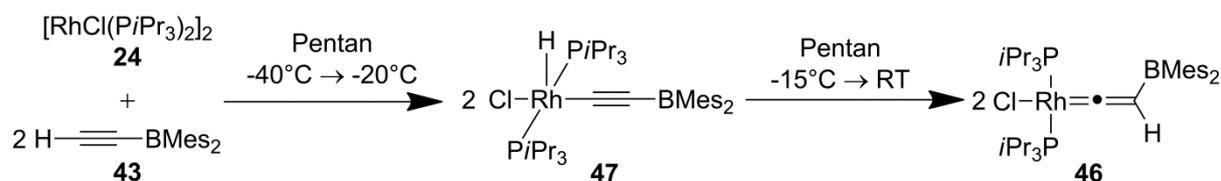
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 58) werden durch Lagerung einer THF-Lösung bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  über eine Woche erhalten. Verbindung **46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit. Die B1–C1-Bindungslänge ( $1.542(4)\text{ \AA}$ ) ist etwas größer als im freien Alkin **43** ( $1.527(6)\text{ \AA}$ ) und kleiner als im IMe-Addukt **44** ( $1.616(2)\text{ \AA}$ ). Die Abstände B1–C3 ( $1.585(4)\text{ \AA}$ ) und B1–C4 ( $1.596(4)\text{ \AA}$ ) sind länger als im freien Alkin **43** (B1–C3:  $1.565(5)\text{ \AA}$ ; B1–C4:  $1.575\text{ \AA}$ ) und die Summe der Kovalenzradien ( $\sum\text{Csp}^2\text{B} = 1.57\text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Der Abstand C1–C2 beträgt  $1.325(4)\text{ \AA}$  und ist gegenüber der C1–C2-Bindung im Alkin **43** ( $1.194(5)\text{ \AA}$ ) um 11 % verlängert. Die entsprechende Bindungslänge in  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$  beträgt  $1.32(1)\text{ \AA}$ <sup>[219]</sup> und ist trotz der unterschiedlichen funktionellen Gruppen am Vinyliden-Substituenten der in **46** sehr ähnlich. Die Rh1–C2-Bindung ist  $1.775(3)\text{ \AA}$  lang und mit der in  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$  ( $1.775(6)\text{ \AA}$ )<sup>[219]</sup> wie auch der im Halbsandwich-Komplex  $[\text{CpRh}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}(\text{PiPr}_3)]$  ( $1.82(2)\text{ \AA}$  und  $1.75(2)\text{ \AA}$  für zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit)<sup>[220]</sup> vergleichbar. Die Abstände zwischen den Phosphan-Liganden und dem Rhodium-Zentrum sind beide nahezu gleich (Rh1–P1:  $2.3644(8)\text{ \AA}$ ; Rh1–P2:  $2.3854(8)\text{ \AA}$ ) und denen in  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$  (Rh1–P1:  $2.34(2)\text{ \AA}$ ; Rh1–P2:  $2.32(2)\text{ \AA}$ )<sup>[219]</sup> ähnlich. Der Abstand Rh1–Cl1 beträgt  $2.3840(8)\text{ \AA}$  und ist etwas größer als der in  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$  (Rh1–Cl1:  $2.366(2)\text{ \AA}$ )<sup>[219]</sup>. Das Rhodium-Atom ist quadratisch-planar koordiniert. Die Phosphan-Liganden befinden sich in *trans*-Position wie

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

der P1-Rh1-P2-Winkel von  $167.68(3)^\circ$  zeigt. Die Atome Cl, Rh, C2 und C1 sind bei Winkeln von  $176.66(9)^\circ$  (Cl-Rh1-C2) und  $177.3(2)^\circ$  (Rh-C2-C1) nahezu linear angeordnet. Die gleiche Anordnung wird bei  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$  beobachtet.<sup>[251]</sup> Im Gegensatz zu  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}\}(\text{PiPr}_3)_2]$ , in dem die C11-Rh1-C1-C2-C3-Ebene senkrecht ( $88.4^\circ$ ) auf der von den Atome Rh1, P1, P2, Cl, C2 und C2 gebildeten Ebene steht<sup>[251]</sup>, ist in **46** die C11-Rh1-C2-C2-B1-Ebene um  $62.2(1)^\circ$  gegen diese verdreht. Die Mes<sub>2</sub>B-Funktionalität ist um  $48.93(3)^\circ$  von der C2-C1-Achse abgewinkelt.

### 4.4 Mechanismus der Bildung von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{PiPr}_3)_2]$ , Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$

Oben wurde bereits beschrieben (Schema 66), dass im ersten Schritt der Bildung eines Vinyliden-Komplexes das Alkin *side-on* an das Metallzentrum koordiniert. Dieses Intermediat kann isoliert und charakterisiert werden wie z. B. im Fall von  $[\text{RhCl}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[219]</sup>. Bei der Umsetzung von Dimesitylborylacetylen (**43**) mit  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_2$  (**24**) kann bei RT eine solche Zwischenstufe nicht beobachtet werden. Wird Dimesitylborylacetylen (**43**) mit  $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_2$  (**24**) bei  $-40^\circ\text{C}$  umgesetzt ist ebenfalls keine Reaktion erkennbar. Wird die Reaktionsmischung auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt, färbt sich die Reaktionsmischung jedoch gelblich. Dies weist auf die Bildung der neuen Verbindung **47** hin (Schema 76). Bei  $-15^\circ\text{C}$  beginnt die Reaktionsmischung sich rot zu verfärben und zeigt die Umlagerung zum Vinyliden-Komplex **46** an.

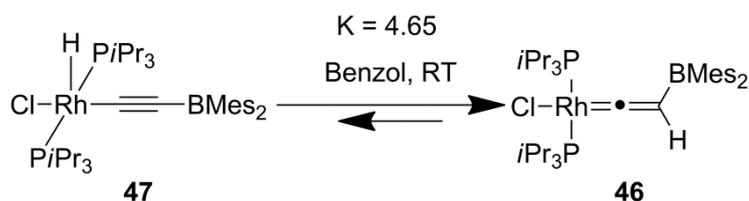


**Schema 76:** Umsetzung von **24** mit **43** zu **47** und **46**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **47** als gelber Feststoff isoliert. Verbindung **47** erweist sich als mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und gut löslich in Dichlormethan und THF. Verbindung **47** ist nicht stabil gegenüber Luft und Wasser und lagert bei RT teilweise zu **46** um. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = 6.69$  für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen detektiert. Bei  $\delta = 2.27$  erscheint ein Multipllett für die Protonen der *ortho*-Methyl-Gruppen und bei  $\delta = 2.21$  ein Singulett für die der *para*-Methyl-

Gruppen der Mesityl-Substituenten. Die Resonanz der  $\alpha$ -Protonen der Isopropyl-Gruppen wird bei  $\delta = 2.78$  als Multipllett und die der Protonen der Methyl-Gruppen bei  $\delta = 1.22$  als Dublett von virtuellen Triplets mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 7.8 Hz und  $|N = 30.7 \text{ Hz}|$  nachgewiesen. Bei  $\delta = -27.41$  wird das Signal des hydridischen Protons als Dublett von Triplets mit einer  $^1J_{\text{Rh-H}}$ -Kopplungskonstante von 43.7 Hz und einer  $^2J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 12.0 Hz detektiert. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal wird bei  $\delta = 59$  gefunden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal wird ein Dublett bei  $\delta = 49.5$  mit einer  $^1J_{\text{P-Rh}}$ -Kopplungskonstante von 97 Hz detektiert. Die Kopplungskonstante ist mit der von  $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]^{[221]}$  (96.8 Hz) fast identisch und bestätigt das Vorliegen eines Rhodium(III)-Komplexes. Die IR-Spektroskopie am Festkörper weist die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei  $2015 \text{ cm}^{-1}$  nach.

Im vorliegenden Fall kann keine *side-on* Koordination von Dimesitylborylacetylen (**43**) an das Metallzentrum beobachtet werden, sondern eine oxidative Addition der  $\text{H}-\text{C}\equiv$ -Bindung an das Metallzentrum.

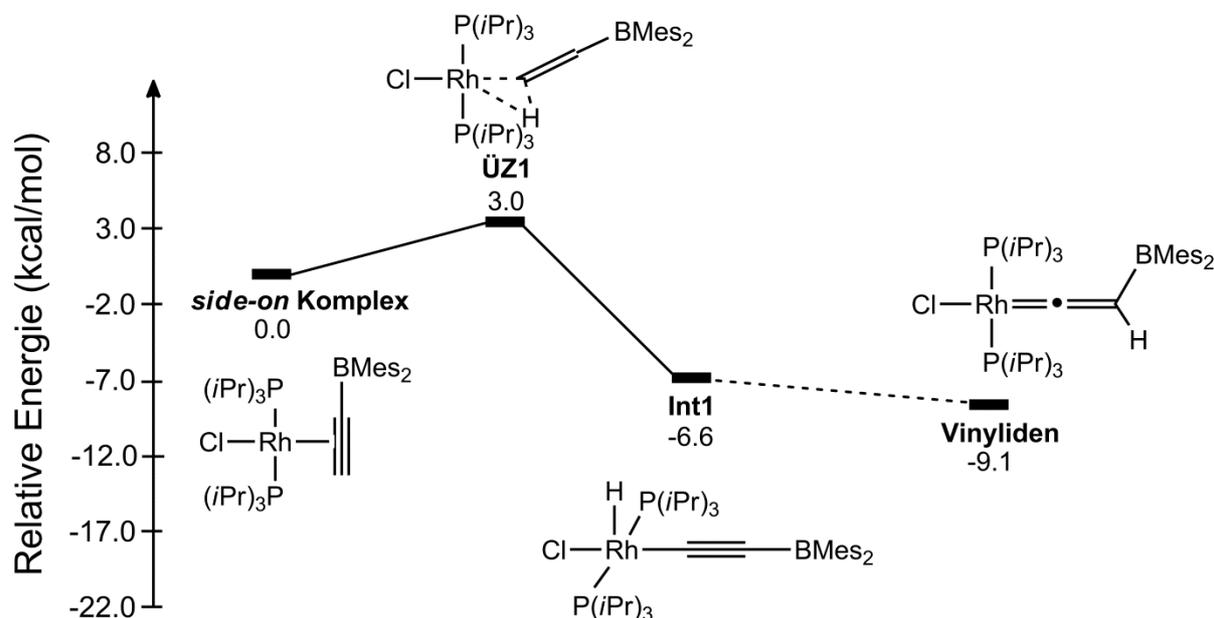


**Schema 77:** Gleichgewicht zwischen **47** und **46**.

Bei RT besteht ein Gleichgewicht zwischen **47** und **46** (Schema 77) (siehe auch Abschnitt 4.3). Die Gleichgewichtskonstante  $K = 4.65$  in Benzol und bei RT wird über das Integrationsverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestimmt.

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Um die Beobachtung des Hydridoacetylid-Komplexes **47** an Stelle des *side-on*-Komplexes besser verstehen zu können, werden quantenchemische Rechnungen mit DFT Methoden auf M06-2X/'BS2'//M06-2X/'BS1' Niveau von Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla durchgeführt.



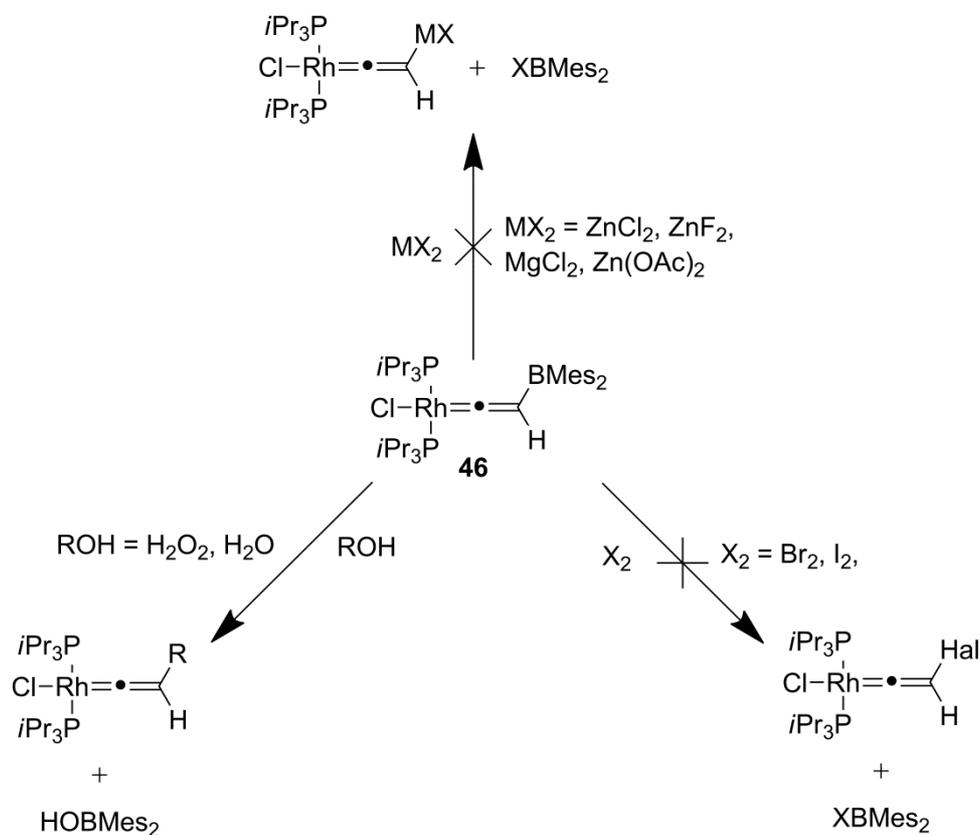
**Abbildung 59:** Berechneter Mechanismus der Bildung von **46**.

Als Ausgangspunkt der Berechnungen (Abbildung 59) wird der *side-on*-Komplex gewählt. Über einen 3.0 kcal/mol energetisch höher liegenden Übergangszustand (**ÜZ1**) lagert der *side-on*-Komplex zum Hydridoacetylid -Komplex **47** (**Int1**) um. Dieser ist relativ zum *side-on*-Komplex 6.6 kcal/mol energetisch günstiger. Dies erklärt, warum **47** und nicht der *side-on*-Komplex als Intermediat nachgewiesen werden kann. Aus dem Hydridoacetylid -Komplex **47** (**Int1**) bildet sich dann der Vinyliden-Komplex **46**. Die Energiebarriere zwischen den beiden Strukturisomeren beträgt lediglich 2.5 kcal/mol und ist als Grund für die Lage des Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren bei RT anzusehen.

## 4.5 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

### 4.5.1 Versuche zum Austausch der Dimesitylboryl-Gruppe von $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

Zu Beginn des Kapitels **4** (Schema 67) wurden Reaktionen zur Umwandlung von Boryl-Gruppen in andere funktionelle Gruppen vorgestellt, die nun genutzt werden sollen, um die Dimesitylboryl-Gruppe von **46** zu substituieren.



**Schema 78:** Geplante Reaktionen von **46** zum Austausch der Dimesitylboryl-Gruppe.

$[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) wird mit verschiedenen Verbindungen umgesetzt, um den Boryl-Substituenten zu ersetzen (Schema 78). Bei der Umsetzung von **46** mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Pentan (**A**), TBAF in Benzol (**B**) und  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $60^\circ\text{C}$  (**C**) wird der Boryl-Substituent durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt und der Komplex  $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{H})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  erhalten. Wird **46** mit  $\text{ZnF}_2$  (**D**) in THF auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, entsteht der Carbonyl-Komplex  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ . Bei Umsetzung von **46** mit  $\text{ZnCl}_2$  in Toluol bei  $80^\circ\text{C}$  (**E**), mit  $\text{Br}_2$  in

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Et<sub>2</sub>O bei –100 °C (**F**), I<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O bei RT und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT kann lediglich Zersetzung von **46** nachgewiesen werden. Wird **46** mit MgCl<sub>2</sub> in Dioxan bei 60 °C (**I**) und ClB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei RT (**J**) umgesetzt, erfolgt keine Reaktion von **46**.

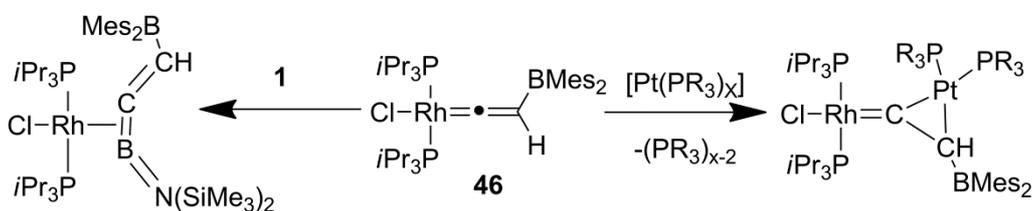
**Tabelle 20:** Umsetzung von **46** mit verschiedenen Verbindungen.

	Reaktand	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat bzgl. <b>46</b>
A	H <sub>2</sub> O	Pentan	RT	[RhCl(=C=CH <sub>2</sub> )(P <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
B	TBAF	Benzol	RT	[RhCl(=C=CH <sub>2</sub> )(P <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
C	Zn(OAc) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	60 °C	[RhCl(=C=CH <sub>2</sub> )(P <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
D	ZnF <sub>2</sub>	THF	80 °C	[RhCl(CO)(P <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
E	ZnCl <sub>2</sub>	Toluol	80 °C	Zersetzung
F	Br <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	–100 °C	Zersetzung
G	I <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	RT	Zersetzung
H	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	RT	Zersetzung
I	MgCl <sub>2</sub>	Dioxan	60 °C	keine Reaktion
J	ClB(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	RT	keine Reaktion

Die in Tabelle 20 zusammengefassten Reaktanden und Reaktionsbedingungen erweisen sich fast alle als ungeeignet, die Dimesitylboryl-Gruppe in **46** durch eine andere funktionelle Gruppe zu ersetzen. Lediglich die Hydrolyse (**A**) liefert das erwartete Produkt [RhCl(=C=CH<sub>2</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Die Beobachtung von [RhCl(=C=CH<sub>2</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bei den Umsetzungen **B** und **C** ist vermutlich auf Spuren von H<sub>2</sub>O in den eingesetzten Reaktanden zurückzuführen. Umsetzung **D** führt nicht zur gewünschten Verbindung [RhCl{=C=C(H)ZnF}(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Vielmehr wird das Lösungsmittel THF unter Bildung von CO gespalten.

#### 4.5.2 Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Übergangsmetall-Komplexen

Am Beispiel des Vinyliden-Komplexes  $[\text{CpRh}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  konnte gezeigt werden, dass Rhodium-Vinyliden-Komplexe mit niedervalenten Metall-Fragmenten wie z. B.  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) reagieren.<sup>[252]</sup> Davon ausgehend wird  $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**46**) mit Platin(0)-Komplexen umgesetzt. Mit  $[\text{CpRh}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  als Edukt wird der 1-Aza-2-borabutatrien-Komplex  $[\text{CpRh}-\eta^2-\{(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}=\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  synthetisiert.<sup>[229]</sup> Um eine analoge Verbindung zu erhalten, wird **46** mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  umgesetzt.



**Schema 79:** Geplante Reaktionen von **46**.

$[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**46**) wird mit  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**1**) und verschiedenen Platin(0)-Komplexen umgesetzt (Schema 79). Bei der Umsetzung mit **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $80^\circ\text{C}$  (**A**) findet kein Borylen-Transfer statt, sondern der Vinyliden-Ligand wird durch einen CO-Liganden ersetzt und  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  erhalten. Die Umsetzung von **46** mit  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $60^\circ\text{C}$  (**B**),  $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$  in THF bei  $80^\circ\text{C}$  (**C**) und  $[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_3]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $60^\circ\text{C}$  (**D**) führt jeweils zur Zersetzung von **46**.

**Tabelle 21:** Umsetzung von **46** mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen.

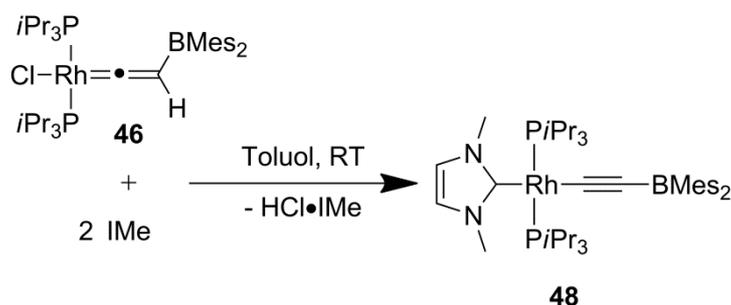
	Reaktand	Lösungsmittel	Verfahren	Resultat bzgl. <b>46</b>
A	$[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$80^\circ\text{C}$	$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
B	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$60^\circ\text{C}$	Zersetzung
C	$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$	THF	$80^\circ\text{C}$	Zersetzung
D	$[\text{Pt}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$60^\circ\text{C}$	Zersetzung

Die in Tabelle 21 zusammengefassten Reaktanden und Reaktionsbedingungen erweisen sich als nicht geeignet, einen 1-Aza-2-borabutatrien-Komplex (**A**) oder **B** darzustellen.

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

### 4.5.3 Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit IMe, Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMe}_2)(\text{IME})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

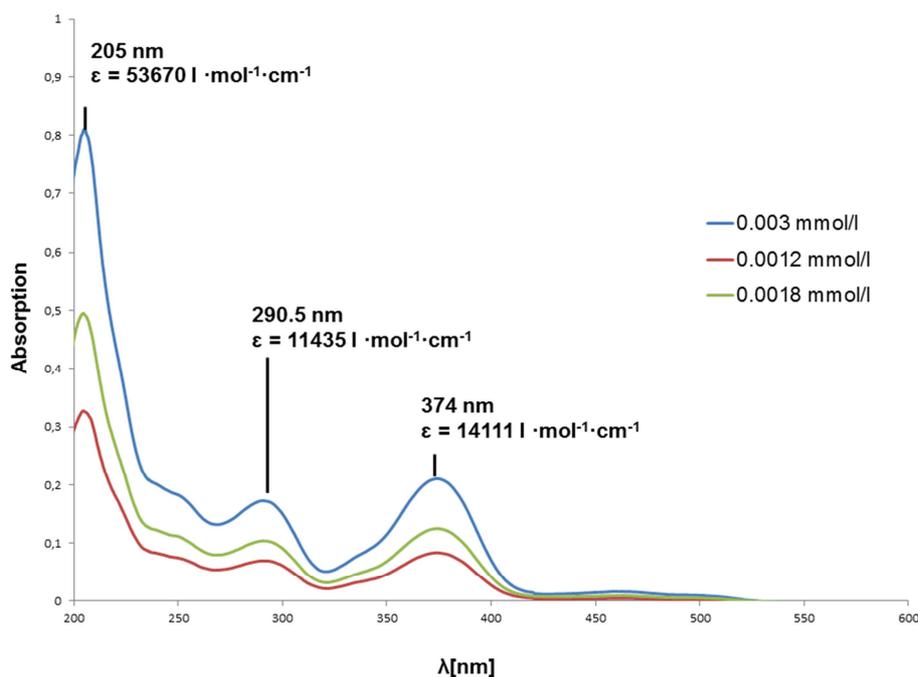
In Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 wurde gezeigt, dass von Dimesitylborylacetylen (**43**) je nach sterischem Anspruch des N-heterocyclischen Carbens, entweder das Bor-Atom quarternisiert oder das terminale acetylenische Kohlenstoff-Atom nucleophil angegriffen wird. Umsetzung von  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMe}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) mit zwei Äquivalenten IMe bei RT in Toluol ergibt  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMe}_2)(\text{IME})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**48**) (Schema 80). Wird **46** mit einem Äquivalent IMe umgesetzt, entsteht eine Mischung von **46** und **48** im Verhältnis 1:1.



**Schema 80:** Darstellung von **48**.

Nach Aufarbeitung wird Verbindung **48** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 85 % isoliert. Verbindung **48** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Ether mäßig sowie in aromatischen Kohlenwasserstoffen, THF und halogenierten Lösungsmitteln gut löslich. Verbindung **48** erweist sich als stabil gegenüber Wasser und empfindlich gegenüber Luft. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von 247.6 °C und zeigt, dass **48** bis ~271.5 °C stabil ist.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch werden die Resonanzen der aromatischen Protonen der Mesityl-Gruppe bei  $\delta = 6.89\text{-}6.87$  als Multipllett detektiert. Die *ortho*-Methyl-Protonen finden sich bei  $\delta = 2.79$  und die *para*-Methyl-Protonen bei  $\delta = 2.25$  jeweils als Singulett. Die Protonen des Rückgrates von IMe werden bei  $\delta = 6.05$  und die Protonen der Methyl-Gruppen von IMe bei  $\delta = 3.50$  jeweils als Singulett gemessen. Die Resonanz der  $\alpha$ -Protonen der Isopropyl-Gruppen erscheint bei  $\delta = 2.36\text{-}2.26$  als Multipllett. Die Methyl-Protonen der Isopropyl-Gruppen werden bei  $\delta = 1.18$  als Dublett ( $^2J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz) von virtuellen Triplets ( $|N = 13.1$  Hz) gefunden. Das Rhodium-gebundene acetylenische Kohlenstoff-Atom wird bei  $\delta = 202.5$  als Dublett von Triplets mit einer  $^1J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplungskonstante von 36.7 Hz und einer  $^2J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungskonstante von 22.4 Hz nachgewiesen. Ebenfalls als Dublett von

Tripletts wird das Carben-Kohlenstoff-Atom der Base bei  $\delta = 196.6$  beobachtet. Die  $^1J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplungskonstante beträgt 41.30 Hz und die  $^2J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplungskonstante 4.3 Hz. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 145.57$ , 140.21, 136.0 und  $\delta = 130.08$  detektiert. Die Resonanz der arylischen Kohlenstoff-Atome wird bei  $\delta = 126.07$  gemessen. Bei  $\delta = 120.55$  werden die Kohlenstoff-Atome des Rückgrates der Base und bei  $\delta = 38.48$  die der Methyl-Gruppen detektiert. Das  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom der Isopropyl-Gruppen wird bei  $\delta = 27.33$  als virtuelles Triplet mit  $|N = 18.2 \text{ Hz}|$  nachgewiesen. Als Singulets finden sich die Kohlenstoff-Atome der *ortho*-Methyl-Gruppen ( $\delta = 23.50$ ), der *para*-Methyl-Gruppen ( $\delta = 21.34$ ) und der Methyl-Gruppen der Isopropyl-Gruppen ( $\delta = 21.20$ ). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz wird bei  $\delta = 52$  gemessen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Dublett mit einer  $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungskonstante von 149 Hz bei  $\delta = 47.1$  gefunden. Die mittels IR-Spektroskopie am Festkörper nachgewiesene Bande bei  $1944 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung) belegt das Vorliegen einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Die Bande bei  $1604 \text{ cm}^{-1}$  ist einer  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung zuzuordnen.

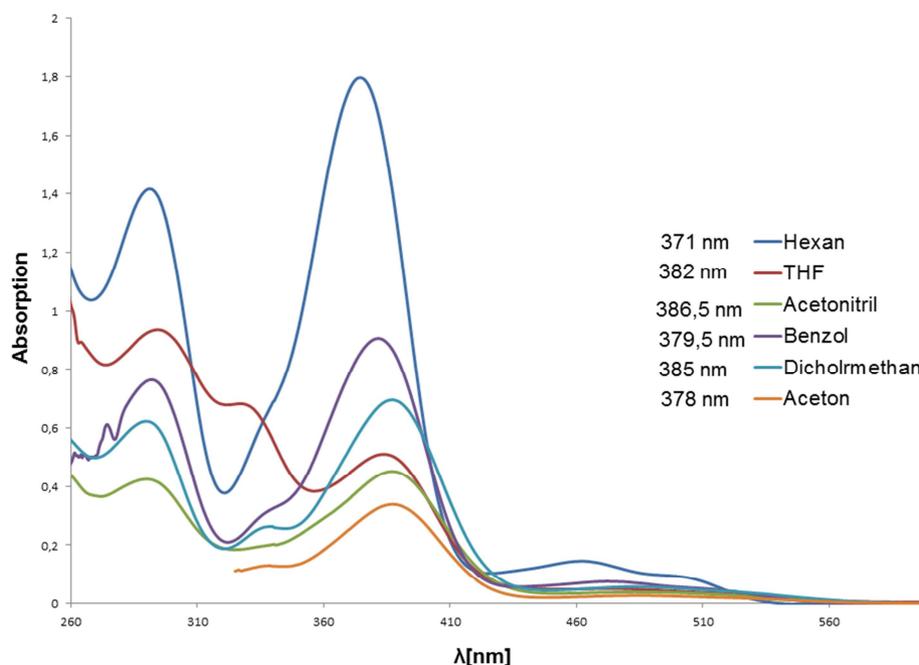


**Abbildung 60:** UV/Vis-Spektrum von **48** in Hexan.

Das in Hexan aufgenommene UV/Vis-Spektrum (Abbildung 60) von Verbindung **48** zeigt Absorptionsbanden bei 374 nm ( $\epsilon = 14111 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 290.5 nm ( $\epsilon = 11435 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

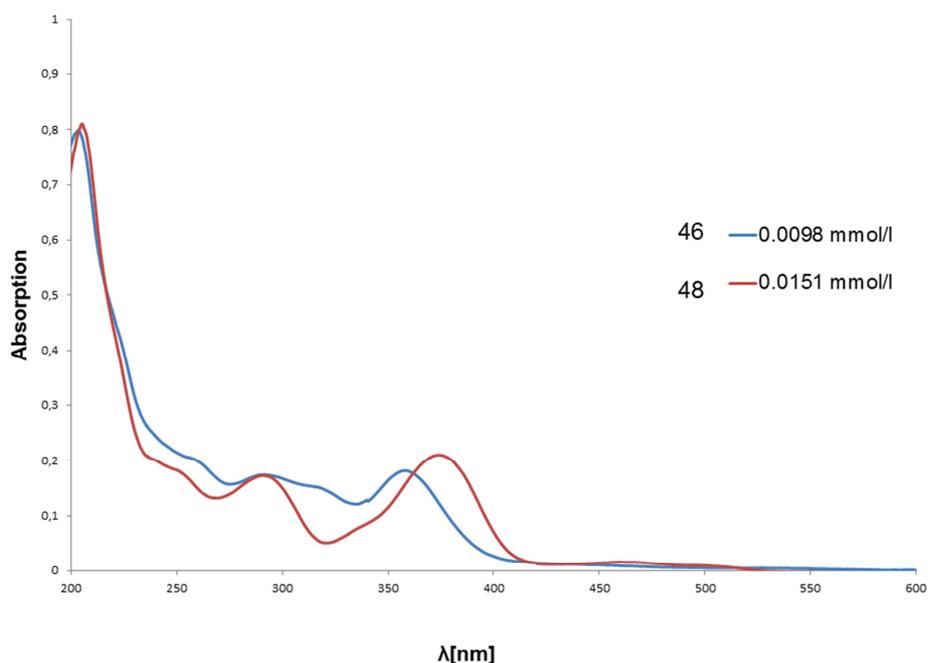
## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

$\lambda_{\max}$  findet sich bei 205 nm ( $\epsilon = 53670 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Zudem werden eine schwache Bande zwischen 400 nm und 500 nm und eine Schulter bei etwa 250 nm detektiert.



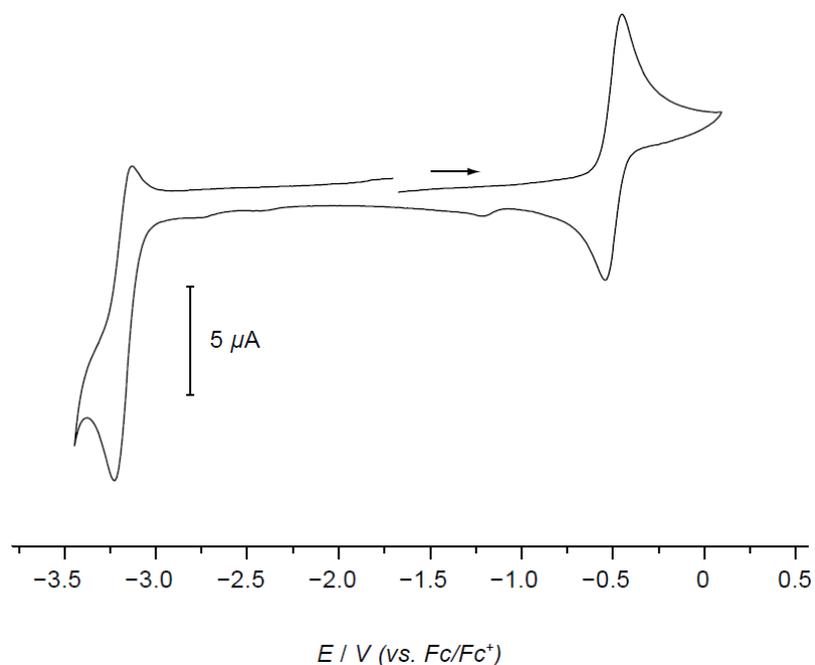
**Abbildung 61:** Solvatochromer Effekt bei **48**.

Wird das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **48** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 61), so verschiebt sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität die langwelligste Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen (Hexan: 374 nm; Aceton: 378 nm; Benzol: 379.5 nm; THF: 382 nm; Dichlormethan: 385 nm; Acetonitril: 386.5 nm). Es liegt also ein bathochromer Effekt vor. Die Absorptionsbande bei  $\sim 290$  nm wird jedoch vom Lösungsmittel kaum beeinflusst. Wird THF als Lösungsmittel verwendet ist die Intensität der Absorptionsbande bei 382 nm in Relation zu den anderen Absorptionsbanden vermindert und es wird eine zusätzliche Bande bei 318 nm beobachtet.



**Abbildung 62:** UV/Vis-Spektren von **46** und **48** in Hexan.

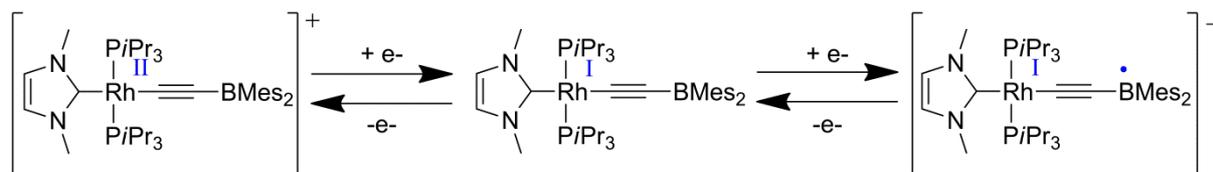
Die Absorptionsspektren von Verbindung **46** und **48** sind sehr ähnlich (Abbildung 62). Die langwelligste Absorptionsbande wird durch Umsetzung mit IMe von 358 nm in **46** auf 374 nm in **48** verschoben.



**Abbildung 63:** Cyclovoltogramm von Verbindung **48** in THF

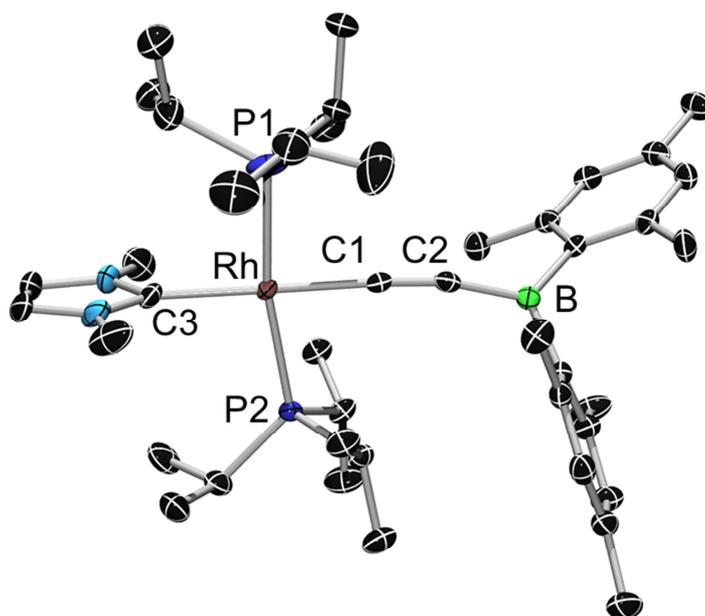
## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Das Cyclovoltogramm der Verbindung **48** zeigt eine reversible Reduktion bei  $-3.2$  V und eine reversible Oxidation bei  $-0.5$  V (Abbildung 63).



**Schema 81:** Reduktions- und Oxidationsschritte von **48**.

Da Komplex **48** ein elektronenreiches Metallzentrum hat, ist es wahrscheinlich, dass die Oxidation am Rhodium-Atom erfolgt (Schema 81 links). Eine Oxidation des Rhodium-Atoms führt zu einem Wechsel der Oxidationsstufe von +1 nach +2. Dies ist insofern bemerkenswert, als die meisten bekannten Rhodium-Komplexe in den Oxidationsstufen +1 und +3 vorliegen. Es sind aber auch Rhodium-Verbindungen in allen Oxidationsstufen von 0 bis +6 bekannt.<sup>[113]</sup> In der Oxidationsstufe +2 liegt Rhodium oft als Porphyrin-Komplex vor.<sup>[253-255]</sup> Ein-Nicht-Porphyrin-Komplex mit Rhodium(II)-Zentrum ist z. B. der durch Oxidation des Wilkinson-Katalysators erzeugte Komplex  $[RhCl(PPh_3)_3]^+$ . Die Reduktion ist im vorliegenden Fall wahrscheinlich mit der Besetzung des leeren  $p_z$ -Orbitals des Bor-Atoms verbunden (Schema 81 rechts). Dies ist ein bekannter Vorgang, welcher intensiv untersucht wurde.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 64:** Molekülstruktur von **48** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 64) werden durch Eindampfen einer Benzol-Lösung erhalten. Verbindung **48** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit. Die B1–C1-Bindungslänge (1.504(5) Å) ist kleiner als im freien Alkin **43** (1.527(6) Å), im Vinyliden-Komplex **46** (1.545(4) Å) und im IMe-Addukt **44** (1.616(2) Å). Die Abstände B1–C3 (1.586(5) Å) und B1–C4 (1.591(6) Å) sind etwa gleich lang wie im Vinyliden-Komplex **46** (B1–C3: 1.580(4) Å; B1–C4: 1.599(4) Å). Zudem sind sie länger als im freien Alkin **43** (B1–C3: 1.565(5) Å; B1–C4: 1.575 (Å)) und die Summe der Kovalenzradien ( $\sum Csp^2B = 1.57 \text{ Å}$ )<sup>[117]</sup>. Der Abstand C1–C2 beträgt 1.230(5) Å und ist vergleichbar dem C≡C-Abstand in *trans, trans*-[ $\{Rh(=C=CMe_2)(PiPr_3)_2\}(\mu-C_4)$ ]<sup>[256]</sup> (1.221(9) Å). Er ist etwas länger als im Alkin **43** (1.194(5) Å) und in  $[Rh(-C\equiv C-SiMe_3)(PMe_3)_3]$ <sup>[257]</sup> (1.19(2) Å) sowie um etwa 7.5% kürzer als im Vinyliden-Komplex **46** (C1–C2: 1.329(4) Å). Die Rh1–C2-Bindung (1.983(3) Å) ist 12% länger als im Vinyliden-Komplex **46** (Rh1–C2: 1.775(3) Å) und kürzer als in  $[Rh(-C\equiv C-SiMe_3)(PMe_3)_3]$ <sup>[257]</sup> (2.01(1) Å) und *trans, trans*-[ $\{Rh(=C=CMe_2)(PiPr_3)_2\}(\mu-C_4)$ ]<sup>[256]</sup> (2.023(7) Å). Die Abstände zwischen den Phosphan-Liganden und dem Rhodium-Zentrum sind nahezu gleich lang (Rh1–P1: 2.285(1) Å; Rh1–P2: 2.327(1) Å) und etwa gleich lang wie in *trans, trans*-[ $\{Rh(=C=CMe_2)(PiPr_3)_2\}(\mu-C_4)$ ]<sup>[256]</sup> (Rh–P: 2.324(2) Å, 2.333(2) Å). Die entsprechenden Bindungen im Vinyliden-Komplex **46** (Rh1–P1: 2.3629(8) Å; Rh1–P2: 2.3854(8) Å) sind etwas länger. Die Rh1–C5-Bindungslänge beträgt 2.053(4) Å und ist länger als die Bindung zwischen dem Vinyliden-Fragmente und dem Rhodium-Atom in *trans, trans*-[ $\{Rh(=C=CMe_2)(PiPr_3)_2\}(\mu-C_4)$ ]<sup>[256]</sup> (1.857(7) Å). Das Rhodium-Atom ist quadratisch-planar koordiniert. Wie der P1-Rh1-P2 Winkel mit 169.35(4)° zeigt, befinden sich die Phosphan-Liganden in *trans*-Position und sind zum Alkinyl-Liganden hin geneigt. Die Atome C5, Rh, C2 und C1 sind bei Winkeln von 176.2(1)° (C1-Rh1-C2) und 175.3(3)° (Rh-C1-C2) nahezu linear angeordnet. Die C5-Rh1-C1-C2-B1-Ebene ist um 10.44(1)° gegen die Ebene C5-Rh1-P1-P2-C1-C2 verdreht. Die Mes<sub>2</sub>B-Funktionalität weicht um 11.8(4)° von der C2-C1-Achse ab. Im Vinyliden-Komplex **46** ist diese Abweichung mit 48.93(3)° größer.

Quantenchemische Rechnungen zu Komplex **48** werden auf M06-2X/'BS2'//M06-2X/'BS1' Niveau von Dr. J. Oscar C. Jimenez-Halla durchgeführt. Zuerst wird der Mechanismus der Bildung von **48** untersucht. Da N-heterocyclische Carbene sowohl als Basen wie auch als Nucleophile reagieren können, ist zunächst offen, ob die Bildung von **48** über eine

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

oktaedrische Hydrido(acetylid)-Zwischenstufe, die durch Koordination von IMe an das Metallzentrum gebildet wird (für Py siehe Abschnitt 4.5.4), oder durch Deprotonierung des Vinyliden-Liganden erfolgt.

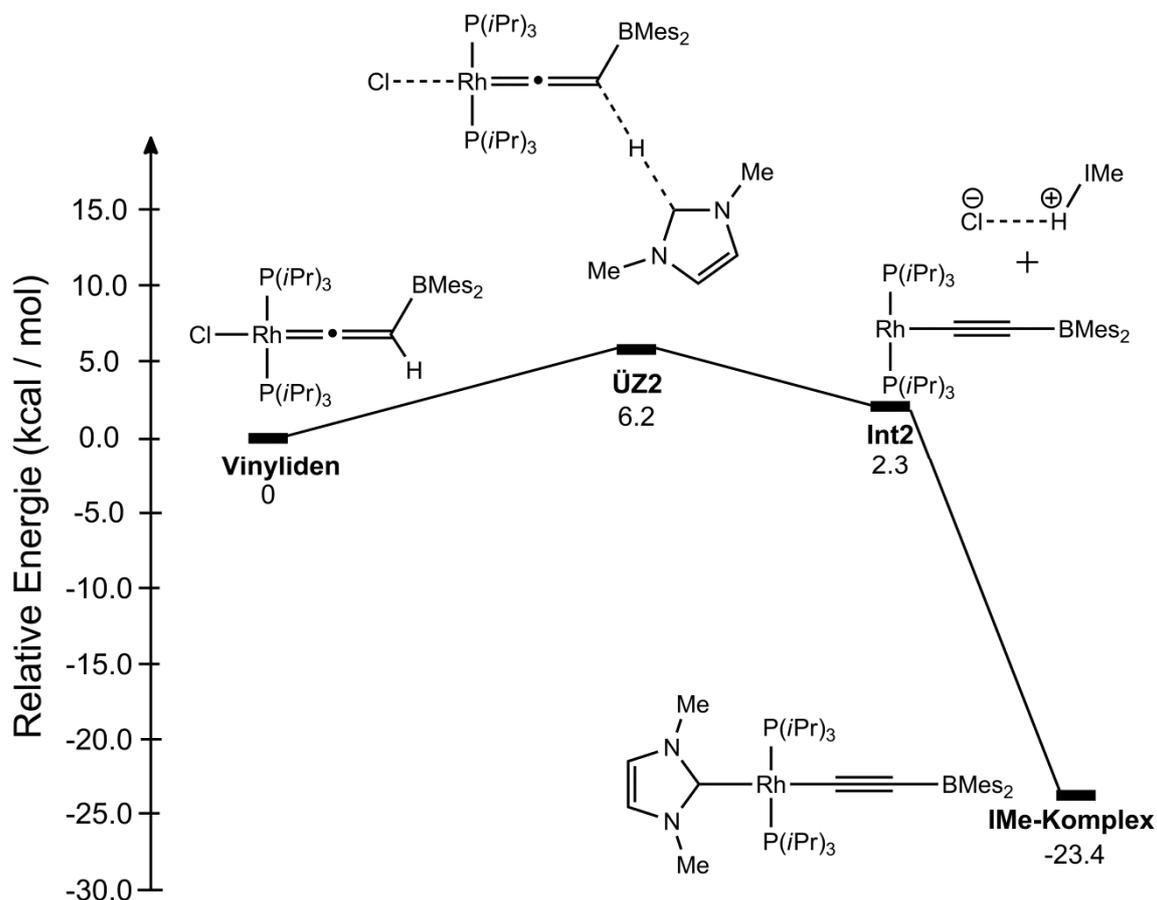
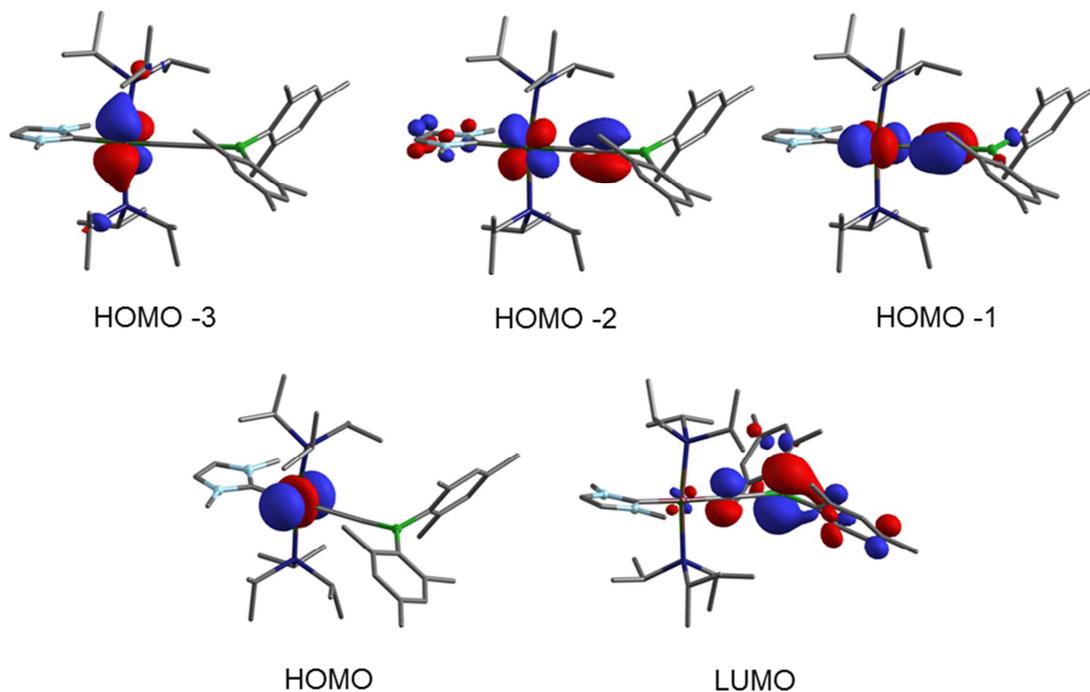


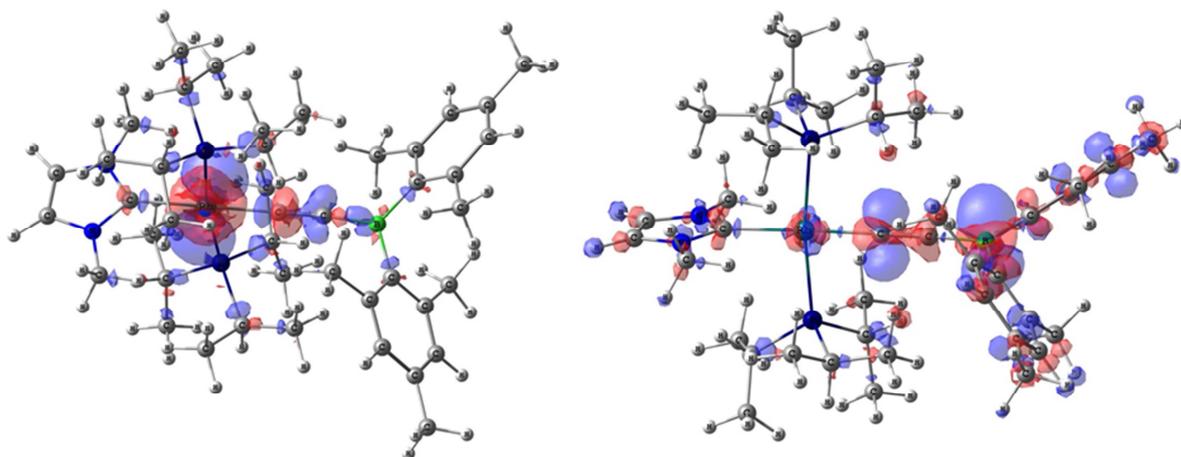
Abbildung 65: Berechneter Mechanismus der Bildung von **48**.

Als Ausgangspunkt der Berechnungen (Abbildung 65) wird der Vinyliden-Komplex (**46**) gewählt. Im ersten Schritt kommt es zu einer Deprotonierung, die über einen 6.2 kcal/mol energetisch höher liegenden Übergangszustand (**ÜZ2**) verläuft. Das Produkt der Deprotonierung (**Int2**) ist der 14-Elektronen-Komplex  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ , der in Relation zum **ÜZ2** 3.9 kcal/mol energetisch günstiger ist. Dieses Intermediat reagiert anschließend mit IMe zum Komplex **48**, der 23.4 kcal/mol energetisch günstiger ist als der Vinyliden-Komplex **46**.



**Abbildung 66:** Grenzorbitale in **48**.

Komplex **48** zeigt solvatochrome Eigenschaften und lässt sich reversibel reduzieren sowie oxidieren. Dies kann ein Hinweis auf Ladungstrennung im angeregten Zustand sein.<sup>[176]</sup> Um die elektronischen Eigenschaften von **48** genauer zu untersuchen, werden die gemessenen Absorptionsbanden den entsprechenden Übergängen zugeordnet. Die schwache Bande zwischen 400 nm und 500 nm ist dem HOMO-1→LUMO-Übergang zuzuordnen. Das HOMO-1 ist am Metall und der C≡C-Bindung zentriert, das LUMO eher am Bor-Atom (Abbildung 66). Die Absorptionsbande bei 374 nm entspricht dem HOMO→LUMO-Übergang und ist ein typischer MLCT-Übergang, da das HOMO Metall und das LUMO Ligand-zentriert ist. Die Einordnung als MLCT-Übergang wird durch die im Vergleich zum HOMO-1→LUMO-Übergang höhere Intensität bestätigt.<sup>[258]</sup> Die Absorptionsbande bei 291.5 nm ist dem HOMO-3(metallzentriert)→LUMO+1/LUMO Übergängen und den HOMO-2→LUMO+12/LUMO+10 Übergängen zuzuordnen.



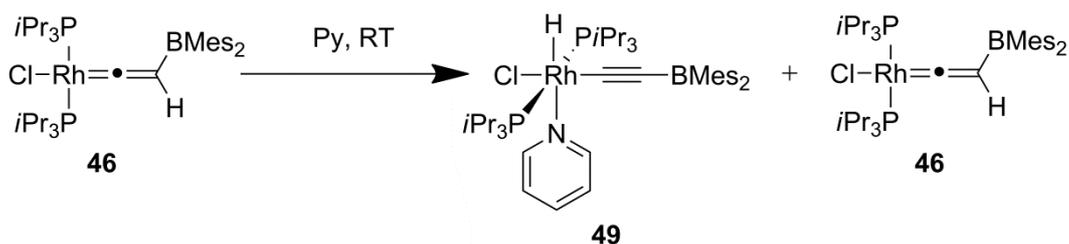
**Abbildung 67:** f(+) Fukui (links) und f(-) Fukui (rechts).

Die berechneten Fukui-Funktionen<sup>[259]</sup> (Abbildung 67) zeigen, dass der positive Angriff am Metallzentrum und der negative an der  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMe}_2$ -Einheit lokalisiert ist. Dieser Befund legt nahe, dass bei Oxidation Rh(II) gebildet wird und bei Reduktion das  $p_z$ -Orbital des Bor-Atoms besetzt wird.

Es wurden bereits blau phosphoreszierende Triarylboran-funktionalisierte Platin(II)-NHC-Komplexe<sup>[260]</sup> und Metall-Komplexe mit borylierten Liganden, die eine wichtige Rolle bei Fluorid-Ionen-Nachweisreaktionen<sup>[2]</sup> spielen, dargestellt. Die Vinyliden-Funktionalität wurde bisher jedoch nicht dazu verwendet das Metallzentrum mit einer Boryl-Gruppe zu verbrücken.

#### 4.5.4 Umsetzungen von $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Py, Darstellung und Eigenschaften von $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

Rhodium-Vinyliden-Komplexe können ihre Koordinationszahl erhöhen und reagieren reversibel mit Stickstoffbasen wie z. B. Pyridin unter Bildung eines Hydrido( $\sigma$ -alkinyl)-Rh(III)-Komplexes.<sup>[220-221]</sup> Die Umsetzung von  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) mit Pyridin als Lösungsmittel ergibt eine Mischung aus unreaktiertem **46** und  $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**49**) (Schema 82).



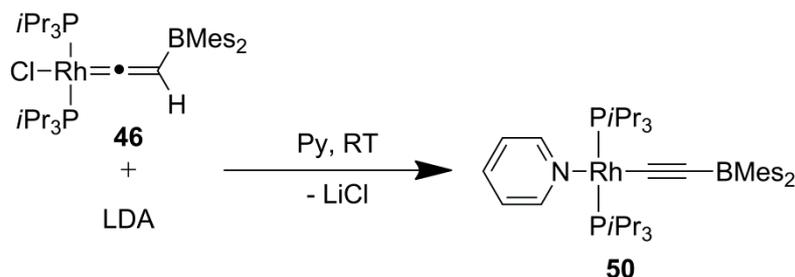
**Schema 82:** Umsetzung von **46** mit Py.

Auch nach Aufarbeitung liegt eine Mischung aus **46** und **49** vor, die als gelbliches Öl anfällt.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch werden die Resonanzen der Pyridin-Protonen von **49** bei  $\delta = 7.00$ - $6.70$  als Multipllett detektiert. Bei  $\delta = 6.84$  wird ein Singulett für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen gefunden. Die  $\alpha$ -Protonen der Isopropyl-Gruppen erscheinen bei  $\delta = 2.91$ - $2.81$  als Multipllett. Die Protonen der *ortho*-Methyl- ( $\delta = 2.65$ ) und *para*-Methyl-Gruppen ( $\delta = 2.21$ ) werden als Singulett gemessen. Als virtuelles Tripllett werden die Methyl-Protonen der Isopropyl-Gruppen mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $6.5 \text{ Hz}$  und  $|N = 20.3 \text{ Hz}|$  im Bereich von  $\delta = 1.16$ - $1.02$  detektiert. Die Resonanz des hydridischen Wasserstoff-Atoms wird bei  $\delta = -17.8$  als breites Singulett nachgewiesen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist ein verbreitertes Dublett bei  $\delta = 38.5$  mit einer  $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungskonstante von  $97 \text{ Hz}$  auf. Da nur ein Signal detektiert werden kann, stehen die beiden Phosphan-Liganden in *trans*-Position. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten stimmen mit denen des literaturbekannten Komplexes  $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[221]</sup> überein. IR-Spektroskopie am Festkörper bestätigt das Vorliegen einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande wird bei  $1944 \text{ cm}^{-1}$  neben einer  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungsbande bei  $1604 \text{ cm}^{-1}$  gemessen.

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

### 4.5.5 Umsetzungen von $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit LDA in Py, Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

Der Komplex  $[\text{RhHCl}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  kann durch Umsetzung mit NaCp unter Salzeliminierung in  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  überführt werden.<sup>[221]</sup> Umsetzung von  $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**46**) in Pyridin mit LDA ergibt  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**50**) (Schema 83).

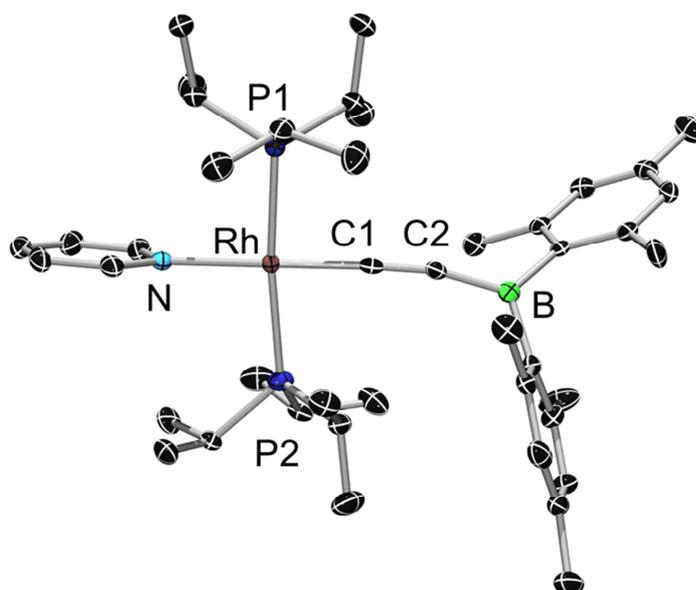


**Schema 83:** Darstellung von **50**.

Nach Aufarbeitung weist Verbindung **50** noch Verunreinigungen auf. Verbindung **50** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr schlecht, in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ether mäßig und in THF gut löslich. Verbindung **50** erweist sich als empfindlich gegenüber Luft und Wasser und ist nicht stabil gegenüber  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei längerer Lagerung einer THF-Lösung bei RT tritt Zersetzung ein. Die DT-Analyse ergibt einen Schmelzpunkt von  $202.5^\circ\text{C}$  und zeigt, dass **50** bis  $320^\circ\text{C}$  stabil ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist Multipletts bei  $\delta = 8.67\text{--}8.65$ ,  $\delta = 6.59\text{--}6.55$  und  $\delta = 6.22\text{--}6.19$  für die Protonen des Pyridin-Liganden auf. Bei  $\delta = 6.88$  wird ein Singulett für die arylischen Protonen der Mesityl-Gruppen detektiert. Die Methyl-Protonen der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 2.79$  (*ortho*) und  $\delta = 2.25$  (*para*) nachgewiesen. Im Bereich von  $\delta = 2.17\text{--}2.07$  werden die  $\alpha$ -Protonen der Isopropyl-Gruppen als Multiplett gemessen. Die Methyl-Protonen dieser Gruppen werden bei  $\delta = 1.23$  als virtuelles Triplett mit einer  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von  $7.2\text{ Hz}$  und  $|\text{N} = 19.8\text{ Hz}|$  gefunden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 195.4$  ein Dublett von Triplets mit einer  $^1J_{\text{Rh-C}}$ -Kopplungskonstante von  $45.4\text{ Hz}$  und einer  $^2J_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstante von  $22.0\text{ Hz}$ . Dieses Signal ist dem Rhodium-gebundenen acetylenischen Kohlenstoff-Atom zuzuordnen. Die Kohlenstoff-Atome des Pyridin-Liganden werden bei  $\delta = 155.31$ ,  $134.38$  und  $\delta = 122.96$  detektiert. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Mesityl-Gruppen werden bei  $\delta = 145.95$ ,  $140.17$  und  $\delta = 135.78$  gemessen. Die primären Kohlenstoff-Atome der Mesityl-

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

Gruppen werden bei  $\delta = 128.33$  nachgewiesen. Die Singulets bei  $\delta = 23.64$  (*ortho*) und  $\delta = 21.16$  (*para*) sind den Methyl-Kohlenstoff-Atomen der Mesityl-Gruppen zuzuordnen. Das virtuelle Triplett bei  $\delta = 25.17$  mit  $|N = 16.2 \text{ Hz}|$  steht für die  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen und das Singulett bei  $\delta = 20.92$  für die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Isopropyl-Gruppen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 50.9$  ein Singulett detektiert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 40.5$  ein Dublett mit einer  $^1J_{\text{Rh-P}}$ -Kopplungskonstante von 149.0 Hz. Mittels IR-Spektroskopie am Festkörper wird bei  $1934 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Strettschwingungsbande detektiert.



**Abbildung 68:** Molekülstruktur von **50** im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle (Abbildung 68) werden durch Eindampfen einer Benzollösung erhalten. Verbindung **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die B1–C1-Bindungslänge ( $1.494(4) \text{ \AA}$ ) ist kleiner als im freien Alkin **43** ( $1.527(6) \text{ \AA}$ ), IMe-Komplex **48** ( $1.504(5) \text{ \AA}$ ), Vinyliden-Komplex **46** ( $1.545(4) \text{ \AA}$ ) und IMe-Addukt **44** ( $1.616(2) \text{ \AA}$ ). Die Abstände B1–C3 ( $1.597(4) \text{ \AA}$ ) und B1–C4 ( $1.595(4) \text{ \AA}$ ) sind etwa gleich lang wie im IMe-Komplex **48** (B1–C3:  $1.586(5) \text{ \AA}$ ; B1–C4:  $1.591(6) \text{ \AA}$ ) und Vinyliden-Komplex **46** (B1–C3:  $1.580(4) \text{ \AA}$ ; B1–C4:  $1.599(4) \text{ \AA}$ ). Sie sind länger als im freien Alkin **43** (B1–C3:  $1.565(5) \text{ \AA}$ ; B1–C4:  $1.575(\text{ \AA})$ ) und die Summe der Kovalenzradien ( $\sum \text{Csp}^2\text{B} = 1.57 \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup>. Der Abstand C1–C2 beträgt  $1.242(3) \text{ \AA}$  und ist nahezu gleich lang wie der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstand in *trans, trans*-[ $\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CMe}_2)(\text{PiPr}_3)_2\}(\mu\text{-C}_4)$ ]<sup>[256]</sup> ( $1.221(9) \text{ \AA}$ ) und

## Bor-haltige-Komplexe des Rhodiums

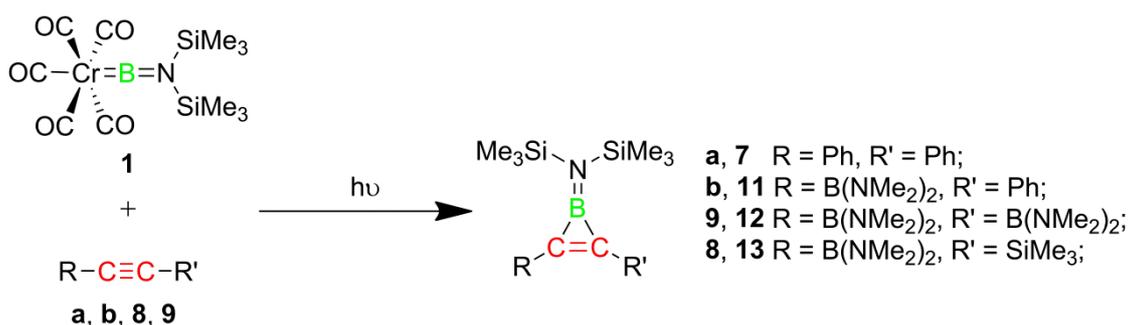
---

**48** (1.230(5) Å). Er ist etwas länger als im Alkin **43** (1.194(5) Å) und in  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)_3]^{[257]}$ . Die C1–C2-Bindung ist um etwa 6.5% kürzer als im Vinyliden-Komplex **46** (C1–C2: 1.329(4) Å). Die Rh1–C2-Bindung (1.932(2) Å) ist kürzer als im IMe-Komplex **48** (1.983(3) Å), in  $[\text{Rh}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)_3]^{[257]}$  (2.01(1) Å) und *trans, trans*- $[\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CMe}_2)(\text{PiPr}_3)_2\}(\mu\text{-C}_4)]^{[256]}$  (2.023(7) Å). Gegenüber der entsprechenden Bindung im Vinyliden-Komplex **46** (Rh1–C2: 1.775(3) Å) ist sie 11% länger. Die Rh1–N1 Bindungslänge beträgt 2.126(6) Å und ist etwas größer als im kationischen Komplex  $[\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{Py})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4^{[261]}$  (2.151(3) Å). Das Rhodium-Atom ist quadratisch-planar koordiniert. Die Phosphan-Liganden befinden sich in *trans*-Position, wie der P1–Rh1–P2-Winkel mit 170.8(2)° zeigt. Dieser Winkel ist mit dem in **48** (169.35(4)°) vergleichbar. Die Atome N1, Rh, C2 und C1 sind nahezu linear angeordnet, wie die Winkel N1–Rh1–C2 (175.11(9)°) und Rh–C2–C1 (174.7(2)°) zeigen. Die N1–Rh1–C2–C2–B1-Ebene ist um 23.71(1)° gegen die Ebene N1–Rh1–P1–P2–C1–C2 verdreht. Die Mes<sub>2</sub>B-Funktionalität weicht um 13.08(2)° von der C2–C1-Achse ab. Die Abwinklung in **48** ist ähnlich und beträgt 11.8(4)°.

## 5 Zusammenfassung

### Borirene

Der photochemische Boryltransfer von  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) auf **a**, **b**, **9** und **8** führt zu den entsprechenden Borirenen **7**, **11**, **12** und **13** (Schema 84).

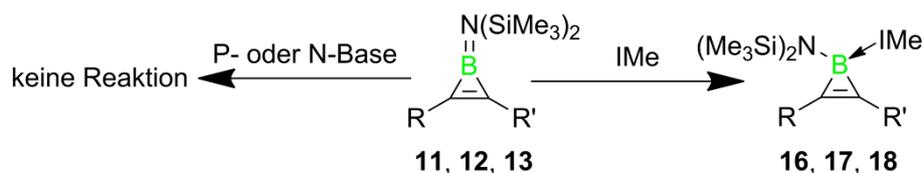


**Schema 84:** Darstellung der Aminoborirene **7**, **11**, **12** und **13** durch photochemischen Boryltransfer.

Die Umsetzung von **1** oder  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  mit verschiedenen Phosphanyl-funktionalisierten Alkinen unter thermischen oder photolytischen Bedingungen sowie in verschiedenen Lösungsmitteln führt zu keinen einheitlichen Ergebnissen. So ergibt photochemische Umsetzung von **1** mit Bis(dicyclohexyl)phosphanyl-acetylen (**10**) zum Beispiel einen zweikernigen Chrom-Borylen-Komplex **14**, in dem die beiden Chrom-Borylen-Fragmente in *trans*-Position zur verbrückenden Bis(dicyclohexyl)phosphanyl-acetylen-Einheit stehen.

Die photochemische Umlagerung von 1-Phenyl-2-di(mesityl)boryl-acetylen nach dem Verfahren von Eisch *et al.* ergibt das Triarylboriren 1,3-Dimesityl-2-phenylboriren (**15**).

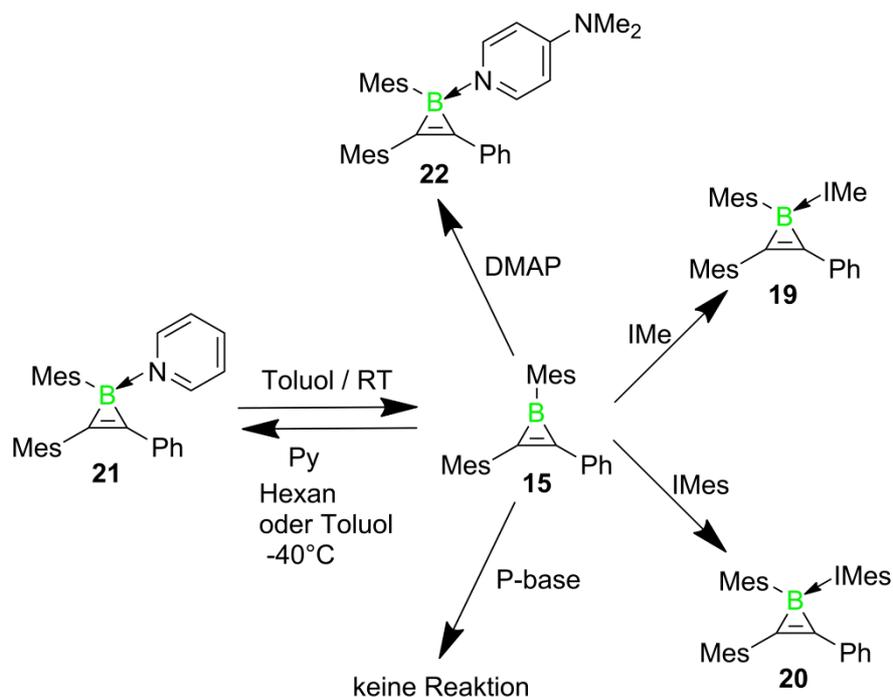
## Zusammenfassung



**11, 16** R = B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = Ph;  
**12, 17** R = B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  
**13, 18** R = B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = SiMe<sub>3</sub>;

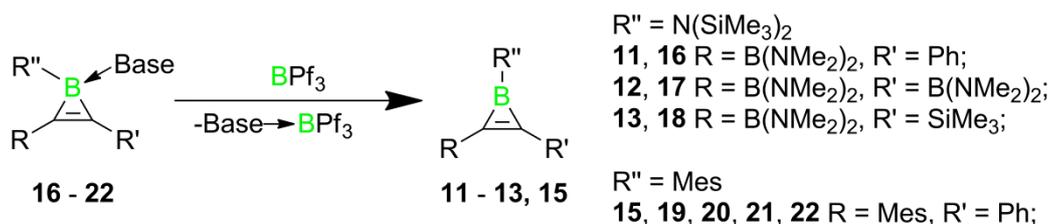
**Schema 85:** Umsetzung der Aminoborirene **11**, **12** und **13** mit Lewis-Basen.

Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchungen (Schema 85) werden die Aminoborirene **11**, **12** und **13** mit dem N-heterocyclischen Carben IMe zu den Lewis-Basen-Addukten **16**, **17** und **18** umgesetzt. Bei Umsetzung mit Phosphanen oder Pyridin-Basen wird keine Reaktion von **11**, **12** und **13** beobachtet.



**Schema 86:** Umsetzung des Triarylborirens **15** mit Lewis-Basen.

Das Triarylboriren **15** reagiert hingegen sowohl mit den N-heterocyclischen Carbenen IMe und IMes als auch mit den Stickstoff-Basen Py und DMAP zu den Addukten **19**, **20**, **21** und **22** (Schema 86). Wie bei den Aminoborirenen ist keine Reaktion mit Phosphanen nachzuweisen.

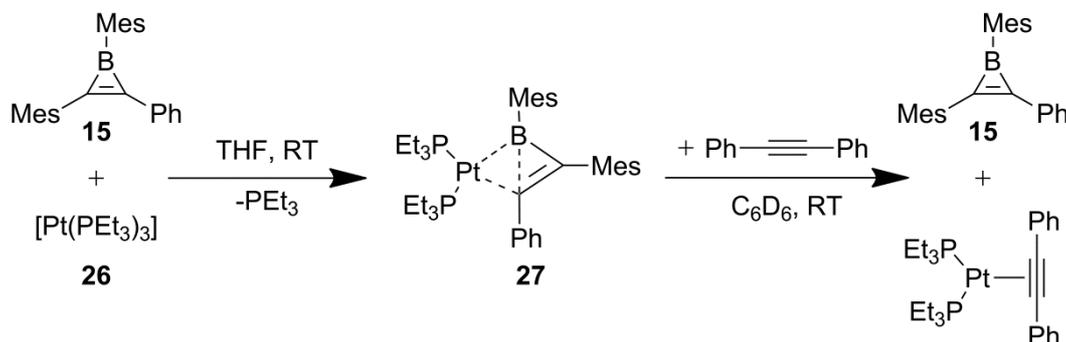


**Schema 87:** Dequarternisierung von Boriren-Addukten mit  $BPF_3$ .

Bei Umsetzung der Addukte **16-22** mit Tris(pentafluorphenyl)boran entstehen die entsprechenden Basen- $BPF_3$ -Addukte und die Borirene **11, 12, 13** und **15** (Schema 87). Borirene sind also schwächere Lewis-Säuren als Tris(pentafluorphenyl)boran.

Bei Hydrolyse des Triarylborirens **15** wird der BCC-Ring unter Bildung der Borin-Säure (Z)-Hydroxy(mesityl)(1-mesityl-2-phenylvinyl)boran (**23**) geöffnet.

Bei Versuchen, das Triarylboriren **15** an diverse Übergangsmetall-Fragmente zu koordinieren, war entweder keine Reaktion oder nur Zersetzung von **15** zu beobachten.



**Schema 88:** Darstellung und Reaktivität des B-C- $\sigma$ -Komplexes **27**.

Die Umsetzung von **15** mit *in-situ* erzeugtem  $[Pt(PEt_3)_3]$  (**26**) ergibt den neuartigen B-C- $\sigma$ -Komplex **27**. Dieser kann durch Reaktion mit Tolan in die Ausgangsverbindung **15** und  $[Pt-\eta^2-(Ph-C\equiv C-Ph)(PEt_3)_2]$  überführt werden. Der B-C- $\sigma$ -Komplex **27** hat eine ungewöhnlich lange B-C-Bindung von 1.858(6) Å und liegt in der Oxidationsstufe 0 vor, wie die  $^1J_{Pt-P}$ -Kopplungskonstanten und elektrochemische Messungen belegen. Die Einordnung von **27** als B-C- $\sigma$ -Komplex wird durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.

Die strukturellen Parameter der Borirene **7, 11, 12, 13** und **15** sind charakteristisch für eine Delokalisierung der beiden  $\pi$ -Elektronen über ein bindendes Molekülorbital, das aus den  $p_z$ -

## Zusammenfassung

---

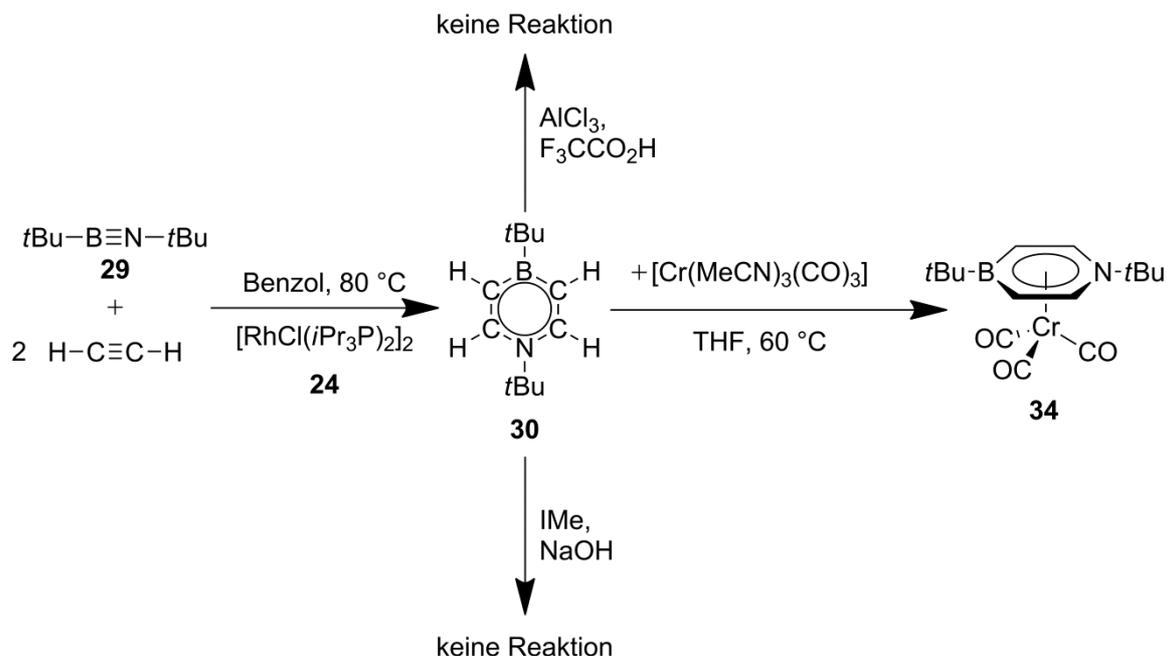
Orbitalen des Bor- und der Kohlenstoff-Atome besteht. Die strukturellen Parameter der borylierten Borirene **7**, **11** und **12** sowie die chemischen Verschiebungen der Ring-Kohlenstoff-Atome und die Boriren-Ringatmungen korrelieren mit der Anzahl der Boryl-Substituenten am Boriren-Ring. Je mehr Boryl-Gruppen an den Ring gebunden sind, desto länger werden die C1–C2- und B1–N1-Bindungen, d. h. ihr Doppelbindungscharakter wird geringer. Im Gegensatz dazu werden die B1–C1/C2-Bindungen kürzer und damit ihr Doppelbindungscharakter größer. Die Delokalisierung im Boriren-Ring nimmt also mit dem Borylierungsgrad zu. Die Ursache dafür kann jedoch nicht eine  $\pi$ -Konjugation zwischen dem Boriren-Ring und den  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$ -Gruppen sein, da sie orthogonal zu einander stehen.

Die Analyse der strukturellen Parameter der Basen-Addukte **16-22** zeigt, dass die C1–C2-Bindungen durch Quarternisierung kürzer und die B1–C1/C2-Bindungen länger werden. Folglich kann von einer Aufhebung der Delokalisierung ausgegangen werden. Zudem spiegeln sich in den strukturellen Parametern die unterschiedlichen Basenstärken von IMe, Py und DMAP wider, wie der Vergleich zwischen **19**, **21** und **22** zeigt.

Quantenchemischen Rechnungen zufolge hängt die Zunahme der Delokalisierung im Boriren-Ring, die mit steigendem Borylierungsgrad einhergeht, von der stärkeren  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Ring}})$ -Wechselwirkung ab, die wiederum durch die fehlende  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow\text{p}_z(\text{B}_{\text{Boryl}})$ -Wechselwirkung hervorgerufen wird. Die Analyse von  $E_{\text{orb}}$  und  $E_{\text{elstat}}$  der Borirene **7**, **11**, **12** und **15** sowie der Addukte **16-19** und **22** belegt, dass der Ladungsfluss nicht nur von der  $\pi$ -Delokalisierung abhängt sondern auch von induktiven Effekten, da Bor die Ladungen multisymmetrische verteilt. Die  $\text{NICS}_{zz}(1)$ - und  $\text{NICS}_{zz}(0)$ -Werte bestätigen diese Annahmen.

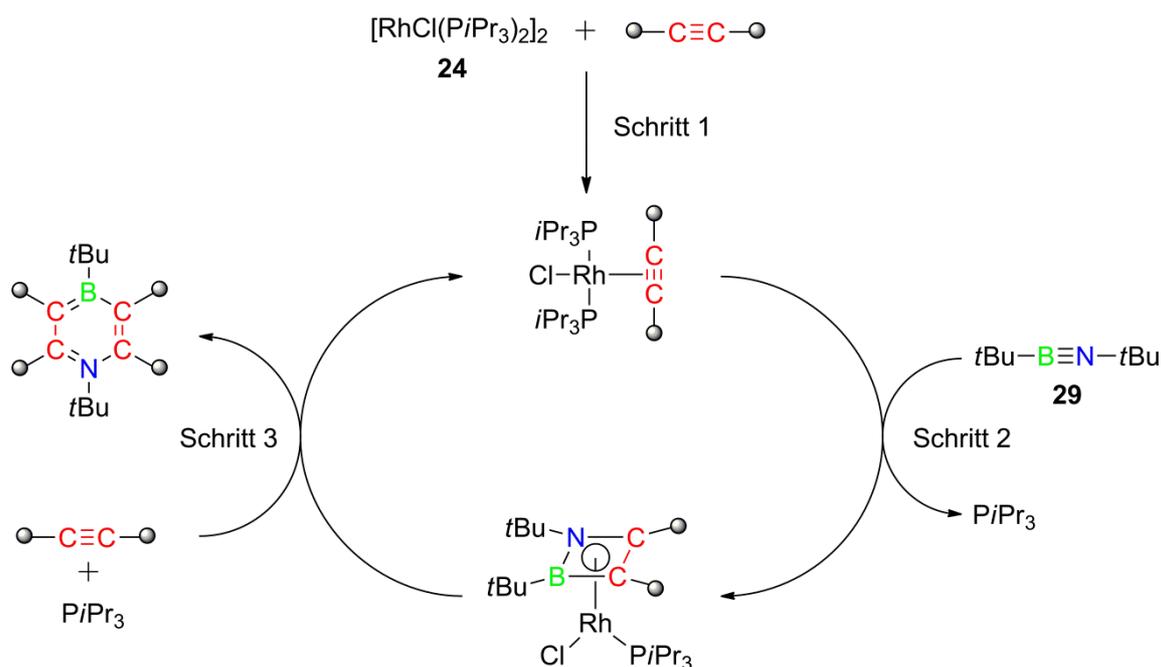
## 1,4-Azaborinine

Durch eine Metall-vermittelte, nominell katalytische Tandem-[2+2]/[2+4]-cycloaddition von einem Äquivalent Di-*tert*-butyliminoboran (**29**) mit zwei Äquivalenten Acetylen gelang erstmals die Darstellung eines nicht-benzannelierten 1,4-Azaborinins (**30**) (Schema 89).



**Schema 89:** Darstellung und Reaktivität von **30**.

Eine solche Reaktionssequenz ist bisher unbekannt, ebenso wie die dabei ablaufende Spaltung der  $\text{B}\equiv\text{N}$ -Bindung. Das 1,4-Azaborinin **30** erweist sich als äußerst stabil. Sowohl die experimentellen als auch die berechneten Parameter charakterisieren es als Aromaten. Zudem reagiert **30**, wie für BN-Sechsring-Heterocyclen typisch mit  $[\text{Cr}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$  (**2**) unter Bildung des Halbsandwich-Komplexes **34** (Schema 89).



**Schema 90:** Postulierter Mechanismus für die Metall-vermittelte Darstellung von 1,4-Azaborininen.

Zusammenfassend läßt sich für die Bildung von **30** folgender Mechanismus (Schema 90) postulieren:

Schritt 1: Bildung des Alkin-Komplexes.

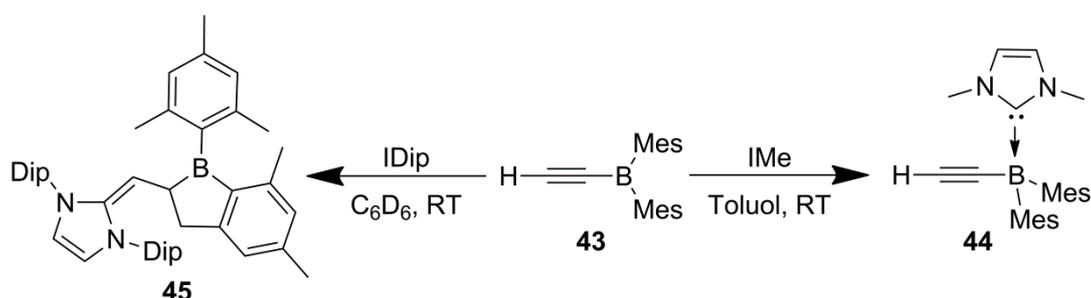
Schritt 2: Bildung des Azaboret-Komplexes aus dem Alkin-Komplex und Iminoboran (**29**) unter Freisetzung eines Phosphan-Liganden.

Schritt 3: Bildung des 1,4-Azaborinins aus dem Azaboret-Komplex und Acetylen unter Rückbildung des Alkin-Komplexes.

Der intermediäre Azaboret-Komplex kann isoliert werden. Die strukturelle Charakterisierung gelingt durch Verwenden von Tolan anstelle von Acetylen. So kann gezeigt werden, dass sich nicht nur das antiaromatische Cyclobutadien in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls stabilisieren lässt, sondern auch das isoelektronische Azaboret **41**. Dieser Nachweis wurde hier erstmalig erbracht.

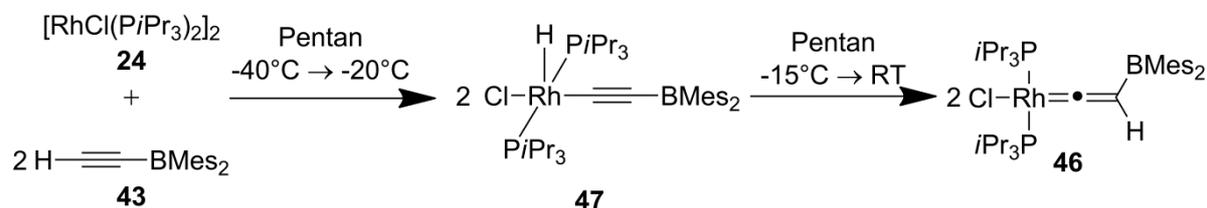
## Borhaltige Komplexe des Rhodiums

Durch Salz-Metathese wird Di(mesityl)borylacetylen (**43**) dargestellt, das mit NHCs in Abhängigkeit von deren Größe unterschiedlich reagiert (Schema 91).



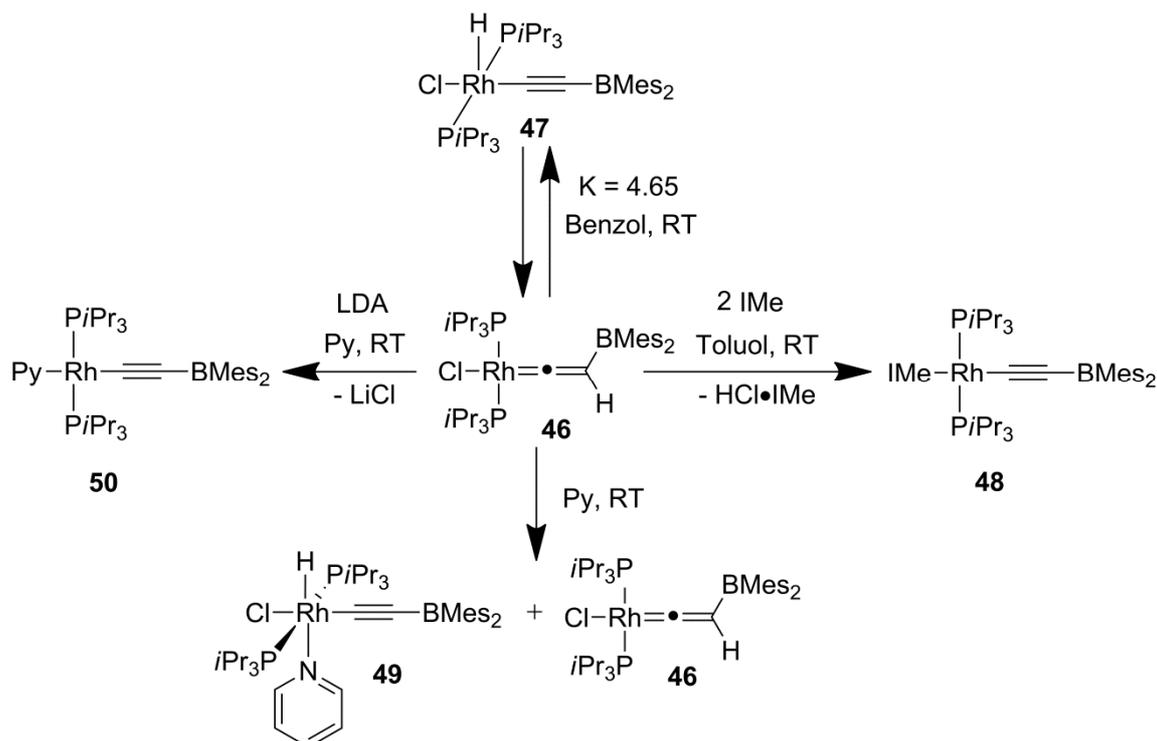
**Schema 91:** Reaktivität von **43** in Abhängigkeit von der NHC-Größe.

Mit dem kleinen IMe wird das Bor-Atom zum Addukt **44** quarternisiert. Das große IDip reagiert hingegen vermutlich in einer Michael-Typ-artigen Reaktion mit dem terminalen acetylenischen Kohlenstoff-Atom. Die Carben-artige Zwischenstufe wird anschließend durch intramolekulare C–H-Insertion zum Boraindan **45** cyclisiert. Boraindane werden für gewöhnlich durch Pyrolyse von Alkyl- und Arylboranen dargestellt.



**Schema 92:** Darstellung von **46**. Charakterisierung des Intermediats **47**.

Bei Umsetzung des Komplexes  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) mit Di(mesityl)borylacetylen (**43**) zum Vinyliden-Komplex **46** wird keine *side-on* Koordination von **43** beobachtet, sondern der Hydridoacetylid-Komplex **47**. Verbindung **47** ist das Produkt der oxidativen Addition von **43** an **24**. Eine Erklärung hierfür geben quantenchemische Rechnungen, die für **47** eine niedrigere relative Energie als für den *side-on* Komplex vorhersagen. Komplex **47** kann bei niedriger Temperatur isoliert und charakterisiert werden. Das in Lösung beobachtete Gleichgewicht ( $K = 4.65$ ) (Schema 93) zwischen **46** und **47** wird durch den geringen Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren verursacht.



**Schema 93:** Reaktivität von **46**.

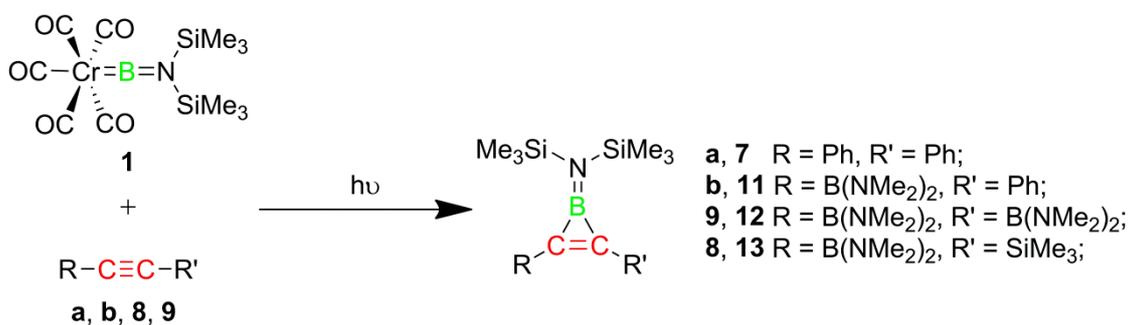
Die Umsetzung von **46** mit zwei Äquivalenten IMe ergibt den Alkynyl-Komplex **48** (Schema 93). Bei dieser Reaktion kann auch mit einem Überschuss IMe keine Quarternisierung des Bor-Atoms beobachtet werden. Quantenchemischen Rechnungen zufolge reagiert bei dieser Umsetzung ein Äquivalent IMe als Base, während ein zweites an das ungesättigte Rhodium-Zentrum koordiniert. Der Alkynyl-Komplex **48** ist außergewöhnlich stabil. So reagiert **48** nicht mit Wasser oder Dichlormethan. Zudem ist **48** bathochrom und lässt sich reversibel sowohl reduzieren als auch oxidieren. Aus quantenchemischen Rechnungen ergibt sich die Zuordnung des HOMO→LUMO-Übergangs zur Absorptionsbande mit der größten Wellenlänge. Dieser Übergang ist ein MLCT-Übergang vom Rhodium-Zentrum auf die Boryl-Gruppe. Die berechneten Fukui-Funktionen legen nahe, dass bei der Oxidation ein Rh(II)-Zentrum und bei der Reduktion ein Bor-zentriertes Radikal gebildet wird.

Wird **46** in Pyridin gelöst, ergibt dies eine Mischung aus **46** und dem oktaedrischen Komplex **49** (Schema 93). Da keine vollständige Umsetzung beobachtet wird, ist Pyridin labil an das Metall-Zentrum gebunden. Die Umsetzung von **46** in Pyridin mit LDA ergibt den äußerst reaktiven Pyridin-Komplex **50**.

## Summary

### Borirenes

Photochemical borylene transfer from  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) to **a**, **b**, **9** and **8** yields the respective borirenes **7**, **11**, **12** and **13** (Scheme 1).

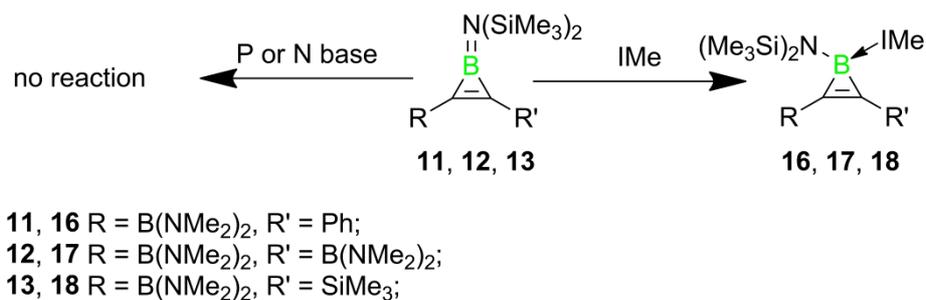


**Scheme 1:** Synthesis of aminoborirenes **7**, **11**, **12** and **13** by photochemical borylene transfer.

The reaction of **1** or  $[(OC)_5Mo=BN(SiMe_3)_2]$  with various phosphanyl-functionalised alkynes such as di(phenyl)phosphanylacetylene under thermal or photochemical conditions in different solvents yields no consistent results. Photochemical reaction of **1** with bis(dicyclohexyl)phosphanylacetylene (**10**) for example yields a binuclear complex, in which the two chromoborylene fragments are in *trans*-position to the bridging bis(dicyclohexyl)phosphanyl-acetylene-ligand.

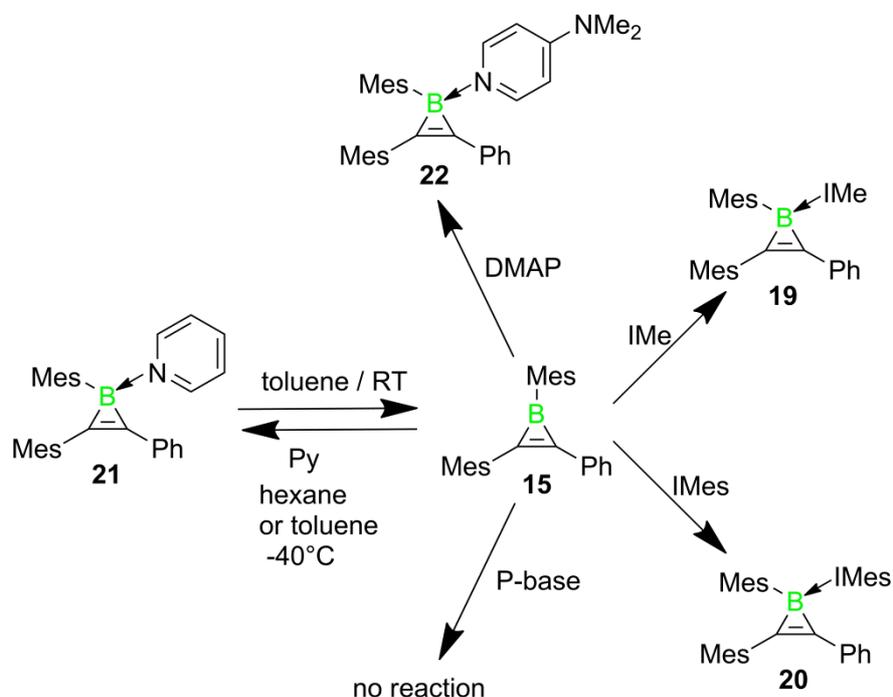
Photochemical rearrangement of 1-phenyl-2-dimesitylborylacetylene yields 1,3-dimesityl-2-phenylborirene **15**, as described by Eisch *et al.*.

## Summary



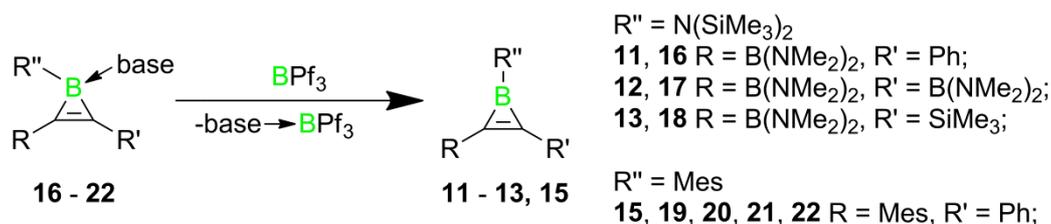
**Scheme 2:** Reaction of the aminoborirenes **11**, **12** and **13** with Lewisbases.

The aminoborirenes **11**, **12** and **13** react with the N-heterocyclic-carbene IMe with formation of the Lewis base adducts **16**, **17** and **18** (Scheme 2). No reaction of **11**, **12** or **13** was observed towards phosphanes or pyridine bases.



**Scheme 3:** Reaction of **15** with Lewisbases leading to adduct formation.

In contrast, the triarylborene **15** reacts with the N-heterocyclic carbenes IMe and IMes as well as with the nitrogen bases Py and DMAP with formation of the adducts **19**, **20**, **21** and **22** (Scheme 3). As with the aminoborirenes no reaction with phosphanes was observed.

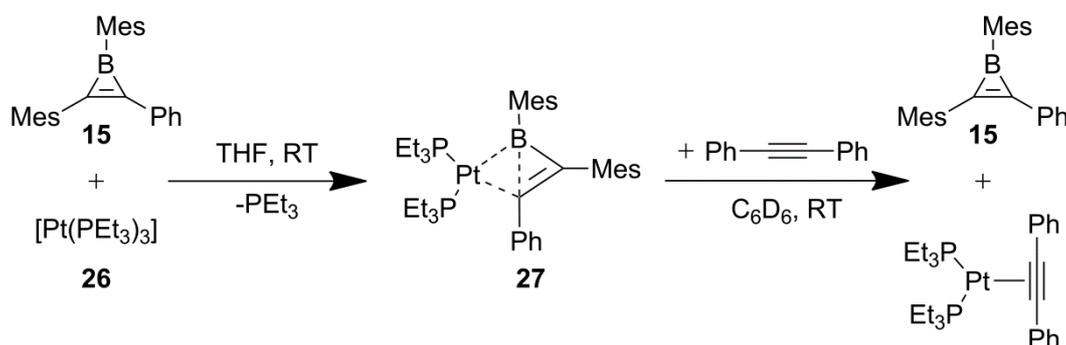


**Scheme 4:** Dequarternisation of borirene adducts with BPF<sub>3</sub>.

The reaction of the adducts **16-22** with BPF<sub>3</sub> yields the corresponding base-BPF<sub>3</sub>-adduct and the free borirenes **11, 12, 13** and **15** (Scheme 4). Thus, borirenes are weaker Lewis acids than BPF<sub>3</sub>.

Hydration of **15** yields an opening of the borirene-ring with formation of (*Z*)-hydroxy(mesityl)(1-mesityl-2-phenylvinyl)borane (**23**).

Attempts to coordinate the triarylborirene **15** to various transitionmetal fragments resulted either in decomposition of **15** or in no reaction.



**Scheme 5:** Synthesis and reactivity of the B–C  $\sigma$ -complex **27**.

Reaction of **15** with *in-situ* generated [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**26**) yields the B–C- $\sigma$ -complex **27**, which reacts with diphenylacetylene with reformation of the precursor **15** and [Pt- $\eta^2$ -(Ph–C $\equiv$ C–Ph)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Scheme 5). The B–C  $\sigma$ -complex **27** has an extraordinary B–C bond length of 1.858(6) Å and an oxidation state of 0, as the <sup>1</sup>J<sub>Pt–P</sub> coupling constants and electrochemical measurements show. The classification of **27** as a B–C  $\sigma$ -complex is supported by quantum chemical calculations.

The structural findings for **7, 11** and **12** have been interpreted as indicative of extensive delocalization of the two  $\pi$ -electrons over a three-centered bonding molecular orbital

## Summary

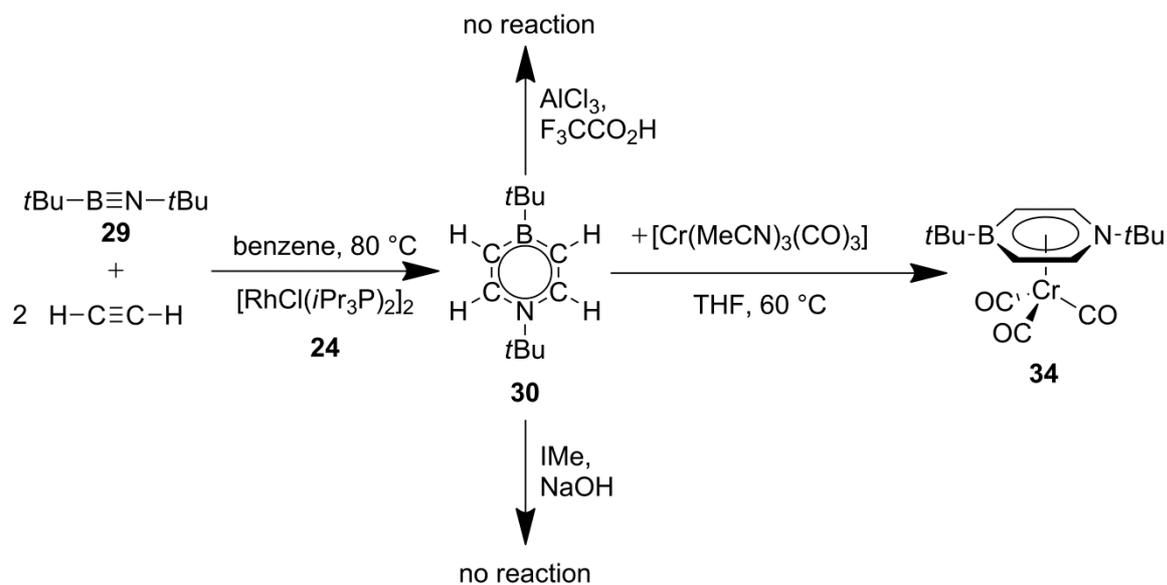
---

comprised of the  $p_z$  atomic orbitals of boron and carbon. Assignment of the bond length and angles, the chemical shifts of the ring carbon atoms and the borirene ring breathing mode of **7**, **11** and **12** to the number of boryl groups attached to the borirenering show a linear correlation. The more boryl groups are attached to the ring, the longer are the C1–C2 and B1–N1 bonds, i.e. the doublebond character gets weaker whereas the B1–C1/C2 bond lengths get shorter, i.e. the doublebond character gets stronger. However, the delocalization over the borire ring increases with the number of boryl groups. As the boryl groups are quasi-orthogonal to the BCC ring no  $\pi$ -conjugation between those and the BCC ring can be postulated.

Quantum chemical calculations describe the increase of delocalisation in the borirene ring, that accompanies the borylation to the stronger  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow p_z(\text{B}_{\text{ring}})$ -interaction. This interaction is caused by the suppressed  $\pi(\text{C}=\text{C})\rightarrow p_z(\text{B}_{\text{boryl}})$  interaction. Analysis of  $E_{\text{orb}}$  and  $E_{\text{elstat}}$  of the borirenes **7**, **11**, **12** and **15** as well as of the adducts **16-19** and **22** shows, that charge flux in borirens does not only depend on  $\pi$ -delocalisation but also on inductive effects, due to boron's capacity to act as a multisymmetry charge flux bridge. This is supported by the calculated  $\text{NICS}_{zz}(1)$  and  $\text{NICS}_{zz}(0)$  values.

## Azaborinines

A metal-mediated formally catalytic tandem-[2+2]/[2+4]-cycloaddition of one equivalent of di-*tert*-butyliminoborane (**29**) with two equivalents acetylene makes the non-benzannulated 1,4-azaborinine (**30**) (Scheme 6) accessible.

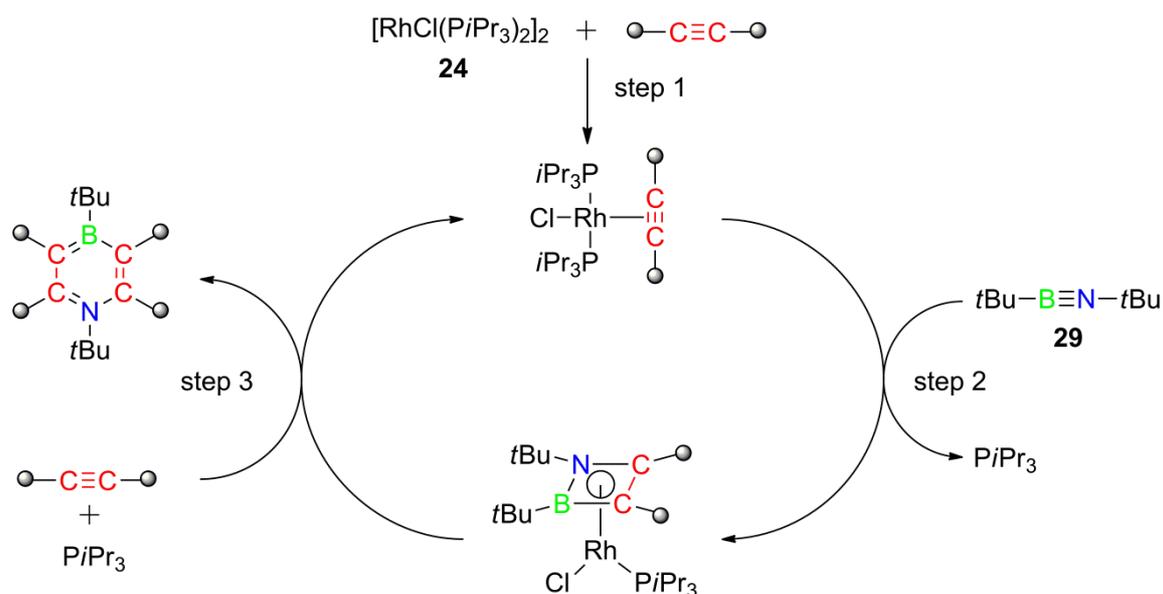


**Scheme 6:** Synthesis and reactivity of the 1,4-azaborinine **30**.

Such a reaction sequence, including the  $\text{B}\equiv\text{N}$  bond rupture, has not been reported to date. The 1,4-azaborinine (**30**) shows remarkable stability, and the experimental and computational data characterize it as an aromatic compound. Furthermore **30** reacts with  $[\text{Cr}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$  (**2**) in a manner typical of BN-heterocycles yielding the half sandwich complex **34** (Scheme 6).

## Summary

---



**Scheme 7:** Postulated mechanism of the metal-mediated synthesis of 1,4-azaborinins.

Based on the net results, the following mechanism (Scheme 7) for the formation of **30** is postulated:

step 1: formation of the alkyne-complex.

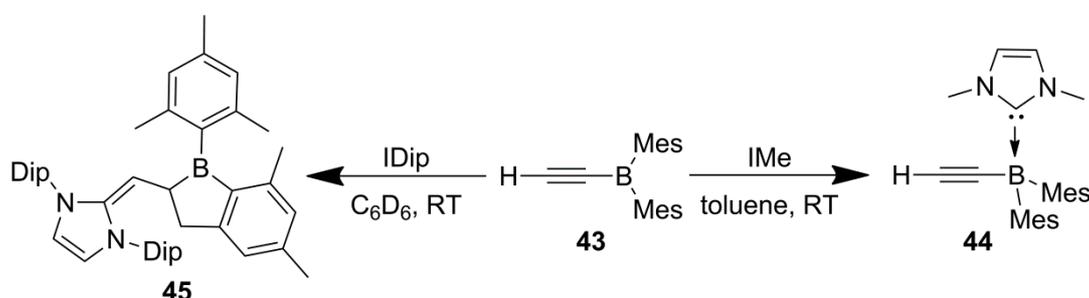
step 2: formation of an azaborete complex from the alkyne complex and the iminoborane (**29**) with liberation of one phosphine-ligand.

step 3: formation of the 1,4-azaborinine from the azaborete complex and acetylene with reconstitution of the alkyne complex.

The possible intermediate azaborete complex was isolated. The structural characterisation was successful by the use of diphenylacetylene instead of acetylene. Trapping of this reaction intermediate reveals that not only the antiaromatic cyclobutadiene can be effectively stabilized in the coordination sphere of a transition metal, but also the isoelectronic 1,2-azaborete **41**, which is trapped here for the first time.

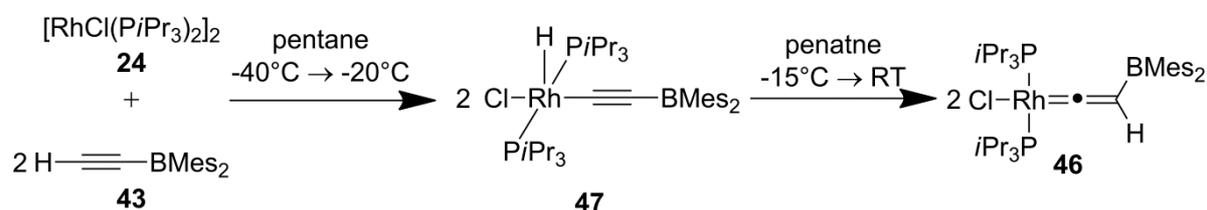
## Boron-containing Complexes of Rhodium

Salt metathesis makes di(mesityl)borylacetylene (**43**) accessible. Compound **43** reacts with NHCs depending on their steric bulk (Scheme 8).



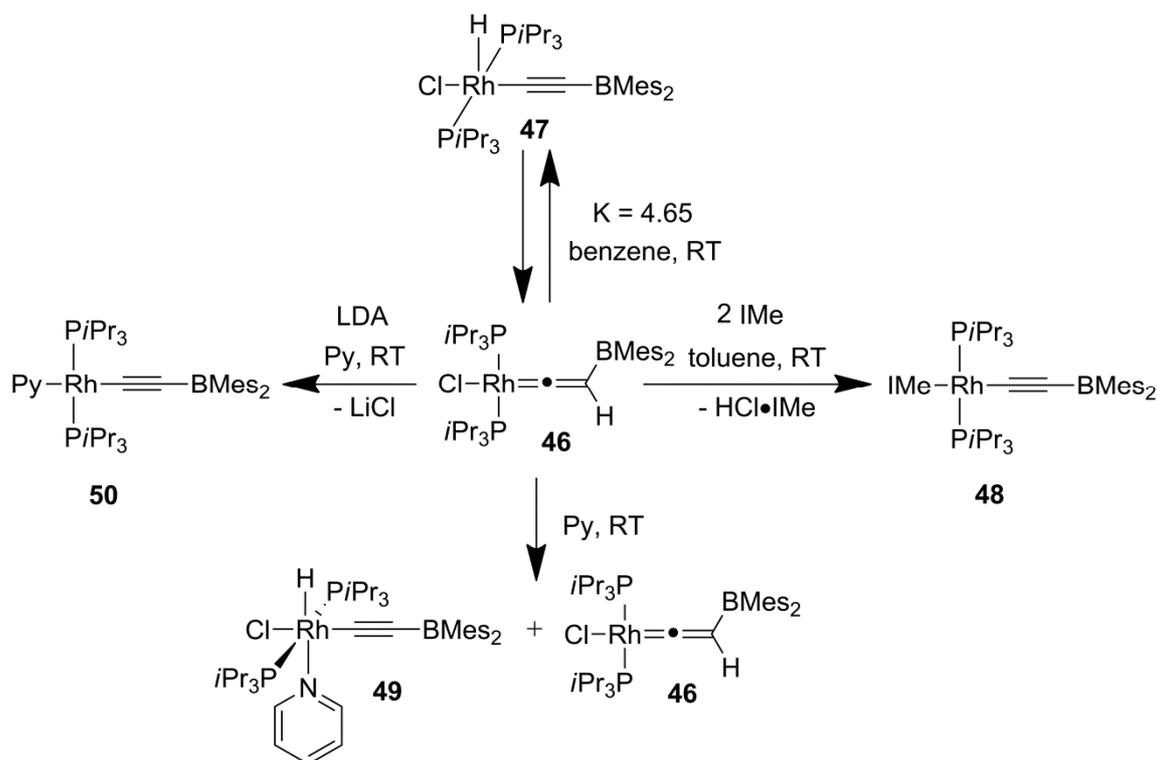
**Scheme 8:** Reactivity of **43** with NHCs of varying size.

Employment of the small NHC IMe yields the adduct **44**. The sterically demanding IDip seems to react in a Michael-type reaction with the terminal acetylenic carbon atom leading to a carbene like intermediate, which inserts intramolecularly into a C–H bond, forming finally the boraindane **45**. Boraindanes are commonly made by pyrolysis of aryl- or alkylboranes.



**Scheme 9:** Synthesis of **46**. Characterisation of the intermediate **47**.

During the reaction of the complex  $[RhCl(PiPr_3)_2]_2$  (**24**) with di(mesityl)borylacetylene (**43**), leading to the vinylidene complex **46**, no *side-on* coordination of **43** can be observed (Scheme 9). Instead, the hydrido acetylide complex **47**, which is the product of the oxidative addition, is detected. Quantum chemical calculations predict a lower relative energy for **47** than for the *side-on* complex. Complex **47** is isolable and can be characterised at low temperatures. The observed equilibrium with  $K = 4.65$  (Scheme 10) between **46** and **47** is caused by the low energetic difference between the two isomers.



**Scheme 10:** Reactivity of **46**.

Reaction of **46** with two equivalents of IMe yields the acetylide complex **48** (Scheme 10). Even if an excess of IMe is used no quarternisation of the boron atom is observed. According to quantum chemical calculation one equivalent of IMe reacts as a base and the second one coordinates to the rhodium center. Complex **48** is extraordinarily stable. Complex **48** does not react with water or dichloromethane. Complex **48** shows a bathochromic effect and can be reversibly reduced and oxidised. Quantum chemical calculations assign the most red-shifted absorption band to the HOMO→LUMO transition, which resembles a MLCT transition from the rhodium center to the boryl group. The calculated Fukui functions suggest that oxidation leads to the formation of a Rh(II) center and reduction to a boron-centred radical.

Dissolution of **46** in Py yields a mixture of **46** and the octahedral complex **49** (Scheme 10). As no complete conversion is observed, Py is weakly coordinated to the metal-center. Reaction of **46** in Py with LDA yields the reactive pyridine complex **50**.

## 6 Experimententeil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden die Reaktionen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden die gängigen Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt sowie absolutierte und entgaste Lösungsmittel verwendet. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert (Die Lösungsmittel wurden refluxiert über: Pentan, Hexan, Toluol, Benzol: Natrium/Kalium Legierung; THF: Kalium; Diethylether: Natrium; Aceton: Phosphorpentoxid) und über Molekularsieb (4 Å; Aceton: 3 Å) gelagert. Deuterte Lösungsmittel wurden durch Lagern über Molekularsieb (4 Å) getrocknet (Benzol wurde zusätzlich über  $\text{LiAlH}_4$  refluxiert) und durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Photolyseexperimente wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe der Firma Oriol mit IR-Filter durchgeführt. Das Strahlungsspektrum betrug 210-600 nm.

#### 6.1.2 Analytik

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker durchgeführt: Avance 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 64.29 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81.01 MHz), Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 128.38 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.98 MHz) und AV 500 ( $^1\text{H}$ : 500.13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 160.46 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz;  $^{31}\text{P}$ : 202.45 MHz,  $^{195}\text{Pt}$ : 107.0 MHz). Die Standardmesstemperatur betrug 296 K. Die  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$  und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren wurden soweit nicht anders vermerkt unter  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal ( $^1\text{H}$ ) oder das Lösungsmittel selbst ( $^{13}\text{C}$ ) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und

## Experimentaltteil

---

bezieht sich auf TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) und 1.2 M  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{195}\text{Pt}$ ) als externen Standard.

Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario MICRO cube instrument (Elementar Analysensysteme GmbH) oder einem CHNS-932 (Leco) durchgeführt.

DTA-Daten wurden mit einem Mettler Toledo Differential scanning Calorimeter 423 aufgenommen.

UV-Vis-Spektren wurden an einem JASCO-V660 UV-Vis-Spektrometer in Quarzglas-Küvetten (10 mm) aufgenommen.

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR-Gerät oder einem JASCO FT/IR-6200typeA-Gerät standardmäßig als Festkörper aufgenommen. Bei der Zuordnung der gemessenen Werte zu bestimmten Molekülbewegungen, wurden die für die Gasphase berechneten Werte herangezogen. Ein  $50\text{ cm}^{-1}$  höherer Gasphasenwert ist charakteristisch. Die Rechnungen wurden von Dr. Alfredo Vargas auf B3LYP / 6-311G\*-Niveau durchgeführt.

Cyclovoltametrische Messungen wurden mit einem EG & G Potentiostat (PAR-model 263A) und einer Zelle für empfindliche Verbindungen durchgeführt. Die Messapparatur bestand aus einer frisch polierten Platinscheibe als Messelektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode, einem Silberdraht als Referenzelektrode und  $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  (0.1 M) in THF als Elektrolyt. Die Redoxpotentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocinium-Paar kalibriert, welches ein Potential von  $E^0_{1/2} = 0.352\text{ V vs. Ag/AgCl}$  besitzt.

### 6.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden gemäß Literaturvorschriften dargestellt: Ethynylmagnesiumbromid, Ethynyl-di(magnesiumbromid), Lithiumcarbid, 1-Dimesitylboryl-2-phenylacetylen<sup>[116]</sup>, Di-*tert*-butyliminoboran<sup>[187]</sup>, Dicyclohexylchlorphosphan<sup>[262]</sup>, Dimesitylfluorboran<sup>[116]</sup>,  $\text{IMe}$ <sup>[263]</sup>,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[40]</sup>,  $[(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2]$ <sup>[40]</sup>,  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ <sup>[221]</sup>,  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCMe})_3(\text{OC})_3]$ ,  $[\text{RhCl}-\eta^2-(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[221]</sup>,  $[\text{RhCl}-\eta^2-(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[221]</sup>.

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben oder vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt: Trimethylsilylacetylen, Tolan, *n*-BuLi, Bis(dimethylamino)chlorboran, 4-(Dimethylamino)-pyridin, Lithiumdiisopropylamid, IMes, IDip, Trispentafluorphenylboran.

## 6.2 Darstellung und Charakterisierung

### 6.2.1 1-Trimethylsilyl-2-bis(dimethylamino)boryl-acetylen (**8**)

In einem Schlenkrohr wurde Trimethylsilylacetylen (1.37 g, 14.0 mmol) in Hexan (40.0 ml) gelöst. Nach Zugabe von *n*-BuLi (7.25 ml, 14.0 mmol,  $c = 2.00 \text{ mol/l}$ ) bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung bei RT 12 h gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde bei RT in Hexan (10.0 ml) gelöstes  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (1.88 g, 14.0 mmol) getropft. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 12 h bei RT gerührt. Der farblose Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im HV entfernt. Verbindung **8** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (1.95 mg, 9.94 mmol, 68%).

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 2.67$  (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 0.16 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 113.12$  (s, SiC), 110.4 (bs, BC), 40.90 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 0.26 (s,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 22.9$  (s).

## 6.2.2 Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen (9)

Zu einer Lösung von  $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$  in THF (50.0 ml, 15.0 mmol,  $c = 0.30 \text{ mol/L}$ ) wurde in einem Schlenkrohr  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  (4.03 g, 30.0 mmol) bei RT getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **9** als farbloser Feststoff (3.32 mg, 14.96 mmol, 99%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Pentanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  über 1 Woche erhalten.

Schmelzpunkt:  $56.0^\circ\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $>320^\circ\text{C}$ ;

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 1.49$  (s,  $\text{NCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 109.4$  (s, BC), 38.97 (s,  $\text{NCH}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 23.6$  (s);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4$  [%]:

berechnet: C 54.12, H 10.9, N 25.41;

gefunden: C 54.34, H 10.9, N 24.47.

# Experimentalteil

---

## 6.2.3 Bis(dicyclohexylphosphanyl)-acetylen (10)

Zu einer Suspension von Lithiumcarbid (600 mg, 15.0 mmol) in THF (50.0 ml) wurde  $\text{Cy}_2\text{PCl}$  (7.37 g, 30.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7 d zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung schwarz verfärbte. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 20.0 ml) extrahiert und über Celite filtriert. Verbindung **10** wurde nach Umkristallisation aus siedendem Hexan (20.0 ml) als farbloser Feststoff (2.51 g, 5.99 mmol, 40 %) isoliert.

Schmelzpunkt: 97.2 °C; Zersetzungspunkt: >320 °C;

$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta$  = 1.92-1.89 (m, 4H, CyH), 1.80-1.67 (m, 20H, CyH), 1.37-1.25 (m, 20H, CyH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta$  = 104.02 (m, |N = 33.37 Hz|,  $\equiv\text{CP}$ ), 32.23 (m, |N = 6.69 Hz|,  $\text{C}_{\text{cyH}}$ ), 29.15 (m, |N = 44.50 Hz|,  $\text{C}_{\text{cyH}}$ ), 28.48 (m, |N = 4.46 Hz|,  $\text{C}_{\text{cyH}}$ ), 26.31-25.52 (m,  $\text{C}_{\text{cyH}}$ );

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -19.7 (s);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{P}_2$  [%]:

berechnet: C 74.61, H 10.60;

gefunden: C 74.51, H 9.97.

### 6.2.4 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-diphenyl-boriren (7)

In einem Schlenkrohr aus Quarzglas wurden  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) (270 mg, 0.74 mmol) und Tolan (132 mg, 0.74 mmol) in Hexan (10.0 ml) gelöst. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 12 h bestrahlt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der rote Rückstand fraktionierend im HV in einem Kugelrohrföfen destilliert. Die Erste Fraktion (60 °C,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar) ergab  $[Cr(CO)_6]$  und  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**). Die Zweite Fraktion (160 °C,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar) ergab **7** als rötlichen Feststoff (241 mg, 0.68 mmol, 93 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Pentanlösung bei -30 °C über 1 Woche erhalten.

Schmelzpunkt: 61.5 °C; Zersetzungspunkt: >280 °C;

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 7.54-7.52 (m, 4H,  $C_{Ph}H$ ), 7.41-7.38 (m, 4H,  $C_{Ph}H$ ), 7.34-7.32 (m, 2H,  $C_{Ph}H$ ), 0.31 (s, 18H,  $SiCH_3$ );

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 161.1 (bs,  $C_{BCCq}$ ), 134.12 (s,  $C_{Phq}$ ), 128.65 (s,  $C_{PhH}$ ), 128.53 (s,  $C_{PhH}$ ), 128.07 (s,  $C_{PhH}$ ), 3.26 (s,  $SiCH_3$ );

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 24.1 (s);

IR (Feststoff): 1685  $cm^{-1}$  (BCC-Ringatmung – berechnet: 1732  $cm^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $C_{20}H_{28}BNSi_2$  [%]:

berechnet: C 68.75, H 8.08, N 4.01;

gefunden: C 68.83, H 8.06, N 3.91.

## Experimentalteil

---

### 6.2.5 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenylboriren (11)

In einem Schlenkrohr aus Quarzglas wurden  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) (613 mg, 1.69 mmol) und 1-Phenyl-2-bis(dimethylamino)boryl-acetylen (330 mg, 1.65 mmol) in Hexan (20.0 ml) gelöst. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 12 h bestrahlt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der gelbliche Rückstand fraktionierend im HV in einem Kugelrohrföfen destilliert. Die erste Fraktion (90 °C,  $1.8 \cdot 10^{-2}$  bar) ergab  $[Cr(CO)_6]$  und  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**). Die zweite Fraktion (160 °C,  $1.8 \cdot 10^{-2}$  bar) ergab **11** als gelbliches Öl (525 mg, 1.41 mmol, 86%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Pentanlösung im Gefrierschrank (-35 °C) einer Glovebox erhalten.

Schmelzpunkt: 41.1 °C; Zersetzungspunkt: >200 °C;

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 7.61-7.59 (m, 2H,  $C_{Ph}H$ ), 7.41-7.38 (m, 2H,  $C_{Ph}H$ ), 7.32-7.29 (m, 1H,  $C_{Ph}H$ ), 2.59 (s, 12H,  $NCH_3$ ), 0.26 (s, 18H,  $SiCH_3$ );

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 176.0 (bs,  $C_{BCCq}$ ), 166.0 (bs,  $C_{BCCq}$ ), 134.3 (s,  $C_{Phq}$ ), 129.65 (s,  $C_{PhH}$ ), 128.65 (s,  $C_{PhH}$ ), 128.48 (s,  $C_{PhH}$ ), 40.49 (s,  $NCH_3$ ), 3.15 (s,  $SiCH_3$ );

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta$  = 31.3 (s), 27.9 (s);

IR (Feststoff): 1663  $cm^{-1}$  (BCC-Ringatmung – berechnet: 1711  $cm^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{max}$  = 248.5 nm ( $\epsilon$  = 18164  $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $C_{18}H_{35}B_2N_3Si_2$  [%]:

berechnet: C 58.23, H 9.5, N 11.32;

gefunden: C 57.91, H 8.8, N 10.61.

### 6.2.6 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis(bis(dimethylamino)boryl)-boriren (12)

In einem Schlenkrohr aus Quarzglas wurden  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) (510 mg, 1.41 mmol) und **9** (285 mg, 1.28 mmol) in Hexan (20 ml) gelöst. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 12 h bestrahlt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der gelbliche Rückstand fraktionierend im HV in einem Kugelrohrföfen destilliert. Die erste Fraktion (60 °C,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar) ergab  $[Cr(CO)_6]$  und  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**). Die zweite Fraktion (160 °C,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar) ergab **12** als schwach gelbes Öl (282 mg, 0.72 mmol, 65 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Pentan-Lösung im Gefrierschrank (-30 °C) über eine Woche erhalten.

Schmelzpunkt: 71.1 °C; Zersetzungspunkt: >320 °C;

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 2.61 (s, 24H,  $NCH_3$ ), 0.40 (s, 18H,  $SiCH_3$ );

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 186.5 (bs,  $C_{BCCq}$ ), 40.6 (s,  $NCH_3$ ), 3.24 (s,  $SiCH_3$ );

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 31.7 (s);

IR (Feststoff): 1641  $cm^{-1}$  (BCC-Ringatmung – berechnet: 1696  $cm^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $C_{16}H_{42}B_3N_5Si_2$  [%]:

berechnet: C 48.88, H 10.77, N 17.81;

gefunden: C 48.7, H 10.5, N 17.74.

## Experimententeil

---

### 6.2.7 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilylboriren (**13**)

In einem Schlenkrohr aus Quarzglas wurden  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**) (500 mg, 1.38 mmol) und **8** (405 mg, 2.06 mmol) in Hexan (20 ml) gelöst. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 12 h bestrahlt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der gelbliche Rückstand fraktionierend im HV in einem Kugelrohrföfen destilliert. Die erste Fraktion (60 °C,  $2.4 \cdot 10^{-2}$  bar) ergab  $[Cr(CO)_6]$  und  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$  (**1**). Die zweite Fraktion (120 °C,  $2.4 \cdot 10^{-2}$  bar) ergab **13** als schwach gelbes Öl (283 mg, 0.77 mmol, 56%).

$^1H$ -NMR (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta = 2.52$  (s, 12H,  $NCH_3$ ), 0.19 (s, 18H,  $SiCH_3$ ), 0.12 (s, 9H,  $SiCH_3$ );

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.7 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta = 182.3$  (bs,  $C_{BCCq}$ ), 40.56 (s,  $NCH_3$ ), 3.02 (s,  $SiCH_3$ ), 1.26 (s,  $SiCH_3$ );

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160.4 MHz,  $CDCl_3$ , 296 K):  $\delta = 31.9$  (s);

IR (Feststoff):  $1617\text{ cm}^{-1}$  (BCC-Ringatmung – berechnet:  $1671\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse berechnet. [%] für  $C_{15}H_{39}B_2N_3Si_3$ :

berechnet: C 49.04, H 10.7, N 11.44;

gefunden: C 48.4, H 10.7, N 10.77.

### 6.2.8 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (15)

Die Verbindung (**15**) wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Eisch<sup>[115-116]</sup> dargestellt. In einem Schlenkrohr aus Quarzglas wurde 1-Dimesitylboryl-2-phenylacetylen (1.00 g, 2.85 mmol) in Hexan (20.0 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bestrahlt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 d bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nachdem die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt worden war, wurde **15** als weißer Feststoff (0.890 g, 2.54 mmol, 89%) isoliert. Zur weiteren Reinigung kann **15** im Kugelrohrföfen ( $160^{\circ}\text{C}$ ,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  bar) destilliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Hexan-Lösung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  über drei Wochen erhalten.

Schmelzpunkt:  $98.9^{\circ}\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $>320^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 7.68\text{-}7.72$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.40-7.44 (m, 3H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 6.97 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 6.94 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 2.54 (s, 6H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.34 (s, 3H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.09 (s, 6H,  $o\text{-CH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 171.10$  (s, Cq), 167.49 (s, Cq), 145.35 (s, Cq), 140.75 (s, Cq), 136.31 (s, Cq), 133.61 (s, Cq), 133.34 (s, Cq), 132.39 (s, Cq), 131.07 (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 130.12 (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 128.86 (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ), 128.52 (s, Cq), 128.10 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 127.71 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 23.55 (s,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 21.6 (s,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 21.28 (s,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.6 (s,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 32.8$  (s);

IR (Hexan):  $1680\text{ cm}^{-1}$  (BCC-Ringatmung – berechnet:  $1759\text{ cm}^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 208\text{ nm}$  ( $\epsilon = 65297\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{B}$  [%]:

berechnet: C 89.15, H 7.77;

gefunden: C 88.76, H 7.77.

## Experimentalteil

---

### 6.2.9 IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren (16)

Verbindung **11** (283 mg, 0.760 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (2.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (7.46 ml, 0.760 mmol,  $c = 10.0$  mg/ml) mit einer Spritze zugetropft. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **16** als farbloser Feststoff (258 mg, 0.550 mmol, 72%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Toluol/Pentan Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über 40 d erhalten.

Schmelzpunkt:  $134.9^{\circ}\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $\sim 136.7^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.75\text{-}7.73$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $7.37\text{-}7.34$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $7.11\text{-}7.08$  (m, 1H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $5.52$  (s, 2H,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}$ ),  $3.27$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ),  $2.66$  (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ),  $0.35$  (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 141.79$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{q}$ ),  $128.79$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $128.63$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $125.83$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $119.68$  (s,  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{H}$ ),  $41.19$  (s,  $\text{NCH}_3$ ),  $36.75$  (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ),  $5.07$  (s,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 33.9$  (s),  $-18.4$  (s);

IR (Feststoff):  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1705\text{ cm}^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 250\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13425\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{N}_5\text{Si}_2$  [%]:

berechnet: C 59.1, H 9.27, N 14.98;

gefunden: C 59.06, H 9.23, N 14.68.

**6.2.10 IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2,3-bis{bis(dimethylamino)-boryl}-boriren (17)**

Verbindung **9** (100 mg, 0.250 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (2.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (2.45 ml, 0.250 mmol,  $c = 10.0 \text{ mg/ml}$ ) mit einer Spritze zugetropft. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 10 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV entfernt wurde **17** als farbloser Feststoff (71.0 mg, 0.180 mmol, 72%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzollösung in einer Glovebox erhalten.

Schmelzpunkt: 119.1 °C; Zersetzungspunkt: ~168.6 °C;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 5.65$  (s, 2H,  $\text{NC}_{\text{NHC}H}$ ), 3.38 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.75 (bs, 24H,  $\text{NCH}_3$ ), 0.35 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 172.1$  (q,  $^1J_{\text{B-C}} \sim 71 \text{ Hz}$ ,  $\text{BC}_{\text{NHC}q}$ ), 166.0 (bs,  $\text{C}_{\text{BCC}q}$ ), 119.29 (s,  $\text{C}_{\text{NHC}H}$ ), 41.06 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 35.7 (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}H_3}$ ), 5.01 (s,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 33.8$  (s), -20.0 (s);

IR (Feststoff):  $1615 \text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1661 \text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{B}_3\text{N}_5\text{Si}_2$  [%]:

berechnet: C 51.35, H 10.36, N 20.04;

gefunden: C 51.56, H 10.34, N 19.83.

## Experimentalteil

---

### 6.2.11 IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-bis{bis(dimethylamino)-boryl}-3-trimethylsilyl-boriren (**18**)

Verbindung **13** (387 mg, 1.05 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (2.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (10.3 ml, 1.05 mmol,  $c = 10.0$  mg/ml) mit einer Spritze zugetropft. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **18** als farbloser Feststoff (274 mg, 0.59 mmol, 56%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Benzol/Hexan Lösung über 6 d bei 5 °C erhalten.

Schmelzpunkt: 119.96 °C; Zersetzungspunkt: >158.99 °C;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 5.57$  (s, 2H,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 3.22 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.53 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 0.46 (s, 9H,  $\text{Si}_{\text{BCC}}\text{CH}_3$ ), 0.34 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 178.84$  (bs,  $\text{C}_{\text{BCCq}}$ ), 172.05 (q,  $^1\text{J}_{\text{B-C}} = 71$  Hz,  $\text{BC}_{\text{NHCq}}$ ), 165.94 (bs,  $\text{C}_{\text{BCCq}}$ ), 119.29 (s,  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 41.06 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 35.71 (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ), 5.01 (s,  $\text{SiCH}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 34.7$  (s),  $-20.1$  (s);

IR (Feststoff):  $1573\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1686\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{B}_2\text{N}_5\text{Si}_3$  [%]:

berechnet: C 51.83, H 10.22 N 15.11;

gefunden: C 51.87, H 10.14, N 14.86.

### 6.2.12 IMe-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (19)

Verbindung **15** (267 mg, 0.76 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (2.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (7.45 ml, 0.760 mmol,  $c = 10.0 \text{ mg/ml}$ ) mit einer Spritze zugetropft. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 10.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **19** als farbloser Feststoff (298 mg, 0.670 mmol, 88%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzollösung in einer Glovebox erhalten.

Schmelzpunkt: –; Zersetzungspunkt:  $\sim 200.5^\circ\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.61\text{--}7.60$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $7.23\text{--}7.20$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $7.06\text{--}7.03$  (m, 1H,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $6.98$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ),  $6.95$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ),  $5.47$  (s, 2H,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}$ ),  $2.95$  (s, 6H,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ),  $2.46$  (s, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ),  $2.34$  (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ),  $2.26$  (s, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ),  $2.06$  (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 141.92$  (s, Cq),  $141.57$  (s, Cq),  $138.86$  (s, Cq),  $134.80$  (s, Cq),  $133.79$  (s, Cq),  $133.38$  (s, Cq),  $129.34$  (s, Cq),  $128.57$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $129.10$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $128.66$  (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ),  $125.81$  (s,  $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ),  $119.59$  (s,  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{H}$ ),  $36.11$  (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ),  $24.15$  (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ),  $21.33$  (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ),  $21.19$  (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -23.3$  (s);

IR (Feststoff):  $1693 \text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1763 \text{ cm}^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 13011 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BN}_2$  [%]:

berechnet: C 82.33, H 7.69 N 6.48;

gefunden: C 82.93, H 7.87, N 6.50.

### 6.2.13 IMes-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (20)

Verbindung **15** (70.0 mg, 0.254 mmol) und IMes (110 mg, 0.283 mmol) wurden in einem Young-NMR-Rohr in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.500 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde über 2 d auf 60 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (3 x 2.00 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **20** als farbloser Feststoff (138 mg, 0.208 mmol, 82 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzol/THF Lösung in einer Glovebox erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 296 K): δ = 7.25-7.21 (m, 2H, C<sub>Ph</sub>H), 6.98-6.89 (m, 3H, C<sub>Ph</sub>H), 6.79 (s, 2H, C<sub>Mes</sub>H), 6.63 (s, 2H, C<sub>Mes</sub>H), 6.40 (s, 2H, C<sub>Mes</sub>H), 6.24 (s, 2H, C<sub>Mes</sub>H), 5.80 (s, 2H, NC<sub>NHC</sub>H), 2.95 (bs, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.85 (bs, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.08 (bs, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (bs, 6H, CH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = -20.0 (s).

### 6.2.14 Pyridin-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (21)

Verbindung **15** (100 mg, 0.280 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Hexan (5 ml) gelöst. Zugabe von Pyridin (0.100 ml, 1.30 mmol) führte zu einem sofortigen Ausfallen eines gelben Feststoffes. Die trübe Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Der Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt, mit Pentan (3 x 2.00 ml) gewaschen und im HV getrocknet. Verbindung **21** wurde als gelblicher Feststoff (46.0 mg, 0.110 mmol, 38.3%) isoliert.

Schmelzpunkt: 108.4 °C; Zersetzungspunkt: >320 °C;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = 8.49\text{-}8.48$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.86-7.83 (m, 1H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.59-7.57 (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 7.41-7.29 (m, 5H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.86 (m, 4H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 2.38 (bs, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 1.85 (bs, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta = 148.30$  (s, Cq), 146.03 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 144.15 (s, Cq), 138.69 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 137.40 (s, Cq), 135.05 (s, Cq), 133.31 (s, Cq), 130.0 (s, Cq), 129.22 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.55 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 127.66 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 127.40 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 126.96 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 124.92 (s,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 23.29 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 21.13 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.9 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.43 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\delta \approx 0$  (s);

IR (Feststoff): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{BN}$  [%]:

berechnet: C 86.71, H 7.51 N 2.52;

gefunden: C 85.5, H 7.55, N 2.93.

# Experimentalteil

---

## 6.2.15 DMAP-Addukt von 1,2-Mesityl-3-phenyl-boriren (22)

Verbindung **15** (100 mg, 0.280 mmol) und DMAP (35.0 mg, 0.280 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in Toluol (5.00 ml) gelöst. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nachdem die überstehende Lösung dekantiert worden war, wurde der gelbe Rückstand mit Pentan (3 x 2.00 ml) gewaschen. Nach Trocknung im HV wurde **22** als farbloser Feststoff (85.0 mg, 0.180 mmol, 65 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Toluol Lösung in einer Glovebox erhalten.

Schmelzpunkt:  $181.2^{\circ}\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $>320^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 8.04\text{-}8.02$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{DMAPH}}$ ),  $7.50\text{-}7.48$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $7.32\text{-}7.29$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $7.20\text{-}7.17$  (m, 1H,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $6.82$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{MesH}}$ ),  $6.80$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{MesH}}$ ),  $6.46\text{-}6.45$  (m, 2H,  $\text{C}_{\text{DMAPH}}$ ),  $3.02$  (s, 6H,  $\text{NC}_{\text{DMAPH}_3}$ ),  $2.33$  (s, 6H,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $2.28$  (s, 3H,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $2.25$  (s, 6H,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $1.82$  (s, 3H,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = 155.20$  (s, Cq),  $145.72$  (s,  $\text{C}_{\text{DMAPH}}$ ),  $143.47$  (s, Cq),  $138.9$  (s, Cq),  $137.68$  (s, Cq),  $136.03$  (s, Cq),  $133.89$  (s, Cq),  $133.49$  (s, Cq),  $129.43$  (s,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $128.63$  (s,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $127.86$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}}$ ),  $127.63$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}}$ ),  $126.89$  (s,  $\text{C}_{\text{PhH}}$ ),  $106.63$  (s,  $\text{C}_{\text{DMAPH}}$ ),  $39.57$  (s,  $\text{NC}_{\text{DMAPH}_3}$ ),  $23.52$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $21.24$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $21.1$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ ),  $20.87$  (s,  $\text{C}_{\text{MesH}_3}$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta \approx 0$  (s);

$^{15}\text{N}\text{-}^1\text{H-HMBC NMR}$  (50.69 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K):  $\delta = -315.6$ (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );

IR (Feststoff):  $1687\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1733\text{ cm}^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 258\text{ nm}$  ( $\epsilon = 34345\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{BN}_2$  [%]:

berechnet: C 83.89, H 7.89 N 5.93;

gefunden: C 83.70, H 7.90, N 5.87.

---

---

**6.2.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von 16, 17, 18, 19 und 22 mit BPF<sub>3</sub>**

Ein NMR-Rohr wurde jeweils mit dem entsprechenden Addukt **16, 17, 18, 19** und **22** (0.025 mmol) und BPF<sub>3</sub> (13.0 mg, 0.025 mmol) befüllt. Die Feststoffe wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 ml) gelöst. Die anschließend aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren zeigten die Bildung von freiem Boriren und dem entsprechenden Basen-BPF<sub>3</sub>-Addukt.

## Experimentaltteil

---

### 6.2.17 (Z)-Hydroxy(mesityl)(1-mesityl-2-phenylvinyl)boran (23)

Verbindung **15** (100 mg, 0.280 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Benzol (5.00 ml) gelöst. Nach Zugabe von Wasser (0.100 ml, 5.55 mmol) wurde die farblose Reaktionsmischung 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Hexan (3 x 10.0 ml) extrahiert. Die vereinigten Fraktionen wurden eine Woche bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nachdem die überstehende Lösung durch Dekantieren abgetrennt worden war, wurde der Rückstand im HV getrocknet. Verbindung **23** wurde als farbloser Feststoff (62.0 mg, 0.168 mmol, 67%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Hexan Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  über eine Woche erhalten.

Schmelzpunkt:  $134.6^{\circ}\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $>220^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.37$  (s, 1H,  $\text{C}_{\text{vin}}\text{H}$ ), 6.89-6.86 (m, 4H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 6.86 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 6.81-6.79 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 5.36 (bs, 1H, OH), 2.46 (s, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 149.25$  (s,  $\text{C}_{\text{vin}}\text{H}$ ), 139.56 (Cq), 137.84 (Cq), 137.67 (Cq), 135.09 (Cq), 129.82 ( $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 129.69 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.91 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.64 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 127.77 ( $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), 22.55 (*o*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 21.28 (*p*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.97 (*p*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.62 (*o*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 47.2$  (s);

IR (Hexan):  $3530\text{ cm}^{-1}$  (OH-Valenzschwingung),  $1609\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Schwingung),  $1238\text{ cm}^{-1}$  (OH-Deformationsschwingung);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BO}$  [%]:

berechnet: C 84.78, H 7.94;

gefunden: C 83.21, H 7.64.

**6.2.18 cis-[κ<sup>2</sup>-{B(Mes)C(Ph)C(Mes)}Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (27)**

In einem Schlenkrohr wurden [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (100 mg, 0.149 mmol) und **15** (152 mg, 0.149 mmol) im HV 6 h auf 60 °C erhitzt. Der Rückstand wurde in THF (2.00 ml) gelöst. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Hexan (2 x 2.00 ml) extrahiert. Die Lösung wurde 35 d bei –30 °C gelagert. **15** wurde als schwach gelber Feststoff (70.0 mg, 0.089 mmol, 63 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Hexan Lösung bei –30 °C über 3 d erhalten.

Schmelzpunkt: 151.3 °C; Zersetzungspunkt: >180 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 7.51-7.50 (m, 2H, *m*-C<sub>Ph</sub>H), 7.07-7.04 (m, 2H, *o*-C<sub>Ph</sub>H), 6.95-6.93 (m, 1H, *p*-C<sub>Ph</sub>H), 6.85 (s, 2H, *o*-C<sub>MesB</sub>H), 6.82 (s, 2H, *o*-C<sub>MesC</sub>H), 2.59 (s, 6H, *m*-C<sub>MesB</sub>H), 2.25 (s, 3H, *p*-C<sub>MesB</sub>H<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3H, *p*-C<sub>MesC</sub>H<sub>3</sub>), 2.15 (s, 6H, *m*-C<sub>MesC</sub>H<sub>3</sub>), 1.48-1.41 (m, 6H, P2CH<sub>2</sub>), 1.30-1.27 (m, 6H, P1CH<sub>2</sub>), 0.93 (dt, 9H, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 15.0 Hz, P2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.90 (dt, 9H, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 15.0 Hz, P1CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 189.3 (bs, C<sub>vinPt</sub>q), 166.2 (bs, C<sub>vinB</sub>q), 147.18 (s, C<sub>Ph</sub>q), 142.6 (bs, C<sub>MesB</sub>q), 140.48 (bs, C<sub>MesC</sub>q), 138.23 (s, *o*-C<sub>MesB</sub>q), 135.13 (s, *p*-C<sub>MesB</sub>q), 134.13 (s, *p*-C<sub>MesC</sub>q), 132.32 (s, *o*-C<sub>MesC</sub>q), 128.58 (s, *m*-C<sub>MesC</sub>H), 127.68 (s, *o*-C<sub>Ph</sub>H), 127.64 (s, *m*-C<sub>MesB</sub>H), 126.27 (s, *p*-C<sub>Ph</sub>H), 23.07 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 21.26 (s, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 21.08 (s, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 20.43 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 19.66–19.33 (m, PCH<sub>2</sub>), 8.98-8.71 (m, PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 39.6 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 14.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 2112 Hz), 10.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 3188 Hz);

<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR (107.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = –4764 (dd, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P1</sub> = 3188 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P2</sub> = 2112 Hz);

IR (Hexan): 1531 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckschwingung – berechnet: 1583 cm<sup>-1</sup>);

## Experimentalteil

---

Elementaranalyse für C<sub>38</sub>H<sub>57</sub>BP<sub>2</sub>Pt [%]:

berechnet: C 58.39, H 7.35;

gefunden: C 58.38, H 7.40.

### 6.2.19 Umsetzung von **27** mit Tolan

In einem NMR-Rohr wurden **27** (11.3 mg, 0.015 mmol) und 2 Äq. Tolan (10.0 mg, 0.029 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 ml) gelöst. Die NMR-Spektroskopie zeigte eine sofortige und vollständige Umsetzung zu freiem Boriren (**15**) und [Pt(PhC≡CPh)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[264]</sup> an.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81.01 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 12.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 1651 Hz).

### 6.2.20 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin (**30**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$  (**24**) (50.0 mg, 0.054 mmol) und  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  (**29**) (0.60 ml, 4.31 mmol) in Benzol (4.00 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde eingefroren, evakuiert, unter Acetylenatmosphäre gesetzt und mit einem Heißluftföhn vorsichtig zum Sieden erhitzt (ca. 3 min). Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (10.0 ml) extrahiert und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) mit Pentan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittel im HV wurde der gelbliche Rückstand im HV sublimiert ( $35^\circ\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar). Verbindung **30** wurde als farbloser Feststoff (179 mg, 0.930 mmol) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsame Sublimation ( $26^\circ\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  bar) von **30** an einen wassergekühlten zerkratzten Sublimationsfinger erhalten.

Schmelzpunkt:  $74.1^\circ\text{C}$ ; Zersetzungspunkt:  $>320^\circ\text{C}$ ;

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.55\text{-}7.51$  (m, 2H,  $\text{NC}_{\text{ar}}\text{H}$ ),  $6.75\text{-}6.71$  (m, 2H,  $\text{BC}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 1.49 (s, 9H,  $\text{NC}_{t\text{Bu}}\text{H}$ ), 0.90 (s, 9H,  $\text{BC}_{t\text{Bu}}\text{H}$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 138.73$  (s,  $\text{NC}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 120.0 (bs,  $\text{BC}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 58.90 (s,  $\text{NC}_{t\text{Bu}}\text{H}$ ), 30.46 (s,  $\text{NC}_{t\text{Bu}}\text{H}$ ), 29.98 (s,  $\text{BC}_{t\text{Bu}}\text{H}$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 46.5$  (s);

IR (Feststoff):  $1578\text{ cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung – berechnet:  $1686\text{ cm}^{-1}$ );  $1189\text{ cm}^{-1}$  (deformierte Ringatmung – berechnet:  $1072\text{ cm}^{-1}$ );

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 257\text{ nm}$  ( $\epsilon = 15007\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{BN}$  [%]:

berechnet: C 75.41, H 11.60, N 7.33;

gefunden: C 75.19, H 11.72, N 7.27.

## Experimentalteil

---

### 6.2.21 [ $\kappa^6$ -1,4-{C(H)C(H)B(*t*Bu)C(H)C(H)N(*t*Bu)}Cr(CO)<sub>3</sub>] (34)

Verbindung **30** (110 mg, 0.575 mmol) und [Cr(NCMe)<sub>3</sub>(OC)<sub>3</sub>] (150 mg, 0.576 mmol) wurden in THF (3.00 ml) über 1 h auf 60 °C erwärmt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) mit Et<sub>2</sub>O chromatographiert und die orangefarbene Bande gesammelt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bei 60 °C wurde der orangefarbene Rückstand aus Et<sub>2</sub>O/Pentan (1:2) bei -70 ° umkristallisiert. Verbindung **34** wurde als orangefarbener Feststoff (64.0 mg, 0.195 mmol, 34%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer THF Lösung bei -35 °C über eine Woche erhalten.

Schmelzpunkt: 138.6 °C; Zersetzungspunkt: >192.5 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 5.61-5.59 (m, 2H, C<sub>Ar</sub>H), 4.11-4.09 (m, 2H, C<sub>Ar</sub>H), 1.38 (m, 9H, BC<sub>*t*Bu</sub>H), 0.69 (m, 9H, NC<sub>*t*Bu</sub>H);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 229.8 (s, CO), 111.3 (s, NC<sub>ar</sub>H), 83.8 (bs, BC<sub>ar</sub>H), 63.69 (s, NC<sub>*t*Bu</sub>q), 29.85 (s, BCC<sub>*t*Bu</sub>H), 29.40 (s, NCC<sub>*t*Bu</sub>H), 18.8 (bs, BC<sub>*t*Bu</sub>q);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 30.5 (s);

<sup>15</sup>N-<sup>1</sup>H-HMBC-NMR (50.69 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = -244.5(s);

IR (Hexan): 1942 cm<sup>-1</sup> (CO-Streckschwingung), 1863 cm<sup>-1</sup> (CO-Streckschwingung), 1834 cm<sup>-1</sup> (CO-Streckschwingung);

UV/Vis (Hexan): λ<sub>max</sub> = 323 nm (ε = 61794 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);

Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>BCrNO<sub>3</sub> [%]:

berechnet: C 55.0, H 6.78, N 4.28;

gefunden: C 55.27, H 6.65, N 4.27.

**6.2.22 [ $\kappa^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)C(H)}RhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)] (38)**

In einem Schlenkrohr wurden [RhCl- $\eta^2$ -(HC $\equiv$ CH)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) (100 mg, 0.108 mmol) und *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (**29**) (0.700 ml, 0.500 mmol) in THF (2.5 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der ölige Rückstand mit Pentan (2 x 2.00 ml) bei -40 °C gewaschen und im HV getrocknet. Verbindung **38** wurde als a rotbrauner Feststoff (43.0 mg, 0.090 mmol, 41.2%) isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 5.22 (s, 1H, NC<sub>ar</sub>H), 3.03 (s, 1H, BC<sub>ar</sub>H), 2.10-2.00 (m, 3H, PCHCH<sub>3</sub>) 1.30 (s, 9H, NC<sub>*t*Bu</sub>H), 1.29 (s, 9H, BC<sub>*t*Bu</sub>H), 1.11 (dd, 9H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.0 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.10 (dd, 9H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): 86.62 (dd, J = 2.7 Hz, J = 13.3 Hz, NC<sub>ar</sub>H), 54.41 (d, J = 2.0 Hz, NC<sub>*t*Bu</sub>), 46.0 (bs, BC<sub>ar</sub>H), 29.17 (s, NCC<sub>*t*Bu</sub>H), 29.06 (d, J = 2.9 Hz, BCC<sub>*t*Bu</sub>H), 25.70 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 21.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 1.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.30 (d, J = 1.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.15 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 16.9 (bs, BC<sub>*t*Bu</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 24.7 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 63.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 196 Hz).

## Experimentalteil

---

### 6.2.23 [ $\kappa^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(Ph)C(Ph))RhCl(P*t*Pr<sub>3</sub>)] (41)

In einem Schlenkrohr wurden [RhCl- $\eta^2$ -(PhC $\equiv$ CPh)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**40**) (356 mg, 0.560 mmol) und *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (**29**) (0.400 ml, 2.87 mmol) in Benzol (20.0 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 2 h zum Sieden erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel auf ca. 2.00 ml im HV reduziert worden war, wurde das Produkt durch Zugabe von Diethylether (10.0 ml) und Kühlen auf -30 °C ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde durch Dekantieren entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde mit Pentan (2 x 2.00 ml) gewaschen und im HV getrocknet. Verbindung **41** wurde als orangefarbenes luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver (183 mg, 0.290 mmol, 52 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer THF/Hexan (2:1) Lösung bei -35 °C über 1 Woche erhalten.

Schmelzpunkt: 192.1 °C; Zersetzungspunkt: ~264.4 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.36-7.29 (m, 2H, C<sub>Ph</sub>H), 7.16-7.02 (m, 5H, C<sub>Ph</sub>H), 6.86-6.77 (m, 3H, C<sub>Ph</sub>H), 2.00-1.90 (m, 3H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 9H, NC<sub>*t*Bu</sub>H), 1.43 (s, 9H, BC<sub>*t*Bu</sub>H), 1.21 (dd, 9H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.06 (dd, 9H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.1 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 142.25 (s, NCC<sub>Ph</sub>), 129.73 (s, C<sub>Ph</sub>H), 129.5 (s, C<sub>Ph</sub>H), 128.35 (s, C<sub>Ph</sub>H), 128.09 (s, C<sub>Ph</sub>H), 127.76 (s, C<sub>Ph</sub>H), 125.45 (s, C<sub>Ph</sub>H), 104.28 (dd, J = 2.8 Hz, J = 13.3 Hz, NC<sub>ar</sub>Ph), 60.80 (d, J = 1.9 Hz, BC<sub>ar</sub>Ph), 58.18 (d, J = 2.0 Hz, NC<sub>*t*Bu</sub>), 31.43 (s, NCC<sub>*t*Bu</sub>H), 30.56 (d, J = 2.7 Hz, BCC<sub>*t*Bu</sub>H), 23.16 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 20.4 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 20.35 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 19.85 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 18.0 (bs, BC<sub>*t*Bu</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 23.6 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 46.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 189 Hz);

Elementaranalyse für C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>BClNPRh [%]:

berechnet: C 60.46, H 8.02, N 2.27;

gefunden: C 60.32, H 8.21, N 2.33.

---

### 6.2.24 Dimesitylborylacetylen (43)

Dimesitylfluorboran (1.00 g, 3.73 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in THF (20.0 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von Ethynylmagnesiumbromid in THF (436 mg, 3.73 mmol,  $c = 25.0 \text{ mg/ml}$ ) über 45 min mit einer Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 1 h bei 0 °C gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der ölige Rückstand mit Pentan (3 x 20.0 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittel im HV wurde der Rückstand in einem Kugelrohrföfen destilliert (120 °C,  $1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ ). Verbindung **43** wurde als farbloser Feststoff (399 mg, 1.45 mmol, 39 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Hexan Lösung bei -30 °C über 2 Wochen erhalten.

Schmelzpunkt: 93.2 °C; Zersetzungspunkt: ~234.5 °C;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 6.813\text{-}6.809$  (s, 4H,  $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 4.36 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.31 (s, 12H,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.28 (s, 6H,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 141.27$  (s,  $\text{C}_{\text{Mesq}}$ ), 140.18 (s,  $\text{C}_{\text{Mesq}}$ ), 137.89 (s,  $\text{C}_{\text{Mesq}}$ ), 128.80 (s,  $\text{C}_{\text{MesH}}$ ), 114.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 23.24 (s,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 21.42 (s,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 64.0$  (s);

IR (Feststoff):  $3246 \text{ cm}^{-1}$  ( $\equiv\text{C-H}$  Streckschwingung),  $2041 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{B}$  [%]:

berechnet: C 87.60, H 8.45;

gefunden: C 87.67, H 8.55.

## Experimentaltteil

---

### 6.2.25 IMe-Addukt von Dimesitylborylacetylen (44)

Dimesitylborylacetylen (**43**) (84.7 mg, 0.309 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (5.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (2.85 ml, 0.309 mmol,  $c = 10.0$  mg/ml) mit einer Spritze zugetropft. Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Diethylether (2.00 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel im HV wurde der Rückstand mit kaltem Pentan (2 x 5.00 ml) gewaschen. Eine Diethylether/Pentan (2:1) Lösung des Rückstandes wurde eine Woche bei  $-60^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nachdem die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt worden war, wurde der Rückstand im HV getrocknet. Verbindung wurde **44** als farbloser Feststoff (54.0 mg, 0.201 mmol, 65 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer THF/Hexan (2:1) Lösung bei  $-35^{\circ}\text{C}$  über eine Woche erhalten.

Schmelzpunkt: –; Zersetzungspunkt:  $>197.6^{\circ}\text{C}$ ;

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 6.89$  (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.42$  Hz,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 6.74 (verdeckt, d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.42$  Hz,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 6.74 (bs, 4H,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.12 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 2.17 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.06 (sb 12H,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 296 K):  $\delta = 168.7$  (bd,  $^1J_{\text{B-C}} \sim 63$  Hz,  $\text{BC}_{\text{NHC}}\text{q}$ ), 146.3 (bd,  $^1J_{\text{B-C}} \sim 48$  Hz, Cq), 142.7 (sb, Cq), 133.73 (s, Cq), 127.92 (s,  $\text{C}_{\text{Mes}}\text{H}$ ), 122.38 (s,  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 122.06 (s,  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{H}$ ), 105.3 (bd,  $^1J_{\text{B-C}} \sim 73$  Hz,  $\text{HC}\equiv\text{CB}$ ), 83.8 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 38.74 (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ), 37.23 (s,  $\text{NC}_{\text{NHC}}\text{H}_3$ ), 24.68 (s,  $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ ), 20.85 (s,  $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}_3$ );

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -18.5$  (s);

IR (Feststoff):  $3238\text{ cm}^{-1}$  ( $\equiv\text{C-H}$  Streckschwingung);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BN}_2$  [%]:

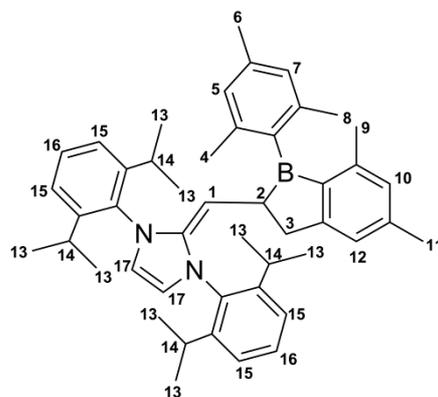
berechnet: C 81.06, H 8.44, N 7.56;

gefunden: C 81.09, H 8.60, N 7.43.

### 6.2.26 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-((1-mesityl-5,7-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[b]borol-2-yl)methylene)-2,3-dihydro-1H-imidazol (45)

Dimesitylborylacetylen (43) (70.0 mg, 0.254 mmol) und IDip (110 mg, 0.283 mmol) wurden in einem Young-NMR-Rohr in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.50 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung verfärbte sich zuerst lila und anschließend rot / orangefarben. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (2.00 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde **45** als roter Feststoff (138 mg, 0.208 mmol, 82 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Pentan Lösung bei -35 °C über zwei Wochen erhalten.

Schmelzpunkt: 150.4 °C; Zersetzungspunkt: ~206.3 °C;



**Abbildung 69:** Nummerierte Positionen in **45**.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.23-7.19 (m, 2H, C16H), 7.15-7.06 (m, 4H, C15H), 6.94 (s, H, C12H), 6.76 (s, 1H, C7H), 6.66 (s, 1H, C5H), 6.60 (s, 1H, C10H), 5.86 (s, 2H, C17H), 3.77-3.10 (bm, 4H, C14H), 3.07 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, C1H), 2.76 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, C3H<sub>2</sub>), 2.41 (dt, H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, C2H), 2.26 (s, 3H, C6H<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, C11H<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, C9H<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3H, C8H<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, C4H<sub>3</sub>), 0.96 (bm, 24H, C13H<sub>3</sub>);

## Experimentalteil

---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 165.11$  (s, Cq), 149.07 (s, Cq), 147.19 (s, Cq), 145.34 (s, Cq), 144.40 (s, Cq), 142.75 (s, Cq), 140.26 (s, Cq), 136.35 (s, Cq), 135.68 (s, Cq), 134.86 (s, Cq), 128.89 (s, C16H), 128.43 (s, C10H), 127.27 (s, C5H), 127.19 (s, C7H), 124.4 (sb, C15H), 123.53 (s, C12H), 115.41 (s, C17H), 64.97 (s, C1H), 47.07 (s, C3H<sub>2</sub>), 37.41 (s, C2H), 28.65 (s, C14H), 26.3-22.6 (bm, C13H<sub>3</sub>), 22.26 (s, C8H<sub>3</sub>), 22.18 (s, C4H<sub>3</sub>), 21.74 (s, C11H<sub>3</sub>), 21.30 (s, C6H<sub>3</sub>), 20.49 (s, C9H<sub>3</sub>);

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 81.2$  (s);

$^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -HMBC-NMR (50.69 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -271.6$ (s);

IR (Hexan): 1639  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung), 1604  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Streckschwingung);

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 261.5$  nm ( $\epsilon = 15345$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);

Elementaranalyse für  $\text{C}_{47}\text{H}_{59}\text{BN}_2$  [%]:

berechnet: C 85.17, H 8.79, N 4.23;

gefunden: C 84.70, H 9.04, N 4.13.

**6.2.27 [RhCl{=C=C(H)BMes<sub>2</sub>}(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (46)**

In einem Schlenkrohr wurde [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**24**) (380 mg, 0.414 mmol) in Pentan gelöst (5.00 ml) und eine Lösung von Dimesitylborylacetylen (**43**) in Pentan (5.00 ml, 0.828 mmol, c = 45.0 mg/ml) bei RT zugetropft. Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Pentan (2 x 10.0 ml) in der Kälte gewaschen. Nach Trocknung des Rückstandes im HV, wurde Verbindung **46** als roter Feststoff (375 mg, 0.511 mmol, 62%) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer THF Lösung bei -70 °C über eine Woche erhalten.

Schmelzpunkt: 165.8 °C; Zersetzungspunkt: ~228.8 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 6.71 (s, 4H, *m*-C<sub>Mes</sub>H), 2.61-2.56 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 12H, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.36 (s, 1H, H-CBMes<sub>2</sub>), 2.14 (s, 6H, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 1.25 (dvt, 36H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, |N = 13.7 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 300.7 (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 60.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12.1 Hz, Rh=C), 139.8 (bs, BC<sub>Mes</sub>q), 137.52 (s, C<sub>Mes</sub>q), 128.86 (s, C<sub>Mes</sub>H), 109.36 (d, <sup>2</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 18.0 Hz, C=CH), 30.11 (s, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 24.90 (vt, |N = 20.3 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>), 24.02 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 20.39 (s, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 61 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 43.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 138 Hz);

IR (Hexan): 2956 cm<sup>-1</sup> (C-H-Streckschwingung), 1608 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckschwingung), 1539 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckschwingung);

UV/Vis (Hexan): λ<sub>max</sub> = 203.5 nm (ε = 75032 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>);

Elementaranalyse für C<sub>38</sub>H<sub>65</sub>BCIP<sub>2</sub>Rh [%]:

berechnet: C 62.26, H 8.94;

gefunden: C 62.36, H 9.00.

## Experimentaltteil

---

### 6.2.28 [RhHCl(-C≡C-BMes<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**47**)

In einem Schlenkrohr wurde [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**24**) (380 mg, 0.414 mmol) in Pentan gelöst (5.00 ml) und eine Lösung von **43** in Pentan (5.00 ml, 0.828 mmol, c = 45.0 mg/ml) bei -40 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich bei -30 °C gelblich. Unter Erwärmen auf -20 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der leuchtend gelbe Rückstand wurde bei -40 °C mit Pentan (5.00 ml) gewaschen. Nachdem der Rückstand im HV bei -40 °C getrocknet worden war, wurde Verbindung **47** als gelber Feststoff isoliert. Verbindung **47** verfärbt sich in Lösung ab -15 °C langsam rot (Umlagerung zum Vinylidenkomplex). Als Festkörper kann Verbindung **47** bei niedriger Temperatur gelagert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 276 K): δ = 6.69 (s, 4H, *m*-C<sub>Mes</sub>H), 2.78 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.32-2.22 (m, 12H, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 1.22 (dvt, 36H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, |N = 30.7 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>). -27.41 (dt, 1H, <sup>1</sup>J<sub>Rh-H</sub> = 43.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 12.0 Hz, RhH);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (128.38 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 276 K): δ = 59 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 276 K): δ = 49.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 97 Hz);

IR (Festkörper): 2015 cm<sup>-1</sup> (C≡C-Streckschwingung);

Elementaranalyse für C<sub>38</sub>H<sub>65</sub>BClP<sub>2</sub>Rh [%]:

berechnet: C 62.26, H 8.94;

gefunden: C 62.36, H 9.00.

**6.2.29 [Rh(-C≡C-BMes<sub>2</sub>)(IME)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (48)**

Verbindung **46** (90.0 mg, 0.125 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in Toluol (2.00 ml) gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von IMe in Toluol (2.45 ml, 0.250 mmol,  $c = 10.0 \text{ mg/ml}$ ) mit einer Spritze zugetropft. Die rötliche Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit Diethylether (2.00 ml) extrahiert und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe V, 10 cm) mit Diethylether/ Pentan (9:1) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde der Rückstand mit kaltem Pentan (3 x 2.00 ml) gewaschen und im HV getrocknet. Verbindung **48** wurde als roter Feststoff (84.0 mg, 0.110 mmol, 85 %) isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzollösung erhalten.

Schmelzpunkt: 247.6 °C; Zersetzungspunkt: ~271.5 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 6.89\text{-}6.87$  (m, 4H, *m*-C<sub>Mes</sub>H), 6.05 (s, 2H, NC<sub>NHC</sub>H), 3.50 (s, 6H, NC<sub>NHC</sub>H<sub>3</sub>), 2.79 (s, 12H, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.36-2.26 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 1.18 (dvt, 36H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, |N = 13.1 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 202.5$  (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 36.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 22.4 Hz, Rh-C≡), 196.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 41.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 14.3 Hz, RhC<sub>NHC</sub>q), 145.57 (s, C<sub>Mes</sub>q), 140.21 (s, C<sub>Mes</sub>q), 136.0 (s, C<sub>Mes</sub>q), 130.08 (s, C<sub>Mes</sub>q), 126.07 (s, *m*-C<sub>Mes</sub>H), 120.55 (s, C<sub>NHC</sub>H), 38.48 (s, NC<sub>NHC</sub>H<sub>3</sub>), 27.33 (vt, |N = 18.2 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>), 23.50 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 21.34 (s, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 21.20 (s, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 52$  (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 47.1$  (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 149.0 Hz);

IR (Festkörper): 1944 cm<sup>-1</sup> (C≡C-Streckschwingung), 1604 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckschwingung);

UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 53670 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );

Elementaranalyse für C<sub>43</sub>H<sub>72</sub>BN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh [%]:

berechnet: C 65.15, H 9.15, N 3.53; gefunden: C 64.83, H 9.26, N 3.51.

## Experimentalteil

---

### 6.2.30 [RhHCl(-C≡C-BMes<sub>2</sub>)(Py)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (49)

In einem Schlenkrohr wurde Verbindung **46** (47.4 mg, 0.065 mmol) mit Pyridin (2.00 ml) versetzt. Die leicht gelbliche Reaktionsmischung wurde über 1 h bei RT gerührt. Nachdem in der Glovebox das Lösungsmittel eingedampft worden war, wurde der Rückstand mit Pentan (2.00 ml) in der Kälte gewaschen. NMR-Spektroskopie zeigte das Vorhandensein von **49** und **46**.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 7.00-6.70 (m, 5H, C<sub>Py</sub>H), 6.84 (s, 4H, C<sub>Mes</sub>H), 2.91-2.81 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 12H, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 1.16-1.02 (vt, 36H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, |N = 20.3 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>), -17.75 (bs, 1H, RhH);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 38.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 97.0 Hz);

IR (Hexan): 1944 cm<sup>-1</sup> (C≡C-Streckschwingung), 1604 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckschwingung).

**6.2.31 [Rh(-C≡C-BMes<sub>2</sub>)Py(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (50)**

In einem Schlenkrohr wurden Verbindung **46** (47.4 mg, 0.065 mmol) und LDA (6.90 mg, 0.065 mmol) in Pyridin (3.00 ml) gelöst. Die rote Reaktionsmischung wurde 48 h bei RT gerührt. Dabei wurde eine Farbvertiefung beobachtet. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt worden waren, wurde der Rückstand mit THF (2.00 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wurde Verbindung **50** als roter Feststoff erhalten, welcher noch Verunreinigungen enthielt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzollösung in einer Glovebox erhalten.

Schmelzpunkt: 202.5 °C; Zersetzungspunkt: >320 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 8.67-8.65 (m, 2H, C<sub>Py</sub>H), 6.88 (s, 4H, C<sub>Mes</sub>H), 6.59-6.55 (m, 1H, *p*-C<sub>Py</sub>H), 6.22-6.19 (m, 2H, C<sub>Py</sub>H), 2.79 (s, 12H, *o*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *p*-C<sub>Mes</sub>H<sub>3</sub>), 2.17-2.07 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (dvt, 36H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, |N = 19.8 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 195.4 (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 45.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 22.0 Hz), 155.31 (s, C<sub>Py</sub>H), 145.95 (s, C<sub>Mes</sub>q), 140.17 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>q), 135.78 (s, *m*-C<sub>Mes</sub>q), 134.38 (s, *p*-C<sub>Py</sub>H), 128.33 (s, C<sub>Mes</sub>H), 122.96 (s, C<sub>Py</sub>H), 25.17 (vt, |N = 16.2 Hz|, PCHCH<sub>3</sub>), 23.64 (s, *o*-C<sub>Mes</sub>H), 21.16 (s, *p*-C<sub>Mes</sub>H), 20.92 (s, PCHCH<sub>3</sub>);

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 50.9 (s);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 297 K): δ = 40.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub> = 150 Hz);

IR (Festkörper): 1934 cm<sup>-1</sup>(C≡C-Streckschwingung).

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985-4022.
- [2] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958-3984.
- [3] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927-2931.
- [4] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 615-616.
- [5] J. C. Doty, B. Babb, Glogowski, M., J. L. Williams, P. J. Grisdale, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 229-234.
- [6] M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834-838.
- [7] T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714-9715.
- [8] T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 283-285.
- [9] T. Noda, Y. Shirota, *J. Lumin.* **2000**, *87-9*, 1168-1170.
- [10] Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L. T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1489-1492.
- [11] Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L. T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27-37.
- [12] Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305-316.
- [13] Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J. F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5-12.
- [14] K. Soo-Buyung, J.-S. L., K. Youngijm, W. Suning, *Organometallics* **2013**.
- [15] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112-5113.
- [16] A. Nagai, T. Murakami, Y. Nagata, K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7217-7220.
- [17] N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4467-4469.
- [18] Y. Chujo, Y. Sasaki, N. Kinomura, N. Matsumi, *Polymer* **2000**, *41*, 5047-5051.
- [19] C. H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898-3900.

- 
- [20] Y. Qin, G. L. Cheng, O. Achara, K. Parab, F. Jäkle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7123-7131.
- [21] H. D. Jakubke, R. Karcher, S. Bartels, *Lexikon der Chemie*, Spektrum, Band 1, Heidelberg, **1998**, 103.
- [22] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [23] D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315-1318.
- [24] D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8480-8481.
- [25] G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke, W. Koch, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2382-2388.
- [26] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487-4489.
- [27] R. Boese, N. Finke, T. Keil, P. Paetzold, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1327-1332.
- [28] A. J. Ashe, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Altaweel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 513-517.
- [29] H. Braunschweig, D. Gamon, F. Güthlein, I. Krummenacher, J. Wahler, persönliche Mitteilung.
- [30] H. Sashida, A. Kuroda, T. Tsuchiya, *Chem. Commun.* **1998**, 767-768.
- [31] A. J. Ashe, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1879-1880.
- [32] A. J. Ashe, W. Klein, R. Rousseau, *Organometallics* **1993**, *12*, 3225-3231.
- [33] A. J. Ashe, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1804-1805.
- [34] A. J. Ashe, E. Meyers, P. Shu, T. Vonlehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865-6866.
- [35] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 805-806.
- [36] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, J. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 1328-1329.
- [37] G. E. Herberich, G. Greiss, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3413-3423.
- [38] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632.
- [39] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585-4589.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [40] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [41] H. Braunschweig, M. Colling, *Coordin. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51.
- [42] H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393-403.
- [43] H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163-192.
- [44] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254-5274.
- [45] F. M. Bickelhaupt, U. Radius, A. W. Ehlers, R. Hoffmann, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1-3.
- [46] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.
- [47] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, H. G. Stammer, B. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2298-2300.
- [48] H. Braunschweig, M. Colling, C. H. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 205-208.
- [49] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2132-2134.
- [50] H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5981-5983.
- [51] S. Bertsch, H. Braunschweig, B. Christ, M. Forster, K. Schwab, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9517-9520.
- [52] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212-5214.
- [53] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, T. Herbst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5978-5980.
- [54] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8-29.
- [55] Pritchard, C. W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631-1635.
- [56] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct Chem* **1998**, *9*, 59-63.
- [57] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
- [58] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573-575.
- [59] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955-12962.
-

- 
- [60] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574-4585.
- [61] Z. Q. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242-244.
- [62] M. Kawaguchi, *Adv. Mater* **1997**, *9*, 615-625.
- [63] C. Baldock, G. J. de Boer, J. B. Rafferty, A. R. Stuitje, D. W. Rice, *Biochem. Pharmacol.* **1998**, *55*, 1541-1550.
- [64] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S. Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [65] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3289-3294.
- [66] W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326-19329.
- [67] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2210-2215.
- [68] S. T. Massey, R. W. Zoellner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1063-1066.
- [69] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4679-4686.
- [70] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 195-205.
- [71] R. Koster, *Advances in Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 257-324.
- [72] A. Rizzo, B. France, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 1-8.
- [73] S. Allaoud, B. Frange, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *28*, 129-135.
- [74] B. Frange, *B. Soc. Chim. Fr. I-Phys* **1973**, 2165-2168.
- [75] W. Siebert, R. Full, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 45-46.
- [76] W. Siebert, R. Full, H. Schmidt, J. Vonseyerl, M. Halstenberg, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 15-25.
- [77] A. J. Fritsch, **1977**, *30*, 381.
- [78] H. Nöth, W. Regnet, *Z. Naturforsch. B* **1963**, *B 18*, 1138-1142.
- [79] C. J. Carmalt, W. Clegg, A. H. Cowley, F. J. Lawlor, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, O. J. Sandoval, A. J. Scott, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2325-2328.
- [80] T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tuononen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356-6359.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [81] A. Kausamo, H. M. Tuononen, K. E. Krahulic, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1145-1154.
- [82] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492-5500.
- [83] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073-3076.
- [84] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782-&.
- [85] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634-3636.
- [86] A. J. Ashe, X. D. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [87] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S. Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4905-4908.
- [88] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973-977.
- [89] C. Tanjaroon, A. Daly, A. J. V. Marwitz, S. Y. Liu, S. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*.
- [90] P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, D. A. Dixon, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18048-18050.
- [91] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S. Y. Liu, *Chem Sci* **2012**, *3*, 825-829.
- [92] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152-20155.
- [93] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [94] T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 612-613.
- [95] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 313-314.
- [96] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.
- [97] C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531-2537.
- [98] K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1371-1427.
- [99] H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215-5218.
- [100] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535-559.

- 
- [101] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463.
- [102] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernandez, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989-8999.
- [103] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979-6981.
- [104] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, T. Kupfer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3666-3670.
- [105] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62-71.
- [106] A. Goswami, H. Pritzkow, F. Rominger, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4223-4231.
- [107] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1-8.
- [108] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901-905.
- [109] U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991-994.
- [110] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853-854.
- [111] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1593-1595.
- [112] O. Ekkert, G. Kehr, R. Frohlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610-4616.
- [113] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, W. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 Auflage., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [114] F. M. Tabellion, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11982-11990.
- [115] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526-2528.
- [116] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847-1853.
- [117] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reyes, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [118] B. Y. Lee, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8577-8578.
- [119] L. Weber, H. B. Wartig, H. G. Stammler, A. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2000**, *19*, 2891-2895.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [120] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1179-1186.
- [121] B. Blank, M. Colling-Hendelkens, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770-4781.
- [122] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2005**, 346.
- [123] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160-2161.
- [124] H. Braunschweig, C. W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Muller, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11732-11746.
- [125] N. Ishida, M. Narumi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1279-1281.
- [126] M. S. T. Morin, Y. D. Lu, D. A. Black, B. A. Arndtsen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2013-2017.
- [127] N. Farfan, R. Contreras, *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* **1987**, 771-773.
- [128] F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, S. Guidotti, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1683-1692.
- [129] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [130] R. P. Hughes, J. M. J. Lambert, D. W. Whitman, J. L. Hubbard, W. P. Henry, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 789-797.
- [131] R. P. Hughes, J. M. J. Lambert, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1985**, *4*, 2055-2057.
- [132] K. Broadley, N. G. Connelly, P. G. Graham, J. A. K. Howard, W. Risse, M. W. Whiteley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 777-781.
- [133] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Transition metals ; part 1*, Thieme, Stuttgart , **1997**, 223.
- [134] W. A. Schenk, D. Kuemmerle, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 183-196.
- [135] R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 456-457.
- [136] R. Gompper, E. Bartmann, H. Noth, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 218-233.
- [137] M. Green, R. P. Hughes, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 487-489.
- [138] M. I. Bruce, G. A. Koutsantonis, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 207-217.
-

- 
- [139] H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 177-188.
- [140] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 927-949.
- [141] R. P. Hughes, D. S. Tucker, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, *12*, 3069-3074.
- [142] D. L. Lichtenberger, M. L. Hoppe, L. Subramanian, E. M. Kober, R. P. Hughes, J. L. Hubbard, D. S. Tucker, *Organometallics* **1993**, *12*, 2025-2031.
- [143] R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5523-5527.
- [144] P. J. Stang, L. S. Song, Q. Lu, B. Halton, *Organometallics* **1990**, *9*, 2149-2154.
- [145] M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4981-4982.
- [146] C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton* **1995**, 1109-1113.
- [147] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 833-834.
- [148] M. D. McClure, D. L. Weaver, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C59-C61.
- [149] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2360-2366.
- [150] R. Romeo, G. Alibrandi, L. M. Scolaro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4688-4694.
- [151] F. H. Allen, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2700-2704.
- [152] M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **2004**, *23*, 4382-4390.
- [153] R. G. Nuzzo, T. J. McCarthy, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1312-1314.
- [154] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869-2884.
- [155] R. Mccrindle, G. J. Arsenault, R. Farwaha, M. J. Hampdensmith, R. E. Rice, A. Mcalees, *J. Chem. Soc. Dalton* **1988**, 1773-1780.
- [156] H. J. R. Deboer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 447-452.
- [157] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 157-165.
- [158] B. Wrackmeyer, A. Sebald, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 105-114.
- [159] R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 2239-2241.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [160] W. Wong, S. F. Watkins, S. J. Singer, W. H. Baddley, W. D. Pitts, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 672-673.
- [161] M. Lenarda, N. Brescianipahor, M. Calligaris, M. Graziani, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, L19-L20.
- [162] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3924-3957.
- [163] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152-4205.
- [164] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179-1191.
- [165] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4957-5026.
- [166] M. R. Smith, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 505-567.
- [167] Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14946-14957.
- [168] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279-293.
- [169] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 581-584.
- [170] I. A. I. Mkhaldid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 890-931.
- [171] W. H. Lam, Z. Y. Lin, *Organometallics* **2003**, 22, 473-480.
- [172] K. R. Sawyer, J. F. Cahoon, J. E. Shanoski, E. A. Glascoe, M. F. Kling, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, M. Hapke, J. F. Hartwig, C. E. Webster, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1848-1859.
- [173] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, 27, 2293-2299.
- [174] S. R. Allen, P. K. Baker, S. G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton* **1983**, 927-939.
- [175] D. J. Marais, N. Sheppard, B. P. Stoicheff, *Tetrahedron* **1962**, 17, 163-&.
- [176] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**, 22.
- [177] P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, N. J. R. V. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317-6318.
- [178] P. V. Schleyer, M. Manoharan, H. J. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3643-3646.
-

- 
- [179] P. V. Schleyer, M. Manoharan, Z. X. Wang, B. Kiran, H. J. Jiao, R. Puchta, N. J. R. V. Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468.
- [180] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. V. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273-276.
- [181] P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.* **1961**, 425-430.
- [182] M. Kranz, F. Hampel, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1247-1248.
- [183] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5056-5062.
- [184] T. Agou, T. Kojima, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3534-3537.
- [185] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123-170.
- [186] P. Paetzold, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 39-50.
- [187] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089-1102.
- [188] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552-2553.
- [189] H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 859-861.
- [190] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994-2999.
- [191] D. Mannig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 998-999.
- [192] B. Hessner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1065-1067.
- [193] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1724-1725.
- [194] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485-487.
- [195] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1571-1577.
- [196] H. Braunschweig, P. Paetzold, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1565-1569.
- [197] H. Braunschweig, I. Manners, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1453-1454.
- [198] I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 183-185.
- [199] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 958-959.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [200] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974-7983.
- [201] H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, *29*, 3457-3462.
- [202] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10350-10351.
- [203] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 162-165.
- [204] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901-2915.
- [205] Y. Yamamoto, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 503-519.
- [206] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307-2327.
- [207] B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094.
- [208] J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3787-3801.
- [209] J. A. Varela, C. Saá, *Synlett* **2008**, 2571-2578.
- [210] Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9625-9631.
- [211] L. Iannazzo, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3283-3292.
- [212] V. Gandon, D. Leca, T. Aechtner, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3405-3407.
- [213] Y. Yamamoto, J. I. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3712-3713.
- [214] Y. Yamamoto, K. Hattori, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *Chem. Commun.* **2005**, 4438-4440.
- [215] C. Ester, A. Maderna, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1177-1184.
- [216] A. Goswami, C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635-2645.
- [217] K. Geetharani, S. Tussupbayev, J. Borowka, M. C. Holthausen, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8482-8489.
- [218] H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 45-55.

- 
- [219] F. J. G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 406-408.
- [220] H. Werner, J. Wolf, F. J. G. Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397-411.
- [221] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 414-416.
- [222] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7250-7252.
- [223] A. J. Ashe, X. D. Fang, X. G. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
- [224] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 659-684.
- [225] Y. Yamamoto, T. Arakawa, R. Ogawa, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143-12160.
- [226] G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3437-3444.
- [227] G. G. Cash, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 277-285.
- [228] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691-744.
- [229] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9462-9466.
- [230] P. Maire, A. Sreekanth, T. Büttner, J. Harmer, I. Gromov, H. Rüegger, F. Breher, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3265-3269.
- [231] P. Binger, S. Leininger, M. Regitz, U. Bergsträßer, J. Bruckmann, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 215-221.
- [232] S. Brückner, L. Malpezzi, A. V. Prosyaniuk, S. V. Bondarenko, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 215.
- [233] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311-323.
- [234] H. Sakurai, T. Fujii, K. Sakamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 339-342.
- [235] H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmuller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089-1097.
- [236] N. G. Connelly, A. G. Orpen, A. L. Rieger, P. H. Rieger, C. J. Scott, G. M. Rosair, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1293-1295.
- [237] D. C. Miller, R. J. Angelici, *Organometallics* **1991**, *10*, 79-89.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [238] C. Lowe, H. U. Hund, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 311-319.
- [239] M. T. Reetz, H. Brummer, M. Kessler, J. Kuhnigk, *Chimia* **1995**, *49*, 501-503.
- [240] H. Michel, D. Steiner, S. Wocadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 607-610.
- [241] R. Koster, G. Benedikt, W. Fenzl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *702*, 197-+.
- [242] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1331-1338.
- [243] W. Schacht, D. Kaufmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 665-666.
- [244] G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1397-1402.
- [245] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic carbenes in synthesis*, ebrary Inc;Chichester, **2006**.
- [246] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021-1023.
- [247] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann* **1996**, 2019-2028.
- [248] G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583-3586.
- [249] G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587-3590.
- [250] C. E. I. Knappke, A. J. Arduengo, H. J. Jiao, J. M. Neudorfl, A. Jacobi von Wangelin, *Synthesis* **2011**, 3784-3795.
- [251] H. Werner, F. J. G. Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 722-726.
- [252] H. Werner, J. Wolf, G. Muller, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 431-432.
- [253] D. G. DeWit, *Coordin. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 209-246.
- [254] B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 211-230.
- [255] K. K. Pandey, *Coordin. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 1-42.
- [256] J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 1202-1207.
- [257] D. Zargarian, P. Chow, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 540-544.
- [258] A. J. Hallett, C. J. Adams, K. M. Anderson, R. A. Baber, N. G. Connelly, C. J. Prime, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5899-5907.

- [259] P. K. Chattaraj, *Chemical reactivity theory a density functional view*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, **2009**.
- [260] Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, Y. L. Chang, Z. H. Lu, S. N. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13930-13933.
- [261] O. Nurnberg, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 163-175.
- [262] J. Wolf, persönliche Mitteilung.
- [263] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [264] N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J Chem Soc Dalton* **1980**, 2170-2181.
- [265] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A.* **2008**, *A64*, 112-122.

## 7 Anhang

### Anhang zur UV/Vis-Spektroskopie

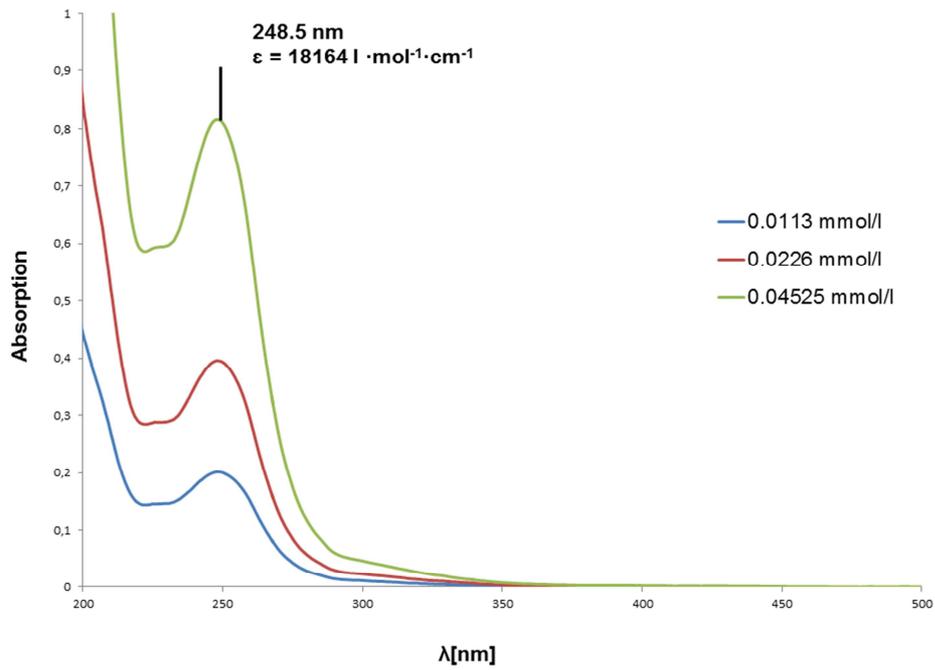
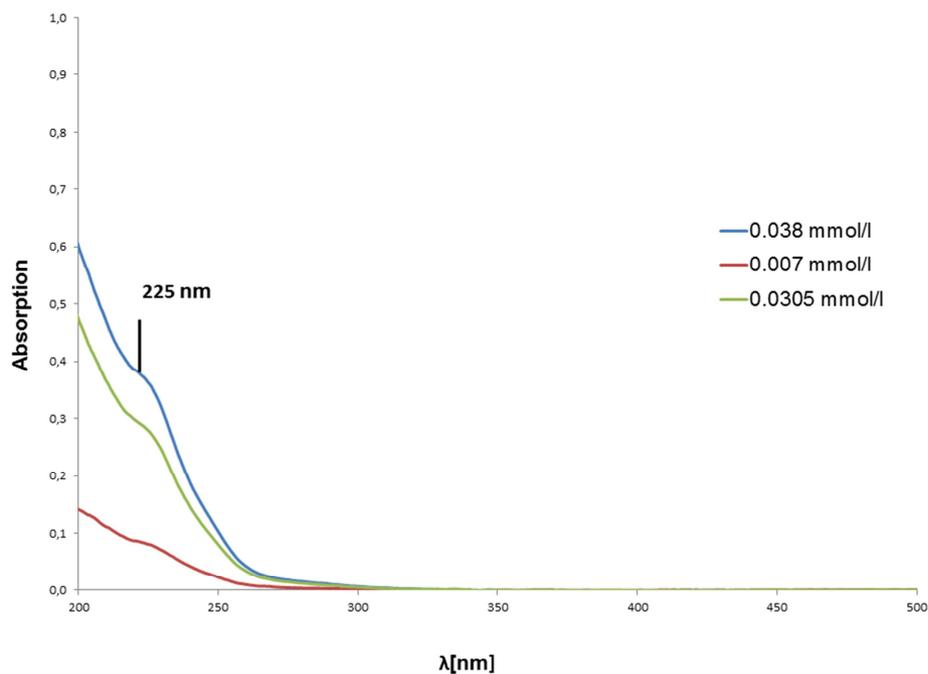
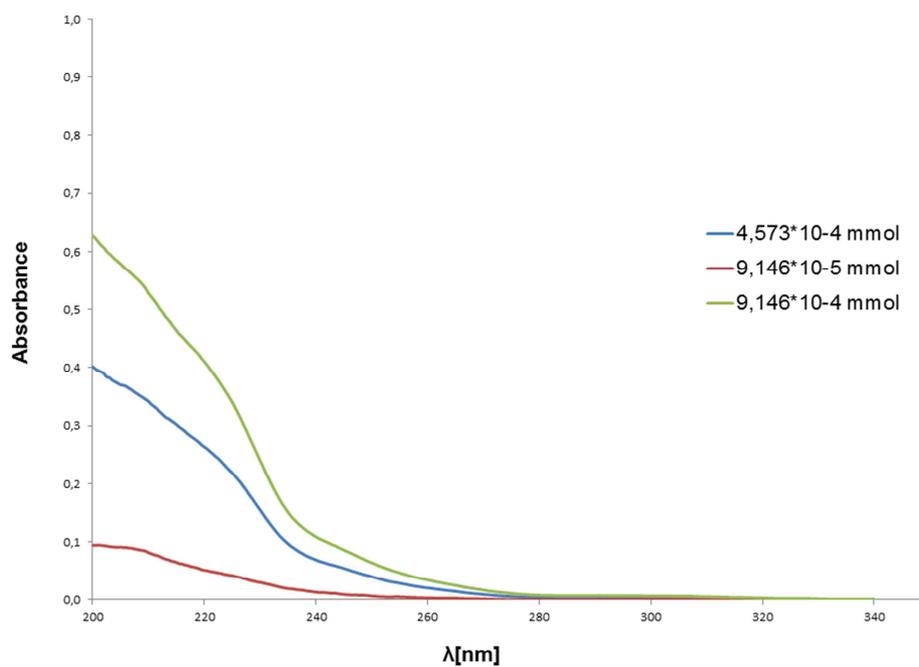


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **11** in Hexan.

Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **12** in Hexan..Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **13** in Hexan..

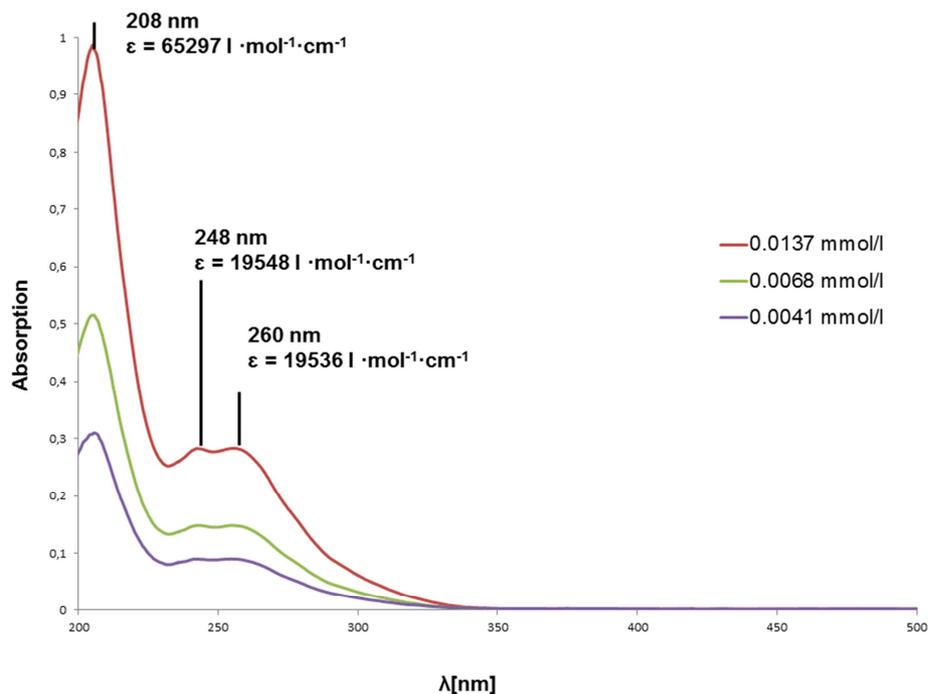


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **15** in Hexan..

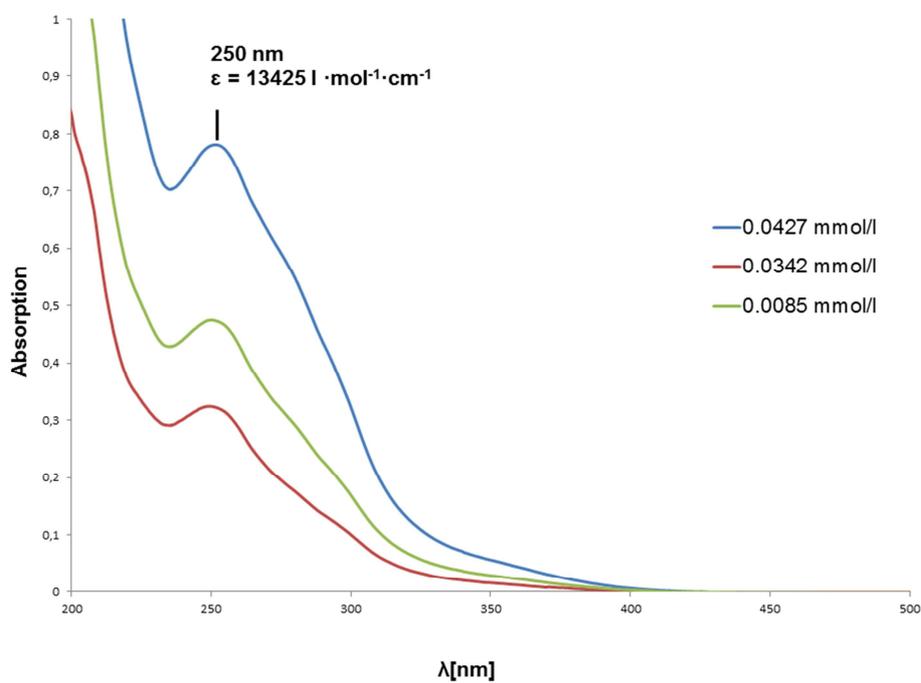


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **16** in Hexan..

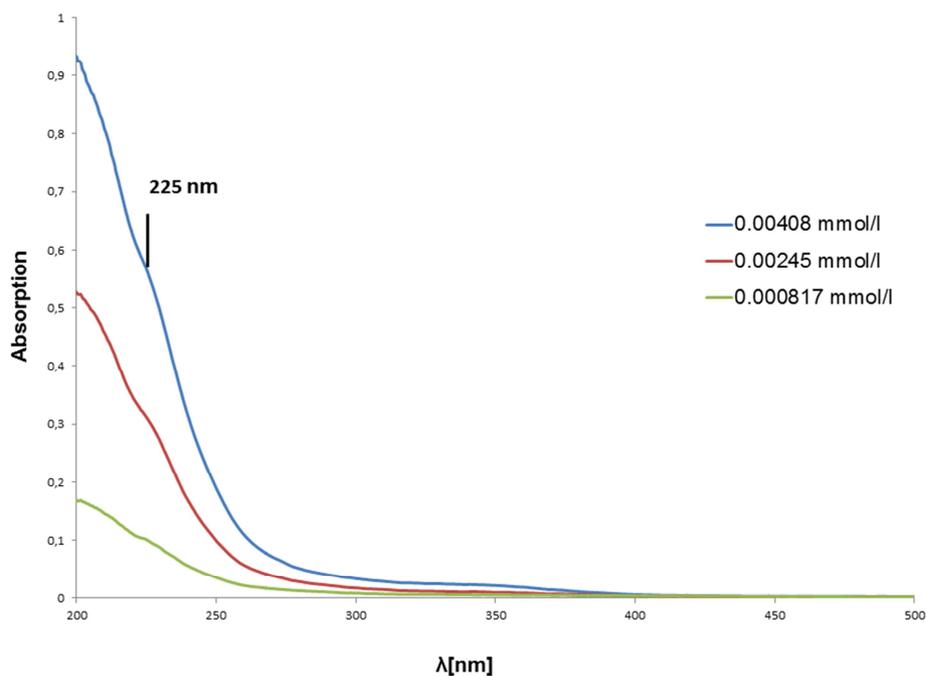


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **17** in Hexan..

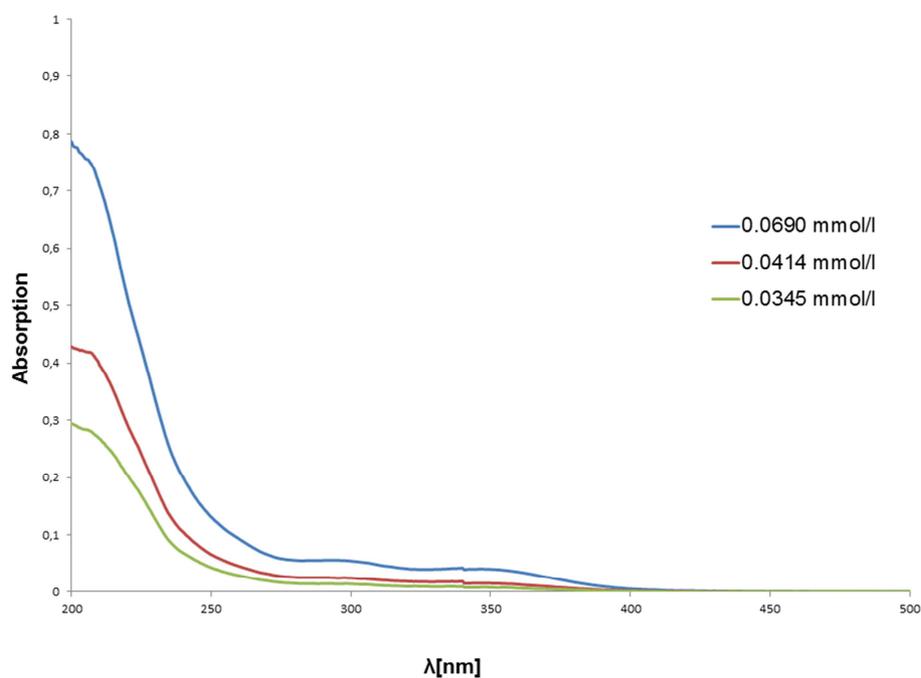


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **18** in Hexan..

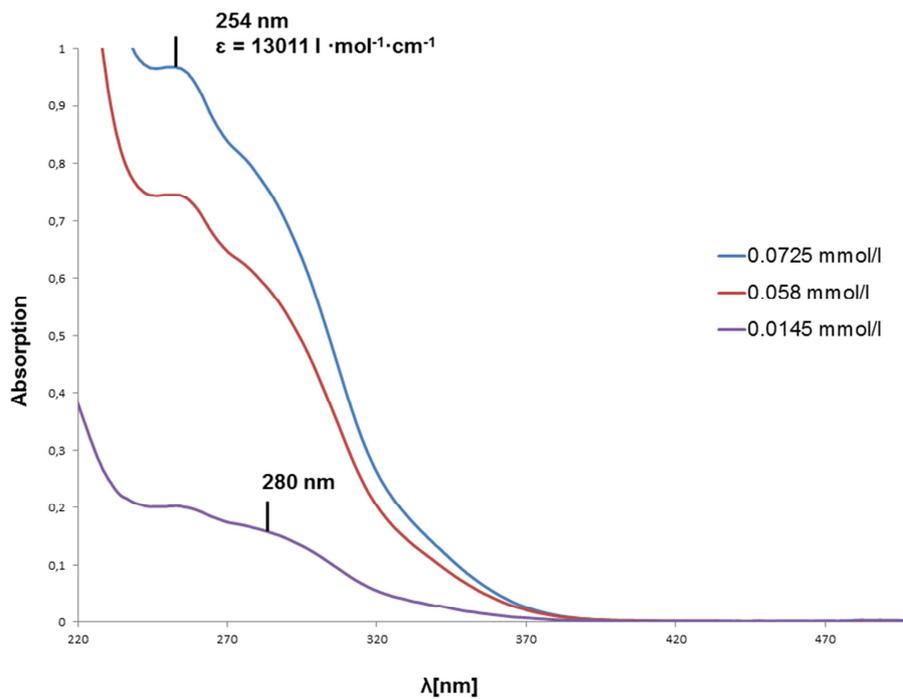


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **19** in Hexan.

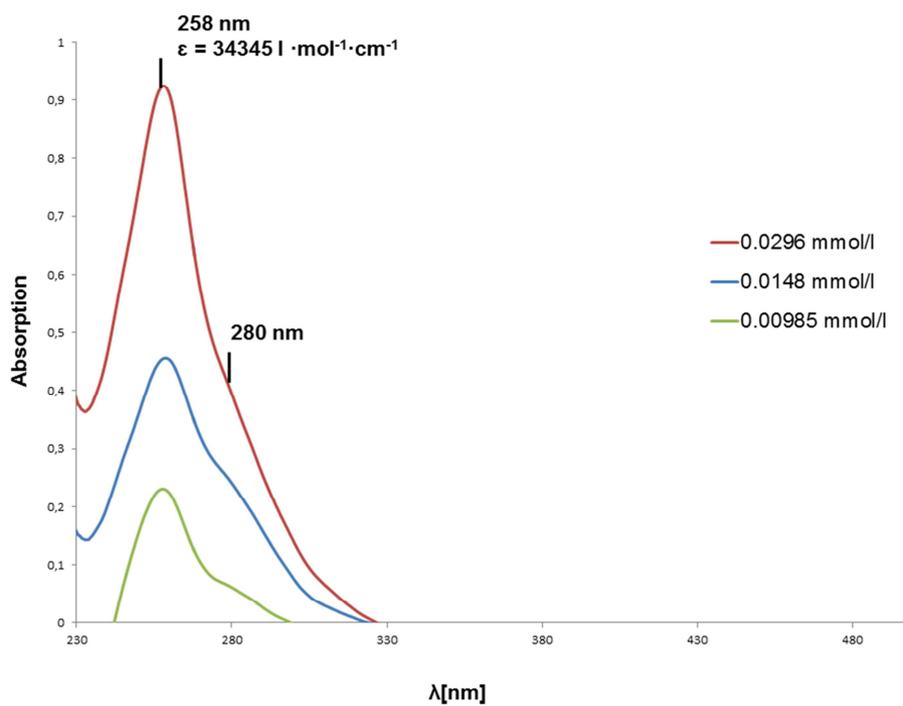


Abbildung: UV/Vis-Spektrum von **20** in Hexan..

---

**Anhang zur Kristallstrukturanalyse**

Die Daten wurden mittels  $\text{MoK}\alpha$ -Streuung und CCD-Flächendetektor mit einem Bruker X8 APEX II/Bruker Smart APEX I Diffraktometer mit Multi-layer Spiegel Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Paket<sup>[265]</sup> verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Nicht Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoff-Atome idealisierten Positionen zugewiesen und in die Berechnung der Strukturparameter mit einbezogen. Kristallographische Daten (CIF) wurden bei der Crystallographic Database Cambridge (CCDC) hinterlegt und können unter [www.ccdc.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.ac.uk/data_request/cif) angefordert werden. Wichtige Daten und Parameter sowie die CCDC-Nummern der Veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen entnommen werden.

# Anhang

Verbindung	9	7	11	12
CCDC	909309	909310	909314	909312
Empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> BNSi <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> B <sub>3</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	103(2)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a [Å]	8.3848(2)	8.3080(5)	19.4400(11)	27.347(4)
b [Å]	11.5802(4)	9.4176(6)	7.7986(4)	9.5289(14)
c [Å]	14.6971(4)	13.3380(8)	16.3633(9)	20.081(3)
$\alpha$ [°]	86.3430(10)	94.437(2)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	84.6610(10)	96.989(3)	110.116(3)	104.863(7)
$\gamma$ [°]	71.8370(10)	92.319(2)	90.00	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1349.15(7)	1031.41(11)	2329.4(2)	5057.6(13)
Z	4	2	4	8
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.093	1.125	1.059	1.033
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.173	0.158	0.150
F(000)	488	376	808	1728
Theta Weite	1.39 to 26.02°	1.54 to 26.82°	1.12 to 32.49°	2.10 to 26.14°
Gemessene Reflexe	28580	27638	33331	43760
Unabhängige Reflexe	5269	4342	8212	5033
min/max Transmission	0.6779/0.7453	0.6461/0.7454	0.6134/0.7464	0.5238/0.7453
Data / parameters / restraints	5269 / 305 / 0	4342 / 223 / 0	8212 / 289 / 92	5033 / 249 / 0
GOF	1.047	1.125	1.007	1.067
Finale R Indizes [ $>2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0350, wR <sup>2</sup> = 0.0955	R <sub>1</sub> = 0.0372, wR <sup>2</sup> = 0.0922	R <sub>1</sub> = 0.0502, wR <sup>2</sup> = 0.1104	R <sub>1</sub> = 0.0434, wR <sup>2</sup> = 0.1152
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0408, wR <sup>2</sup> = 0.0999	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sup>2</sup> = 0.0941	R <sub>1</sub> = 0.0996, wR <sup>2</sup> = 0.1295	R <sub>1</sub> = 0.0506, wR <sup>2</sup> = 0.1232
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.214 / -0.185	0.413 / -0.210	0.377 / -0.304	0.666 / -0.372

Verbindung	15	16	17	18
CCDC	864720	909311	909317	909315
Empirische Formel	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> B	C <sub>23</sub> H <sub>43</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>50</sub> B <sub>3</sub> N <sub>7</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>47</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
Temperatur [K]	174(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
a [Å]	8.4217(8)	12.7499(7)	16.0641(12)	10.7942(7)
b [Å]	11.4431(12)	8.9770(5)	11.2963(9)	11.7520(7)
c [Å]	21.645(2)	24.3871(13)	16.6406(14)	11.9824(7)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	104.257(3)
$\beta$ [°]	90.00	94.498(2)	90.811(3)	94.752(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	91.137(3)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2085.9(4)	2782.6(3)	3019.4(4)	1466.85(16)
Z	4	4	4	2
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.115	1.116	1.076	1.049
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.062	0.147	0.139	0.177
F(000)	752	1016	1072	508
Theta Weite	1.88 to 28.37°	1.60 to 26.02°	1.27 to 26.06°	1.76 to 26.73°
Gemessene Reflexe	42053	66699	100258	14651
Unabhängige Reflexe	5211	5456	5956	6063
min/max Transmission	0.6685869/0.993	0.6738/0.7453	0.6759/0.7453	0.4568/0.7454
Data / parameters / restraints	5211 / 250 / 0	5456 / 301 / 0	5956 / 314 / 0	6063 / 286 / 0
GOF	1.195	1.032	1.041	1.028
Finale R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0679, wR <sup>2</sup> = 0.1607	R <sub>1</sub> = 0.0357, wR <sup>2</sup> = 0.0929	R <sub>1</sub> = 0.0368, wR <sup>2</sup> = 0.0944	R <sub>1</sub> = 0.0528, wR <sup>2</sup> = 0.1374
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0759, wR <sup>2</sup> = 0.1654	R <sub>1</sub> = 0.0403, wR <sup>2</sup> = 0.0976	R <sub>1</sub> = 0.0471, wR <sup>2</sup> = 0.1004	R <sub>1</sub> = 0.0683, wR <sup>2</sup> = 0.1484
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.256 / -0.188	0.352 / -0.290	0.366 / -0.273	0.581 / -0.285

# Anhang

Verbindung	19	20	22	27
CCDC	909315	—	909313	853127
Empirische Formel	C <sub>37</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>51</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>57</sub> BP <sub>2</sub> Pt
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	172(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P1
<i>a</i> [Å]	8.8762(4)	8.3345(3)	10.9744(8)	8.642(5)
<i>b</i> [Å]	11.8267(6)	24.4935(8)	11.7456(9)	11.045(4)
<i>c</i> [Å]	15.1722(8)	21.7145(10)	13.8486(11)	11.476(6)
$\alpha$ [°]	85.547(2)	90.00	78.514(4)	105.638(11)
$\beta$ [°]	77.086(2)	96.7830(10)	72.072(3)	108.340(9)
$\gamma$ [°]	80.498(2)	90.00	76.311(3)	103.201(10)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1529.76(13)	4401.8(3)	1634.7(2)	940.7(8)
Z	2	4	2	1
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.139	0.988	1.147	1.380
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.065	0.056	0.065	3.837
<i>F</i> (000)	564	1408	608	398
Theta Weite	1.38 to 26.38°	1.89 to 26.77°	1.56 to 26.37°	2.04 to 28.30°
Gemessene Reflexe	53744	9348	65651	22429
Unabhängige Reflexe	6236	9348	6706	9128
min/max Transmission	0.6377/0.7454	0.6008/0.7454	0.6708/0.7454	0.6093/0.7457
Data / parameters / restraints	6236 / 369 / 0	9348 / 463 / 0	6706 / 397 / 116	9128 / 391 / 3
GOF	1.027	1.022	1.067	1.091
Finale R Indizes [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0437, wR <sup>2</sup> = 0.1158	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.1477	R <sub>1</sub> = 0.0533, wR <sup>2</sup> = 0.1410	R <sub>1</sub> = 0.0301, wR <sup>2</sup> = 0.0668
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1241	R <sub>1</sub> = 0.0858, wR <sup>2</sup> = 0.1605	R <sub>1</sub> = 0.0654, wR <sup>2</sup> = 0.1475	R <sub>1</sub> = 0.0301, wR <sup>2</sup> = 0.0669
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.272 / -0.239	0.296 / -0.359	0.559 / -0.317	1.878 / -0.509

Verbindung	30	34	41	43
CCDC	887791	—	887792	—
Empirische Formel	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> BN	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BCrNO <sub>3</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>49</sub> BCINPRh	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> B
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Pbca	P2 <sub>1</sub> /n	Pī
a [Å]	11.4615(6)	12.5749(10)	11.8512(10)	8.50(2)
b [Å]	10.0565(5)	13.2786(11)	11.5450(11)	12.77(5)
c [Å]	21.4994(10)	19.8647(13)	23.4526(19)	15.65(6)
α [°]	90.00	90.00	90.00	79.57(16)
β [°]	90.353(3)	90.00	103.152(4)	89.07(13)
γ [°]	90.00	90.00	90.00	88.20(12)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2478.0(2)	3316.9(4)	3124.7(5)	1670(10)
Z	8	8	4	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.025	1.310	1.309	1.091
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.057	0.697	0.703	0.060
F(000)	848	1376	1296	592
Theta Weite	1.89 to 26.41°	2.05 to 26.68°	1.78 to 26.79°	1.32 to 23.39°
Gemessene Reflexe	5061	28374	25302	63298
Unabhängige Reflexe	5061	3498	6604	4890
min/max Transmission	0.6207/0.7454	0.6151/0.7454	0.5897/0.7454	0.8608/1.0000
Data / parameters / restraints	5061 / 266 / 0	3498 / 196 / 0	6604 / 337 / 0	4890 / 399 / 108
GOF	1.113	1.035	1.084	1.044
Finale R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0594, wR <sup>2</sup> = 0.1472	R <sub>1</sub> = 0.0300, wR <sup>2</sup> = 0.0751	R <sub>1</sub> = 0.0798, wR <sup>2</sup> = 0.1624	R <sub>1</sub> = 0.0364, wR <sup>2</sup> = 0.0893
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0702, wR <sup>2</sup> = 0.1524	R <sub>1</sub> = 0.0395, wR <sup>2</sup> = 0.0799	R <sub>1</sub> = 0.1139, wR <sup>2</sup> = 0.1762	R <sub>1</sub> = 0.0415, wR <sup>2</sup> = 0.0929
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.267 / -0.225	0.407 / -0.383	2.876 / -2.183	0.154 / -0.179

# Anhang

Verbindung	44	45	46	48
CCDC	—	—	—	—
Empirische Formel	C <sub>57</sub> H <sub>70</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>59</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>73</sub> BClOP <sub>2</sub> Rh	C <sub>43</sub> H <sub>72</sub> BN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	173(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P <sub>2</sub> /c	P $\bar{1}$	P <sub>2</sub> /c
a [Å]	11.5165(8)	19.927(9)	9.8330(16)	12.8252(4)
b [Å]	14.9171(12)	18.683(10)	14.350(2)	20.1969(6)
c [Å]	15.0308(11)	11.255(6)	16.409(3)	16.9479(5)
c [Å]	93.716(4)	90.00	104.649(2)	90.00
$\alpha$ [°]	107.248(3)	100.333(11)	96.611(2)	101.0450(10)
$\beta$ [°]	99.859(3)	90.00	101.133(2)	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2411.2(3)	4122(4)	2164.9(6)	4308.7(2)
Z	2	4	2	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.147	1.068	1.235	1.222
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.066	0.060	0.559	0.501
F(000)	900	1440	860	1696
Theta Weite	1.40 to 26.86°	1.04 to 26.78°	2.14 to 26.15°	1.59 to 26.82°
Gemessene Reflexe	126573	35318	21339	76613
Unabhängige Reflexe	10290	8769	8506	9201
min/max Transmission	0.6624/0.7454	0.6437/0.7454	0.6185/0.7453	0.6420/0.7454
Data / parameters / restraints	10290 / 585 / 0	8769 / 487 / 138	8506 / 451 / 0	9201 / 462 / 0
GOF	1.036	1.067	1.000	1.040
Finale R Indizes [ $>2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0436, wR <sup>2</sup> = 0.1032	R <sub>1</sub> = 0.0617, wR <sup>2</sup> = 0.1585	R <sub>1</sub> = 0.0414, wR <sup>2</sup> = 0.1097	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sup>2</sup> = 0.1219
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0575, wR <sup>2</sup> = 0.1111	R <sub>1</sub> = 0.1063, wR <sup>2</sup> = 0.1816	R <sub>1</sub> = 0.0487, wR <sup>2</sup> = 0.1151	R <sub>1</sub> = 0.0593, wR <sup>2</sup> = 0.1305
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.344 / -0.254	0.414 / -0.493	0.785 / -0.314	2.246 / -1.742

---

Verbindung	50
CCDC	—
Empirische Formel	C <sub>43</sub> H <sub>69</sub> BNP <sub>2</sub> Rh
Temperatur [K]	100(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> [Å]	12.871(9)
<i>b</i> [Å]	20.354(11)
<i>c</i> [Å]	16.624(8)
<i>c</i> [Å]	90.00
$\alpha$ [°]	103.10(2)
$\beta$ [°]	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	4242(4)
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.215
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.507
<i>F</i> (000)	1656
Theta Weite	1.61 to 26.92°
Gemessene Reflexe	67498
Unabhängige Reflexe	9131
min/max Transmission	0.7015/0.7455
Data / parameters / restrains	9131 / 498 / 0
GOF	1.013
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sup>2</sup> = 0.0705
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0598, wR <sup>2</sup> = 0.0773
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.553 / -0.405

---

## Nummerierte Verbindungen

1.  $[(OC)_5Cr=BN(SiMe_3)_2]$
2.  $[Cr(CO)_3(MeCN)_3]$
3. 1-Methyl-3-di(isopropyl)amin-1,3-azaborinin
4. 1,2-mesityl-3-(2,6-dimethyl)phenyl-boriren
5. 2,3-Di(trimethylsilyl)-Fp\*boriren
6. 1-Bis(trimethylsilyl)-2,3-di(trimethylsilyl)-boriren
7. 1-Bis(trimethylsilyl)-2,3-di(phenyl)-boriren
8. 1-Bis(dimethylamino)boryl-2-trimethylsilyl-acetylen
9. Bis{bis(dimethylamino)boryl}-acetylen
10. Bis(dicyclohexylphosphanyl)-acetylen
11. 1-Bis(trimethylsilyl)-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren
12. 1-Bis(trimethylsilyl)-2,3-bis{bis(dimethylaminoboryl)}-boriren
13. 1-Bis(trimethylsilyl)-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren
14. ein verbrückter Chrom-Bisborylenkomplex
15. 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren
16. IMe-Addukt von -Bis(trimethylsilyl)-2-bis(dimethylamino)boryl-3-phenyl-boriren
17. IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)-2,3-bis{bis(dimethylaminoboryl)}-boriren
18. IMe-Addukt von 1-Bis(trimethylsilyl)-2-bis(dimethylamino)boryl-3-trimethylsilyl-boriren
19. IMe-Addukt von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren
20. IMes-Addukt von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren
21. Py-Addukt von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren
22. DMAP-Addukt von 1,2-Dimesityl-3-phenyl-boriren
23. (Z)-Hydroxy(mesityl)(1-mesityl-2-phenylvinyl)boran
24.  $[RhCl(PiPr_3)_2]$
25.  $[Pt(PCy)_2]$

- 
26.  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$
27.  $\text{cis-}[\kappa^2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Mes})\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$
28.  $\text{cis-}[\kappa^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CC}(\text{Mes})=\text{C}(\text{Ph})\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$
29.  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$
30. 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-Azaborinin
31. 1-*tert*-Butyl-2-di(phenyl)amino-1,2-Azaborinin
32. 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-Azaborinin
33. 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-Azaborinin
34.  $[\kappa^6\text{-}1,4\text{-}\{\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{B}(t\text{Bu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{N}(t\text{Bu})\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$
35.  $[\kappa^6\text{-}1,3\text{-}\{\text{B}(\text{NiPr}_2)\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$
36.  $[\kappa^6\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{Ph})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{Cr}(\text{CO})_3]$
37.  $[\text{RhCl-}\eta^2\text{-(HC}\equiv\text{CH)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
38.  $[\kappa^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$
39.  $[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
40.  $[\text{RhCl-}\eta^2\text{-(PhC}\equiv\text{CPh)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
41.  $[\kappa^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$
42. 1,4-Di-*tert*-butyl-2,3-diphenyl-1,4-Azaborinin
43. Di(mesityl)borylacetylen
44. IMe-Addukt von Di(mesityl)borylacetylen
45. 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-((1-mesityl-5,7-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[b]borol-2-yl)methylene)-2,3-dihydro-1H-imidazol
46.  $[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{BMes}_2\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
47.  $[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
48.  $[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{IMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
49.  $[\text{RhHCl}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
50.  $[\text{Rh}(\text{-C}\equiv\text{C-BMes}_2)(\text{Py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$
-

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundlegende Eigenschaften von Bor. A: trigonale-planare Geometrie; B: $p-\pi^*$ -Konjugation; C: Lewis-Acidität.....	1
Abbildung 2: Einbau der Bor-Funktionalität an den Enden eines $\pi$ -konjugierten Systems. ....	2
Abbildung 3: Oligothiophene mit Boryl-Substituenten an den Enden. ....	2
Abbildung 4: Beispiele für Donor-Akzeptor-Systeme mit $\text{BMes}_2$ -Substituenten. ....	3
Abbildung 5: Einbau von Bor-Funktionalitäten direkt in die Hauptkette (A) oder in lateraler Position (B). ....	3
Abbildung 6: Unsubstituierte Grundkörper wichtiger Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen. ....	6
Abbildung 7: Quarternisierung eines Borols mit einer neutralen Lewis-Base (links) und eines Borepins mit einer anionischen Lewis-Base (rechts). Das $\text{PMe}_3$ -Addukt des Borabenzols (mittig). ....	7
Abbildung 8: Relative Lage der HOMO und LUMO von $\text{N}_2$ , CO, BF und $\text{BNH}_2$ . ....	9
Abbildung 9: CC / BN-Isosterie.....	10
Abbildung 10: Grundkörper der BN-Analoga von Benzol. ....	11
Abbildung 11: BN-Tolan und Di-BN-Tolan. ....	16
Abbildung 12: Cyclopropenyl-Kation (links) und Boriren (rechts). ....	18
Abbildung 13: Molekülstruktur von <b>9</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	23
Abbildung 14: Molekülstruktur von <b>7</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	26
Abbildung 15: Cyclovoltogramm der Verbindung <b>11</b> . ....	28
Abbildung 16: Molekülstruktur von <b>11</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	29
Abbildung 17: Molekülstruktur von <b>12</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	31
Abbildung 18: Cyclovoltogramm von Verbindung <b>15</b> . ....	38

---

---

Abbildung 19: Molekülstruktur von <b>15</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	38
Abbildung 20: Molekülstruktur von <b>16</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	44
Abbildung 21: Molekülstruktur von <b>17</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	46
Abbildung 22: Molekülstruktur von <b>18</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	48
Abbildung 23: Molekülstruktur von <b>19</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	51
Abbildung 24: Molekülstruktur von <b>20</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	53
Abbildung 25: Das $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Verbindung <b>21</b> bei verschiedenen Temperaturen. ....	55
Abbildung 26: Molekülstruktur von <b>22</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	57
Abbildung 27: Cyclovoltogramm von Verbindung <b>27</b> . ....	71
Abbildung 28: Molekülstruktur von <b>27</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	72
Abbildung 29: Schematische Darstellung der relevanten Bindungsmodi in $\sigma$ -Komplexen. ....	75
Abbildung 30: Berechnete Bindungslängen (rot, [Å]), Wiberg Bindungsindizes (schwarz), normal Ladungen (blau). ....	76
Abbildung 31: NBOs von <b>27</b> mit dativer Wechselwirkung von der B–C- $\sigma$ -Bindung zum Platin-Zentrum und der dativen Wechselwirkung vom Platin-Zentrum zum Bor-Atom. ....	77
Abbildung 32: Umsetzung von <b>27</b> mit Tolan. ....	77
Abbildung 33: Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die C1–C2- (oben) und B1–N1-Bindungslänge (unten). ....	79
Abbildung 34: Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die Verschiebung der Boriren-Ringatmung [ $\text{cm}^{-1}$ ] (oben) und den C1-B1-C2-Winkel [ $^\circ$ ] (unten). ....	80

---

# Anhang

---

Abbildung 35: Anzahl der Boryl-Gruppen aufgetragen gegen die B–C-Bindungslänge [Å] (oben) und die <sup>13</sup> C-NMR-Verschiebung der Ring-Kohlenstoff-Atome [ppm] (unten). .....	81
Abbildung 36: Auftretende und unterdrückte Wechselwirkungen in <b>12</b> . Links: BNN-Ebene steht senkrecht zum $\pi$ -System des Boriren-Rings. Rechts: Wechselwirkungen im $\pi(\text{NBC}_2(\text{BN}_2)_2)$ -System. ....	86
Abbildung 37: Ausgewählte Molekülorbitale von <b>11</b> , <b>12</b> und <b>15</b> . .....	87
Abbildung 38: Benzol (A) und die verschiedenen Isomere des isosteren Azaborinins (1,2: B; 1,3:C; 1,4:D). ....	90
Abbildung 39: Retrosynthese eines 1,4-Azaborinins. ....	90
Abbildung 40: UV/Vis-Spektrum von <b>30</b> in Hexan. ....	93
Abbildung 41: Molekülstruktur von <b>30</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	93
Abbildung 42: Grenzorbitale des konjugierten aromatischen sechs $\pi$ -Elektronensystems von <b>30</b> (Isofläche = 0.06 a.u.). ....	95
Abbildung 43: Schematische Darstellung der Reaktivität von Azaborininen am Beispiel des 1,2-Isomers. ....	97
Abbildung 44: UV/Vis-Spektrum von <b>34</b> in Hexan. ....	100
Abbildung 45: UV/Vis-Spektrum von <b>34</b> in THF. ....	101
Abbildung 46: Cyclovoltogramm von Verbindung <b>34</b> in THF. ....	102
Abbildung 47: Molekülstruktur von <b>34</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	102
Abbildung 48: Molekülstruktur von <b>41</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	111
Abbildung 49: Carbene (A) und Vinylidene (B) sowie Metall-Carben- (C), Metall-Vinyliden- (D), Metall-Allenyliden- (E) und allgemein Metall-Cummulen-Komplexe (F). ....	115
Abbildung 50: Molekülstruktur von <b>43</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	120
Abbildung 51: Molekülstruktur von <b>44</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	123

---

Abbildung 52: Nummerierte Positionen in Verbindung <b>45</b> .....	124
Abbildung 53: UV/Vis-Spektrum von <b>45</b> in Hexan. ....	126
Abbildung 54: Cyclovoltogramm von Verbindung <b>45</b> in THF. ....	126
Abbildung 55: Molekülstruktur von <b>45</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	127
Abbildung 56: Bekannte Boraindane. ....	127
Abbildung 57: UV/Vis-Spektrum von <b>46</b> in Hexan. ....	132
Abbildung 58: Molekülstruktur von <b>46</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	133
Abbildung 59: Berechneter Mechanismus der Bildung von <b>46</b> . ....	136
Abbildung 60: UV/Vis-Spektrum von <b>48</b> in Hexan. ....	141
Abbildung 61: Solvatochromer Effekt bei <b>48</b> . ....	142
Abbildung 62: UV/Vis-Spektren von <b>46</b> und <b>48</b> in Hexan. ....	143
Abbildung 63: Cyclovoltogramm von Verbindung <b>48</b> in THF .....	143
Abbildung 64: Molekülstruktur von <b>48</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	144
Abbildung 65: Berechneter Mechanismus der Bildung von <b>48</b> . ....	146
Abbildung 66: Grenzorbitale in <b>48</b> .....	147
Abbildung 67: $f(+)$ Fukui (links) und $f(-)$ Fukui (rechts). ....	148
Abbildung 68: Molekülstruktur von <b>50</b> im Kristall. Die thermischen Ellipsoiden repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht dargestellt. ....	151
Abbildung 69: Nummerierte Positionen in <b>45</b> . ....	197

---

## Verzeichnis der Reaktionsschemata

Schema 1: Darstellung eines Polymers mit Boryl-Funktionalität in der Hauptkette.....	4
Schema 2: Darstellung lateral Boryl-funktionalisierter Polymere mit bereits vor der Polymerisation erfolgter Borylierung. ....	5
Schema 3: Darstellung lateral Boryl-funktionalisierter Polymere mit Einführung der Boryl-Substituenten nach der Polymerisation. ....	5
Schema 4: Synthese von Borolen durch Salzeleminierung einer difunktionellen Organometall-Verbindung mit Halogenboranen. ....	7
Schema 5: Darstellung von Borata-Benzol durch Bor-Insertion in einen $\eta^6$ -Ring und anschließende Abspaltung des Bor-Rings.....	8
Schema 6: Darstellung eines intermediären Borirens (A) und seines Dimerisierungsproduktes (B). ....	8
Schema 7: Borylen-Transfer auf ein Olefin. ....	9
Schema 8: Darstellung eines 1,3-Diaza-2,4-diborinins durch [4+2]-Cycloaddition. ....	11
Schema 9: Darstellung eines 1,3-Diaza-2,4-diborinins durch Dimerisierung eines aromatischen Amin-Boran-Adduktes. ....	12
Schema 10: Darstellung eines 2,3-Diaza-1,4-diborinins durch Umsetzung von Thiaborolen mit Hydrazinen....	12
Schema 11: Darstellung eines 1,5-Diaza-2,4-diborinin Ringsystems. ....	13
Schema 12: Darstellung von 1,2-Azaborininen. ....	13
Schema 13: Darstellung eines 1,2-Azaborins durch Ringschluss-Metathese.....	14
Schema 14: Darstellung des 1,2-Dihydro-1,2-azaborinins.....	15
Schema 15: Darstellung des 1,3-Azaborinins <b>3</b> . ....	16
Schema 16: Synthese eines Dinaphthoazaborins. ....	16
Schema 17: Darstellung eines Borirens durch Abfangen von freiem Borylen.....	18
Schema 18: Darstellung von Borirenen durch Reaktion eines Halogendiborans(4) mit einem Stannylalkin. ....	18

---

Schema 19: Darstellung von Borirenen durch Reduktion von Dithiaborolen. ....	19
Schema 20: Darstellung von Triarylborirenen durch Photoisomerisierung. ....	19
Schema 21: Darstellung eines Ferroborens ( <b>5</b> ) durch photochemischen Boryltransfer. ....	19
Schema 22: Darstellung von Borirenen mittels Boryltransfer. ....	20
Schema 23: Darstellung von <b>8</b> . ....	22
Schema 24: Darstellung von <b>9</b> . ....	23
Schema 25: Darstellung von <b>10</b> . ....	24
Schema 26: Darstellung von <b>7</b> . ....	25
Schema 27: Darstellung von <b>11</b> . ....	27
Schema 28: Darstellung von <b>12</b> . ....	30
Schema 29: Darstellung von <b>13</b> . ....	33
Schema 30: Geplante Reaktion von Borylenkomplexen mit phosphanyl-funktionalisierten Alkinen. ....	34
Schema 31: Darstellung von <b>14</b> (Umsetzung K). ....	36
Schema 32: Darstellung von <b>15</b> . ....	37
Schema 33: Bisher durchgeführte Untersuchungen zur Reaktivität von 1,2,3-(Trimesityl)boriren. ....	40
Schema 34: Hydroborierung von 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-diethylboriren. ....	40
Schema 35: Untersuchung der Reaktivität von Eisen-Boriren-Komplexen. ....	41
Schema 36: Untersuchung der Reaktivität von Platin-Boriren-Komplexen. ....	42
Schema 37: Darstellung von <b>16</b> . ....	43
Schema 38: Darstellung von <b>17</b> . ....	45
Schema 39: Darstellung von <b>18</b> . ....	47
Schema 40: Umsetzung der Aminoborene <b>11</b> , <b>12</b> und <b>13</b> mit Stickstoff-Basen. ....	49

---

# Anhang

---

Schema 41: Umsetzung der Aminoborirene <b>11</b> , <b>12</b> und <b>13</b> mit Phosphor-Basen. ....	50
Schema 42: Darstellung von <b>19</b> . ....	50
Schema 43: Darstellung von <b>20</b> . ....	52
Schema 44: Umsetzung von <b>15</b> mit Pyridin. ....	54
Schema 45: Darstellung von <b>22</b> . ....	56
Schema 46: Umsetzung von <b>15</b> mit Phosphor-Basen.....	58
Schema 47: Umsetzung der Basen-Addukte <b>16</b> , <b>17</b> , <b>18</b> , <b>19</b> , und <b>22</b> mit BPF <sub>3</sub> .....	59
Schema 48: Darstellung von <b>23</b> . ....	59
Schema 49: Geplante Reaktionen von <b>15</b> mit Carbonyl-Komplexen.....	61
Schema 50: Geplante Reaktionen von <b>15</b> mit Gruppe-6-Nitril-Komplexen. ....	63
Schema 51: Geplante Reaktionen von <b>15</b> mit Gruppe-8-Komplexen. ....	64
Schema 52: Geplante Reaktionen von <b>15</b> mit Gruppe-9-Komplexen. ....	66
Schema 53: Geplante Reaktion von <b>15</b> mit Gruppe-10-Komplexen. ....	67
Schema 54: Darstellung von <b>27</b> . ....	69
Schema 55: Metall-vermittelte Borylierung.....	75
Schema 56: Darstellung von <b>30</b> . ....	92
Schema 57: Darstellung von <b>34</b> . ....	99
Schema 58: Umsetzung von <b>24</b> mit <b>29</b> bei RT oder 80 °C.....	105
Schema 59: Umsetzung von <b>37</b> mit <b>29</b> in THF oder Benzol.....	106
Schema 60: Umsetzung von <b>39</b> mit <b>29</b> .....	108
Schema 61: Umsetzung von <b>38</b> mit Acetylen. ....	109
Schema 62: Umsetzung von <b>40</b> mit <b>29</b> .....	110

---

Schema 63: Umsetzung von <b>41</b> mit Acetylen und Tolan. ....	113
Schema 64: Postulierter Mechanismus der formal katalytischen 1,4-Azaborinin Synthese. ....	114
Schema 65: Isoelektronische Beziehung zwischen Alkinen (links) und Vinylidenen (rechts). ....	115
Schema 66: Mögliche Mechanismen der Bildung von Metall-Vinyliden-Komplexen. ....	116
Schema 67: Umwandlung von Bororganyle in andere funktionelle Gruppen. ....	116
Schema 68: Reaktivität von Alkinen in der Koordinationssphäre von Rhodium. R = z. B. H, SiMe <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> H. ....	117
Schema 69: Darstellung von <b>43</b> . ....	119
Schema 70: Umsetzung von <b>43</b> mit PiPr <sub>3</sub> . ....	121
Schema 71: Darstellung von <b>44</b> . ....	122
Schema 72: Darstellung von <b>45</b> . ....	124
Schema 73: Verhinderte Quarternisierung des Bor-Atoms von <b>43</b> . ....	129
Schema 74: Michael-Typ-artiger Angriff von IDip auf <b>43</b> . ....	130
Schema 75: Darstellung von <b>46</b> . ....	131
Schema 76: Umsetzung von <b>24</b> mit <b>43</b> zu <b>47</b> und <b>46</b> . ....	134
Schema 77: Gleichgewicht zwischen <b>47</b> und <b>46</b> . ....	135
Schema 78: Geplante Reaktionen von <b>46</b> zum Austausch der Dimesitylboryl-Gruppe. ....	137
Schema 79: Geplante Reaktionen von <b>46</b> . ....	139
Schema 80: Darstellung von <b>48</b> . ....	140
Schema 81: Reduktions- und Oxidationsschritte von <b>48</b> . ....	144
Schema 82: Umsetzung von <b>46</b> mit Py. ....	149
Schema 83: Darstellung von <b>50</b> . ....	150
Schema 84: Darstellung der Aminoborirene <b>7</b> , <b>11</b> , <b>12</b> und <b>13</b> durch photochemischen Boryltransfer. ....	153

---

# Anhang

---

Schema 85: Umsetzung der Aminoborirene <b>11</b> , <b>12</b> und <b>13</b> mit Lewis-Basen.....	154
Schema 86: Umsetzung des Triarylborirens <b>15</b> mit Lewis-Basen. ....	154
Schema 87: Dequarternisierung von Boriren-Addukten mit BPf <sub>3</sub> . ....	155
Schema 88: Darstellung und Reaktivität des B–C-σ-Komplexes <b>27</b> . ....	155
Schema 89: Darstellung und Reaktivität von <b>30</b> . ....	157
Schema 90: Postulierter Mechanismus für die Metall-vermittelte Darstellung von 1,4-Azaborininen.....	158
Schema 91: Reaktivität von <b>43</b> in Abhängigkeit von der NHC-Größe. ....	159
Schema 92: Darstellung von <b>46</b> . Charakterisierung des Intermediats <b>47</b> . ....	159
Schema 93: Reaktivität von <b>46</b> . ....	160

---

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Umsetzungen von Borylenkomplexen mit phosphanyl-funktionalisierten Alkinen.....	35
Tabelle 2: Umsetzung von <b>15</b> mit Carbonyl-Verbindungen. ....	62
Tabelle 3: Umsetzung von <b>15</b> mit Gruppe 6-Nitril-Komplexen.....	64
Tabelle 4: Umsetzung von <b>15</b> mit Gruppe-8-Komplexen. ....	65
Tabelle 5: Umsetzung von <b>15</b> mit Gruppe-9-Komplexen. ....	67
Tabelle 6: Umsetzung von <b>15</b> mit Gruppe-10-Komplexen. ....	68
Tabelle 7: $^1J_{Pt-P}$ Kopplungskonstante für verschiedene <i>cis</i> -(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtL/L <sub>2</sub> -Komplexe.....	71
Tabelle 8: Lage der Redoxwellen [V] einer Serie von Pt-Komplexen.....	72
Tabelle 9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 1,2-Dimesityl-3-phenylboriren-Derivaten.....	73
Tabelle 10: $^{13}C$ -NMR-Verschiebung [ppm], IR-Absorption [cm <sup>-1</sup> ] und Bindungslängen [Å] des Boriren-Rings von <b>15</b> , <b>13</b> , <b>8</b> , <b>11</b> und <b>12</b> .....	78
Tabelle 11: $^{13}C$ -NMR-Verschiebung [ppm], IR-Absorption [cm <sup>-1</sup> ] und Bindungslängen [Å] des Boriren-Rings von <b>16</b> , <b>17</b> , <b>18</b> , <b>19</b> , <b>20</b> , <b>21</b> , und <b>22</b> .....	83
Tabelle 12: Zusammensetzung der Bindungsenergien [kcal/mol] und R-B-Bindungslängen [Å] (R = N, C) für ausgewählte Borirene. ....	85
Tabelle 13: Bindungslängen [Å], Normalladungen [e] und Energieverteilungen [kcal/mol] einer Serie von Borirenen und ihrer Basen-Addukte. ....	88
Tabelle 14: NICS Werte für <b>7</b> , <b>11</b> , <b>12</b> und <b>17</b> . ....	89
Tabelle 15: Bindungslängen [Å] in <b>30</b> , <b>31</b> und <b>3</b> . ....	94
Tabelle 16: Relative Stabilitäten [kcal/mol] und NICS-Werte [ppm] der verschiedenen Isomere.....	96
Tabelle 17: Umsetzung von <b>30</b> mit Säuren und Basen.....	98
Tabelle 18: CO-Streckschwingungen [cm <sup>-1</sup> ] der Azaborin-Halbsandwich-Komplexe <b>34</b> , <b>35</b> und <b>36</b> . ....	100
Tabelle 19: Strukturelle Parameter [Å] von <b>34</b> , <b>35</b> und <b>36</b> . ....	103

---

# Anhang

---

Tabelle 20: Umsetzung von <b>46</b> mit verschiedenen Verbindungen.....	138
Tabelle 21: Umsetzung von <b>46</b> mit verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen.....	139