

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



Synthese, Struktur und Reaktivität
Basen-stabilisierter Borane und Diborene

Dissertation

Philipp Bissinger

Würzburg 2013

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG

Synthese, Struktur und Reaktivität
Basen-stabilisierter Borane und Diborene

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

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

vorgelegt von Philipp Bissinger
aus Ochsenfurt
Würzburg 2013

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 07.06.2013

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
4. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
5. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 29.07.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Nina
&
Meiner Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2010 bis Mai 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Monoborane NHC Adducts in the Coordination Sphere of Transition Metals

P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki

Organometallics **2010**, *29*, 3987–3990.

Trapping the Elusive Parent Borylene

P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer

Angew. Chem. **2011**, *123*, 4801–4804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.

Generation of a Carbene-Stabilized Bora-borylene and its Insertion into a C–H Bond

P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner

J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 19044–19047.

Base-stabilized Diborenes: Selective Generation and η^2 Side-on Coordination to Silver(I)

P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas

Angew. Chem. **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.

An Electron-Precise, Tetrahedral μ_3 Boride Complex

P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, K. Radacki

Angew. Chem. **2013**, *125*, DOI: 10.1002/ange.201302828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, DOI: 10.1002/anie.201302828.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit unter hervorragenden Bedingungen die Doktorarbeit anfertigen zu können. Danke für wissenschaftliche Freiheit, Geduld, die Begeisterung für die Chemie und das Interesse an Neuem, die stete Diskussionsbereitschaft und dafür, Mensch geblieben zu sein. Vielen Dank.

Dr. Alexander Damme und Dr. Thomas Kupfer ein herzliches Dankeschön für jahrelange gemeinsame Laborarbeit, gemessene Kristallstrukturen, Rechnungen, Edukte, gemeinsame Publikationen und die Korrektur des Manuskripts. Vor allem aber danke ich euch für eine gute Zeit. Ihr habt maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, Danke.

Bei Christina Claes und Annika Gackstatter bedanke ich mich für die Mitarbeit im Labor, die Fortführung des Themas und die Verstärkung der Labormannschaft im vierten Stock.

Tobias Wehner und Marco Adler sei für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeiten gedankt.

Dank geht an den X-dominion Dr. Krzysztof Radacki für die Messung von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie an seine X-minions Dr. Alexander Damme, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Katharina Kraft und Dr. Peter Brenner.

Die Vermessung von Substanzen jeglicher Güte sowie die Interpretation der erhaltenen Daten wurde durch die tatkräftige und widerstandslose Unterstützung durch ein fachkundiges Gremium bewältigt. Mein Dank geht an: Christian Hörl, Dr. Daniela Gamon, Hauke Kelch, Johannes Wahler (UV/Vis); Dr. Ivo Krummenacher (ESR, CV); Dr. Carsten Kollann, Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer (NMR); Dr. Andreas Steffen (Fluoreszenz); Thomas Kramer (IR); Sascha Stellwag-Konertz (IR, GPC); Kai Hammond (DSC, GC/MS); Dr. George Whittell (DLS); Dr. Stephan Wagner (MALDI-TOF); Liselotte Michels und Sabine Timmroth (CHN).

Für die Anfertigung quantenchemischer Rechnungen sowie deren Interpretation möchte ich mich bei Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Alfredo Vargas bedanken.

Bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für eine reibungslose Zusammenarbeit, überlassene Chemikalien, die Pflege und Wartung der

Infrastruktur, Ratschläge und hilfreiche Diskussionen, Gerede und sinnloses Geschwätz, sowie eine entspannte Arbeitsatmosphäre. Weiterhin möchte ich mich bei all denen entschuldigen, die hier namentlich nicht genannt sind, es aber verdient hätten.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, deren unentwegte Unterstützung Studium und Promotion ermöglichte. *Nina*, vielen lieben Dank für Alles.

Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|---------------------|---|-----------|---|
| 2c2e-Bindung | zwei-Zentren zwei-Elektronen Bindung | IMes | 1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)- imidazol-2-yliden |
| 9-BBN | 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan | IR | Infrarot |
| Ar ^f | 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl | ItBu | 1,3-Di- <i>tert</i> -butylimidazol-2-yliden |
| BDE | Bindungsdissoziations-Energie | <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| Bu | Butyl | LDBB | Lithium-di- <i>tert</i> -butylbiphenylid |
| CAAC | cyclisches Alkyl-amino-carben | LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| CCDC | Cambridge Crystallographic Data Centre | m | Multiplett |
| CIF | Crystallographic Information File | MALDI-TOF | Matrix-unterstützte Laser- Desorption/Ionisation mit Flugzeitanalysator |
| cod | Cyclooctadien | Me | Methyl |
| Cp | Cyclopentadienyl | Mes | 1,3,5-Trimethylbenzol |
| Cy | Cyclohexyl | min | Minute |
| d | Dublett | MS | Massenspektrometrie |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | NBO | Natural Bond Orbital |
| Dip | 1,3-(Diisopropyl)benzol | NHC | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |
| DLS | Dynamische Lichtstreuung | NMR | Kernmagnetische Resonanz |
| DOSY | Diffusion Ordered Spectroscopy | Np | <i>neopentyl</i> |
| dppm | Bis(diphenylphosphino)methan | PE | Promotionsenergie |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry | Ph | Phenyl |
| Dur | 1,2,4,5-Tetramethylbenzol | PPB | Pentaphenylborol |
| EA | Elektronenaffinität | ppm | parts per million |
| El. Anal. | Elementaranalyse | Pr | Propyl |
| ELF | Elektronen Lokalisierungs Funktion | q | Quartett |
| ESR | Elektronen-Spin-Resonanz | R | Rest |
| Et | Ethyl | RT | Raumtemperatur |
| FWHM | Halbwertbreite | s | Singulett |
| GC | Gaschromatographie | SIMes | 1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)- imidazolidin-2-yliden |
| GPC | Gel-Permeations-Chromatographie | SOMO | Singly Occupied Molecular Orbital |
| h | Stunde | t | Triplett |
| HBcat | Catecholboran | TD-DFT | zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie |
| HBpin | Pinakolboran | THF | Tetrahydrofuran |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital | TMP | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid |
| HV | Hochvakuum | TMS | Tetramethylsilan |
| <i>i</i> | iso | UV/Vis | Ultraviolett/sichtbar |
| IBip | 1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazol-2- yliden | WBI | Wiberg Bond Index |
| IMe | 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden | δ | chemische Verschiebung |
| IMe·CO ₂ | 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat | λ | Wellenlänge |
| IMe ^{Me} | 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden | | |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| I Einleitung | 1 |
| 1 <i>N</i> -heterocyclische Carbene..... | 1 |
| 2 Elektronische Struktur <i>N</i> -heterocyclischer Carbene | 4 |
| 3 NHC-Boran Addukte..... | 6 |
| 3.1 Synthese von NHC-Boran Addukten | 6 |
| 3.2 Reaktivität und Eigenschaften von NHC-Boran Addukten | 7 |
| 3.3 Charakterisierung von NHC-Boran Addukten | 15 |
| II Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Borane | 17 |
| 1 NHC·BH ₃ : σ-Boran-Komplexe..... | 20 |
| 1.1 Synthese und Struktur | 22 |
| 1.2 Spektroskopische Eigenschaften | 26 |
| 1.3 Reaktivität von [(η ⁵ -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂ (η ¹ -H ₃ B·IMe)] | 28 |
| 2 NHC·BH ₂ X: Basen-stabilisierte Boryl-Komplexe..... | 30 |
| 2.1 Wolfram-Komplexe | 31 |
| 2.2 Eisen-Komplexe | 34 |
| 2.3 Synthese und Struktur von [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)Fe(CO) ₂ (BH ₂ ·IMe)] | 35 |
| 3 NHC·BRX ₂ : Basen-stabilisierte Borylene | 38 |
| 3.1 Reduktion von IMe·BHCl ₂ mit Na[C ₁₀ H ₈] | 39 |
| 3.2 Reduktion von IMe·BHCl ₂ mit Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂]..... | 45 |
| 3.3 Carbodiphosphoran-Boran Addukte | 49 |
| 3.4 Synthese von NHC·BPh(SnMe ₃) ₂ | 53 |
| 4 NHC·BX ₃ : Ein Basen-stabilsierter μ ₃ -Borid-Komplex | 58 |
| 4.1 Synthese von NHC·BX ₃ | 60 |
| 4.2 Synthese und Struktur von [{(CO) ₃ Co} ₃ (μ ₃ -B·IMes)] | 65 |
| III Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Diborene | 71 |
| 1 Synthese Basen-stabilsierter Diborene..... | 75 |
| 2 UV/Vis-Spektroskopie und quantenchemische Untersuchung | 80 |
| 3 Synthese von Diborenen in Abhängigkeit der Substituenten/Liganden..... | 83 |
| 3.1 Synthese und Reaktivität eines neuartigen NHC | 83 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.2 | Synthese von NHC-Boran Addukten | 88 |
| 3.3 | Reduktion zu Diborenen..... | 92 |
| 4 | Reduktion von Phosphan-Boran Addukten..... | 96 |
| 5 | Synthese eines B=B-haltigen Polymers | 98 |
| 5.1 | Synthese NHC-stabilsierter Bisborane..... | 99 |
| 5.2 | Polymersynthese und Analytik..... | 101 |
| 6. | Reaktivität Basen-stabilsierter Diborene..... | 105 |
| 6.1 | Allgemeine Reaktivität..... | 105 |
| 6.2 | Diborene als Liganden an Übergangsmetallen..... | 106 |
| IV | Zusammenfassung | 115 |
| V | Summary | 121 |
| VI | Experimenteller Teil | 127 |
| 1 | Allgemeines..... | 127 |
| 2 | Synthese und Charakterisierung..... | 130 |
| 2.1 | NHC·BH ₃ : σ -Boran-Komplexe..... | 132 |
| 2.2 | NHC·BH ₂ X: Basen-stabilisierte Boryl-Komplexe..... | 136 |
| 2.3 | NHC·BRX ₂ : Basen-stabilisierte Borylene | 139 |
| 2.4 | NHC·BX ₃ : Ein Basen-stabilsierter μ_3 -Borid-Komplex | 145 |
| 2.5 | Synthese Basen-stabilsierter Diborene..... | 149 |
| 2.6 | Synthese von Diborenen in Abhängigkeit der Substituenten/Liganden..... | 151 |
| 2.7 | Reduktion von Phosphan-Boran Addukten..... | 158 |
| 2.8 | Synthese eines B=B-haltigen Polymers | 159 |
| 2.9 | Reaktivität Basen-stabilsierter Diborene..... | 163 |
| 3 | Quantenchemische Rechnungen..... | 165 |
| 4 | Einkristall-Röntgenstrukturanalyse | 166 |
| 4.1 | Allgemeines..... | 166 |
| 4.2 | Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung..... | 167 |
| VII | Literaturverzeichnis..... | 179 |

I Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte entwickelten sich freie Carbene (Verbindungen mit einem neutralen, divalenten Kohlenstoff-Atom mit sechs Elektronen in seiner Valenzschale, $R_2C:$) von Laborkuriositäten hin zu einer weit verbreiteten und gut untersuchten Substanzklasse.^[1-2] Aufgrund ihrer Kurzlebigkeit konnte über diese hochreaktiven Verbindungen zunächst nur spekuliert werden, wobei anschließende kinetische Studien und Abfangreaktionen deren Existenz belegten.^[3] Große synthetische Anstrengungen mündeten Jahre später letztendlich in der Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Silyl(phosphanyl)carbens, $(iPr_2N)_2P(C:)SiMe_3$, dessen strukturelle Charakterisierung jedoch zunächst ausblieb.^[4-6] Erst zwei Jahre später gelang *Arduengo* 1991 die wegweisende Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten freien *N*-heterocyclischen Carbens (NHC).^[7] NHCs stellen die derzeit am weitesten verbreitete und bestuntersuchte Klasse von freien Carbenen dar.

1 *N*-heterocyclische Carbene

Der von *Arduengo* erzielte Durchbruch und Grundstein der heutigen NHC-Chemie beruht jedoch auf einer langen Reihe von aufeinander aufbauenden Arbeiten: Bereits 1960 berichtete *Wanzlick* von der Synthese eines NHCs (**1**), welches angeblich mit seinem Dimer (**2**) im Gleichgewicht liegt (Abbildung 1, oben).^[8-9] Hierfür wurden Reaktivitätsstudien (gegenüber Elektrophilen) als Beleg für das Vorliegen des freien Carbens im „Wanzlick-Gleichgewicht“ herangezogen.^[10-13] Nur wenig später musste dieses postulierte Gleichgewicht jedoch revidiert werden. Unter anderem bewiesen von *Lemal* durchgeführte Kreuzexperimente, dass das Elektronen-reiche Alken **2** keine Tendenz zur Dissoziation zeigt (Abbildung 1, unten). Stattdessen wurde die Carben-artige Reaktivität auf einen Angriff des Elektrophils an der Elektronen-reichen Doppelbindung in **2** mit anschließendem C–C-Bindungsbruch zurückgeführt.^[14-15] Bemerkenswert hierbei ist das intermediäre Auftreten des ursprünglich vermuteten, freien NHCs (**1**).^[16]

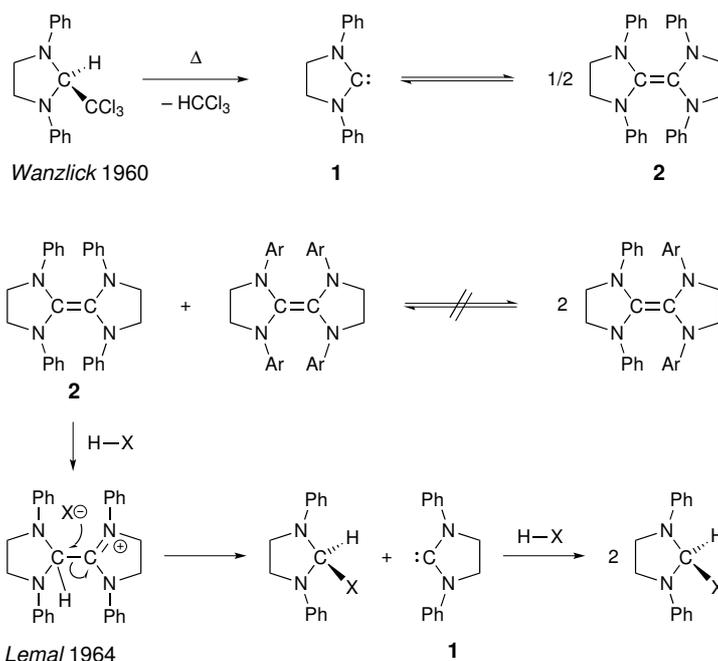


Abbildung 1. Das vorgeschlagene „Wanzlick-Gleichgewicht“ (oben) und die von *Lemal* durchgeführten Kreuzexperimente, die zu dessen Revidierung führten.

Dass der Ansatz von *Wanzlick* zur Realisierung eines NHCs demnach in die richtige Richtung ging, zeigten 1968 unabhängig voneinander entstandene Arbeiten von *Wanzlick* und *Öfele*. Zwar konnten die freien Carbene nicht isoliert, allerdings durch Abfangreaktionen in Form von Übergangsmetall-Carben-Komplexen erhalten werden (Abbildung 2).^[17-18] Es sollten jedoch noch mehr als 20 Jahre vergehen, bis *Arduengo* nach erneutem Aufgreifen dieser Problematik, durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes einen synthetischen Zugang zum ersten freien ungesättigten NHC, 1,3-Di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden (**3**) fand.^[7] Auf gleichem Weg gelang die Synthese des ersten gesättigten NHCs, 1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden (**4**; *SIMes*).^[19]

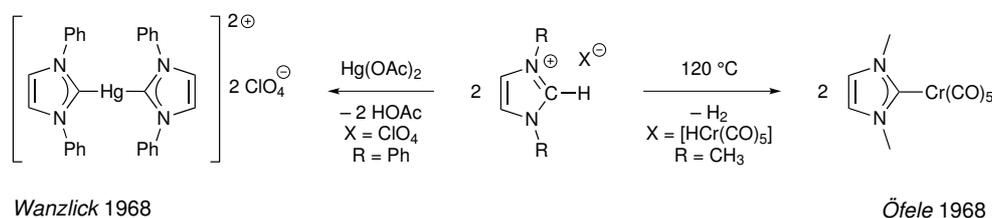


Abbildung 2. Die ersten von *Wanzlick* und *Öfele* dargestellten NHC-Übergangsmetall-Komplexe.

Der nun gegebene synthetische Zugang resultierte in den folgenden Jahren in einer systematischen Untersuchung dieser Verbindungsklasse sowie verwandter Systeme. Die von *Arduengo* isolierten NHCs **3** und **4** können als die Archetypen dieser Verbindungsklasse herangezogen werden, welche sich zum einen in der Größe der Stickstoff-gebundenen Substituenten und zum anderen anhand der Doppelbindung im Rückgrat unterscheiden.^[7, 19]

Sie stellen jedoch bei Weitem nicht die einzigen Vertreter dar. In kurzer Zeit wurde eine große Bandbreite an NHCs synthetisiert, deren Gestalt an den geplanten Verwendungszweck angepasst wurde. Eine Einteilung dieser Verbindungen gestaltet sich jedoch schwierig, da eine vergleichende Betrachtung nur bedingt möglich ist. Die verschiedenen NHCs können anhand i) der Ringgröße, ii) der Zähigkeit, iii) der Anzahl und Art der Heteroatome in α -Position zum Carben-Kohlenstoff sowie des Substitutionsmusters iv) des Rückgrats bzw. v) der zum Carben-Kohlenstoff α -ständigen Atome unterschieden werden (Abbildung 3).^[20-32]

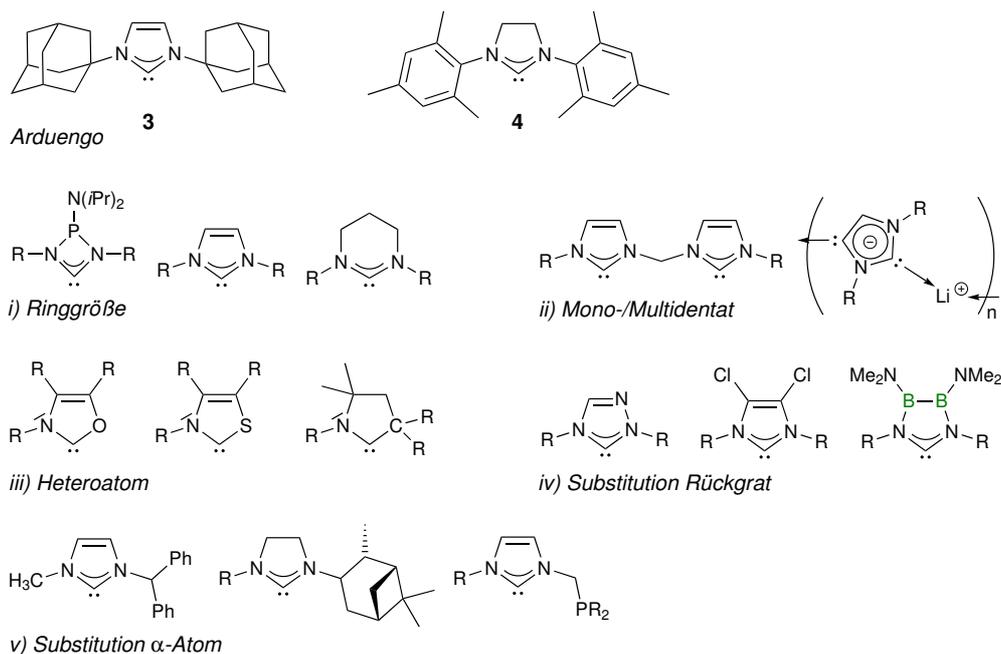


Abbildung 3. Die von Arduengo isolierten Carbene sowie Beispiele von NHCs die sich in i) Ringgröße, ii) Zähigkeit, iii) α -Heteroatom, iv) Substitutionsmuster am Rückgrat und v) Substitutionsmuster am α -Heteroatom unterscheiden.

Die große Vielfalt an Substitutionsmustern erlaubt hierbei das gezielte Einstellen des sterischen Anspruches sowie der elektronischen Eigenschaften des NHCs.

2 Elektronische Struktur N-heterocyclischer Carbene

Die Stabilität der freien NHCs liegt in deren elektronischer Struktur begründet.^[33-37] Der sp^2 -hybridisierte Carben-Kohlenstoff zeigt hierbei eine gewinkelte N–C–N-Struktur und damit einhergehend ein sp^2 - und ein orthogonal stehendes p-Grenzorbital,^[3] für welche vier mögliche elektronische Konfigurationen denkbar sind (Abbildung 4).^[36] NHCs liegen in einem Singulett- 1A_1 -Grundzustand mit einer σ^2 -Konfiguration vor, wobei der energetisch höhere 1A_1 -(p_π^2)-Singulett-Zustand ausgeschlossen werden kann. Die weiter konkurrierenden Zustände sind der 3B_1 -Triplet- und 1B_1 -Singulett-Zustand, die jeweils einfach besetzte σ - und p_π -Orbitale aufweisen.

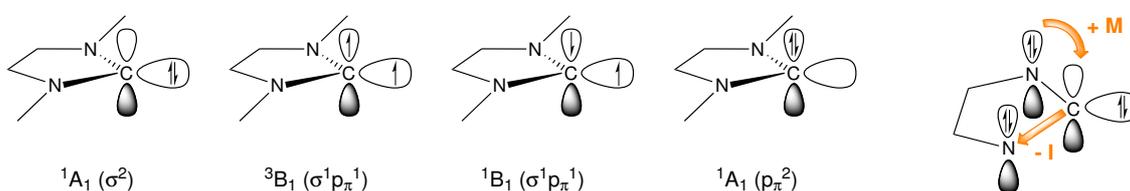


Abbildung 4. Mögliche elektronische Zustände im NHC (links) sowie die zur Stabilisierung beitragenden Effekte (rechts).

Das Vorliegen des Singulett-Zustandes, der für die Stabilität der Carbene essentiell ist, kann anhand des Energieunterschiedes zwischen Singulett- und Triplet-Zustand erklärt werden.^[38] Ist dieser größer als etwa 170 kJ mol^{-1} , so wird die Spinpaarungsenergie überwunden und ein Singulett-Zustand bevorzugt.^[39] Rechnungen zufolge liegt dieser Unterschied für Imidazol-2-ylidene und Imidazolin-2-ylidene im Bereich von 270 bis 350 kJ mol^{-1} und ein Singulett-Zustand ist somit deutlich bevorzugt. Die Stabilisierung des Singulett-Zustandes wird vor allem durch zwei Faktoren gewährt: i) Die energetische Absenkung des σ -Orbitals am Carben-Kohlenstoff in Folge des Elektronen-ziehenden Charakters der Stickstoff-Atome ($-I$ -Effekt) und die damit einhergehende Vergrößerung des Singulett-Triplett-Abstandes sowie ii) die teilweise Besetzung des leeren p_π -Orbitales durch die π -Wechselwirkung mit den Stickstoff-Atomen ($+M$ -Effekt).

Aufgrund dieser elektronischen Struktur werden den NHCs starke σ -Donor Eigenschaften zugewiesen, wobei dies nicht der einzige Beitrag zur Ausbildung einer Bindung zwischen NHC und einem Übergangsmetall ist. Neben der σ -Hinbindung aus dem σ -Donor-Orbital des Liganden in ein Akzeptor-Orbital des Übergangsmetalls kommt auch eine π -Rückbindung aus einem besetzten d_π -Orbital des Metalls in das p_π -Orbital des Carben-Kohlenstoffs zum Tragen. Zusätzlich muss auch eine Delokalisierung des NHC- π -Systems in ein freies d_π oder

$p\pi$ -Orbital des Metalls berücksichtigt werden (Abbildung 5). Die Gewichtung dieser drei Beiträge zur Bindung hängt neben der elektronischen Natur des NHCs sowohl vom Metall, als auch von den weiteren Metall-gebundenen Liganden ab.^[40-42]

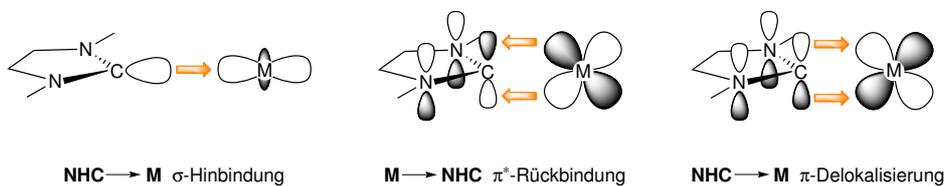


Abbildung 5. Die zur NHC–Metall-Bindung beitragenden Wechselwirkungen.

3 NHC-Boran Addukte

NHCs können als typische Vertreter der Klasse der Lewis-Basen betrachtet werden. Ihre Basenstärke ist mit denen von Amidinbasen oder penta-cyclischen Vinamiden vergleichbar und sie zählen somit zu den stärksten neutralen organischen Basen.^[43-45] Aufgrund der ausgesprochen starken Nucleophilie der NHCs sind Verbindungen mit Elementen fast aller Hauptgruppen des Periodensystems bekannt und deren Synthese und Reaktivität ist Gegenstand mehrerer Übersichtsartikel.^[3, 46-50] Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Carbene ermöglichten den Zugang zu einer Vielzahl bisher unbekannter Struktur motive. Insbesondere der neutrale Charakter der NHCs ermöglichte die Realisierung einer Reihe von Hauptgruppenelement-Spezies (HGE) in niederen formalen Oxidationsstufen.^[49, 51]

3.1 Synthese von NHC-Boran Addukten

Aufgrund ihres Elektronenmangels reagieren Verbindungen der 13. Gruppe und insbesondere Verbindungen des Bors als typische Lewis-Säuren. So wurde bereits 1993 (nur zwei Jahre nach Isolierung des ersten NHCs durch *Arduengo*) von der Umsetzung von NHCs mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ berichtet (Abbildung 6).^[52] Die starke Basizität der NHCs führt zu einem Austausch der Lewis-Basen. Während in diesem Fall die sp^3 -Hybridisierung des Bor-Atoms erhalten bleibt, geht die Reaktion sp^2 -hybridisierter Borane BR_3 bei der Reaktion mit NHCs mit einer Rehybridisierung von sp^2 zu sp^3 einher.

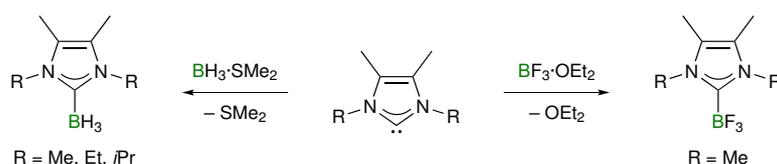


Abbildung 6. Erste Umsetzungen von NHCs mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

In den darauffolgenden Jahren wurden weitere NHC-Boran Addukte in der Literatur nur sporadisch erwähnt,^[53-57] unter anderem als Produkt von Abfangreaktionen zum Beweis Carben-artiger Zwischenstufen.^[58-62] So berichtete *Clyburne* über die Synthese und Struktur von $\text{IMes} \cdot \text{BH}_3$ ($\text{IMes} = 1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$),^[63] dessen Festkörperstruktur einen ungewöhnlich kurzen *intermolekularen* Kontakt (2.238 Å) zwischen einem Bor-gebundenem Wasserstoff-Atom eines Moleküls $\text{IMes} \cdot \text{BH}_3$ und dem Wasserstoff-Atom des Imidazolrings eines zweiten Moleküls offenbart. Eine *intramolekulare*

Wechselwirkung zwischen dem Carben-Kohlenstoff und einem Fluor-Atom wurde von *Power* in $\text{IME}^{\text{Me}} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{IME}^{\text{Me}} = 1,3,4,5\text{-Tetramethylimidazol-2-yliden}$) beobachtet (siehe Abbildung 7).^[64]

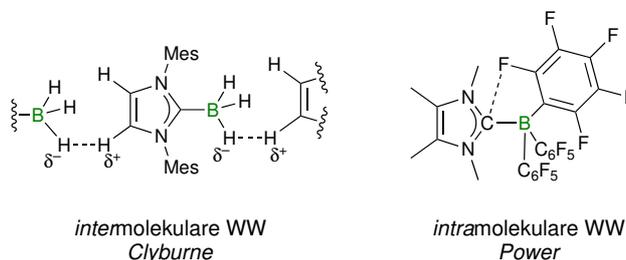


Abbildung 7. Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen (WW) in NHC-Boran Addukten.

Ein eleganter Weg zur Synthese von NHC-Boran Addukten wurde von *Ito* entwickelt: So führt die Reaktion von Imidazoliumsalzen mit $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$ unter Freisetzung von H_2 zur Bildung von $\text{NHC} \cdot \text{BEt}_3$.^[65] In diesem Fall dient die zur Deprotonierung benötigte Base gleichzeitig als Boranquelle (Abbildung 8). Die isolierten Addukte zeigen ungewöhnlich lange B–C-Abstände zum Carben-Kohlenstoff (1.678(6)–1.683(5) Å) was bereits die Labilität dieser Bindung andeutet. Nachfolgende Umsetzungen bestätigten dies, wobei bereits unter milden Bedingungen ein Bindungsbruch und eine damit einhergehende Übertragung des NHCs auf andere Borane oder Metall-Fragmente erfolgen können.^[66-67]

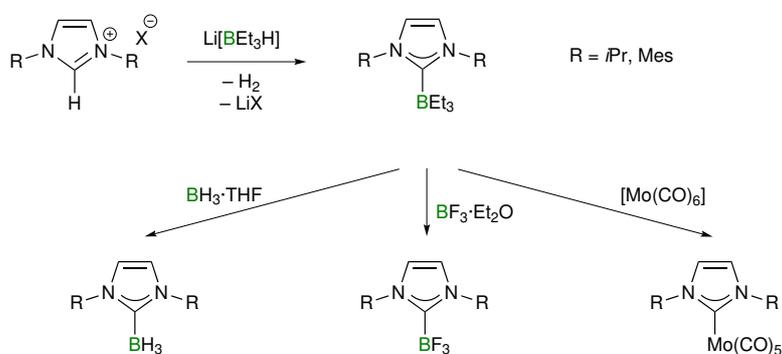


Abbildung 8. Synthese von NHC- BEt_3 Addukten und deren Reaktivität als Carben-Synthone.

3.2 Reaktivität und Eigenschaften von NHC-Boran Addukten

Die Reaktivität von NHC-Boran Addukten gegenüber Elektrophilen, in Säure/Base-Reaktionen, sowie in nukleophilen Substitutionsreaktionen wurde systematisch untersucht. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass das Bor-Zentrum auf relativ einfache Weise vielseitig funktionalisiert werden kann (Abbildung 9).^[68-69]

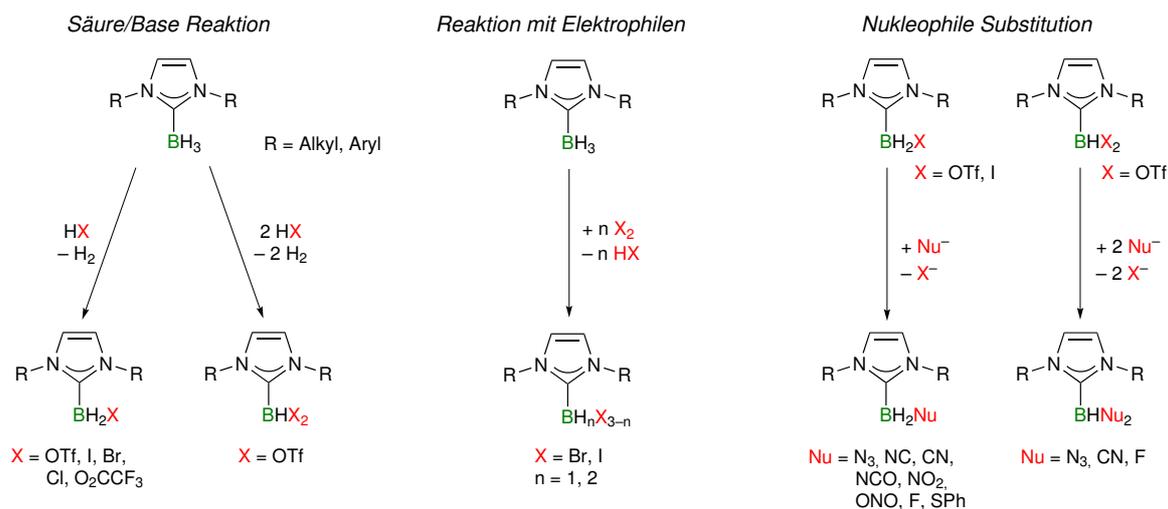


Abbildung 9. Säure/Base Reaktionen, Reaktionen mit Elektrophilen und nukleophile Substitutionen von NHC-Boran Addukten.

Unter geschickter Ausnutzung der jeweiligen Eigenschaften der erhaltenen Addukte entfaltete sich in den folgenden Jahren eine vielseitige Chemie. Hierunter befinden sich anwendungsnahe Schwerpunkte wie die Entwicklung photochromer Materialien oder die Einbindung des Bor-Atoms in polycyclische Aromaten. Aber auch die Darstellung neuartiger Strukturmotive und Stabilisierung hochreaktiver Moleküle wurde realisiert. Im Folgenden werden einige aktuelle Forschungsergebnisse als repräsentative Beispiele aufgeführt.

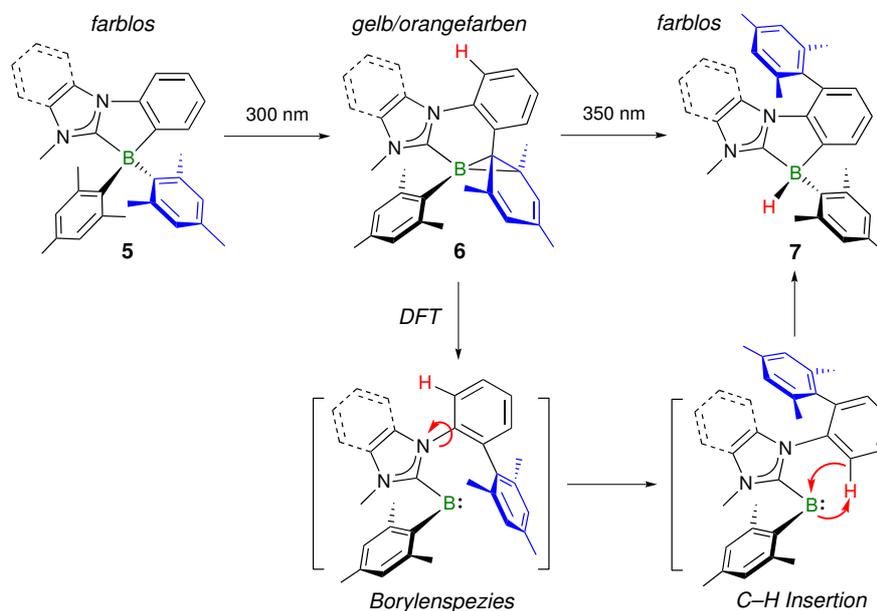


Abbildung 10. Photolytische Bildung von **6** und berechneter Mechanismus der Isomerisierung von **6** nach **7**.

Die Arbeitsgruppe um Wang berichtete über die Synthese von C,C-Chelat-dimesitylboran-Spezies (**5**),^[70] in denen das Bor-Atom in einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie vorliegt (Abbildung 10). Die Photolyse (300 nm) dieser Verbindungen ist mit einer quantitativen

Isomerisierung verbunden, welche mit hoher Quanteneffizienz (0.60–0.75) verläuft und zur Bildung der cyclischen Spezies **6** führt, in denen die Bor-Atome in einen BCC-Dreiring eingebunden sind. Die thermisch stabilen Basen-stabilisierten Borirane **6** zeigen keine Anzeichen einer Rückreaktion, wie sie für analoge Pyridin-basierte Systeme beobachtet wurde.^[71-72] Die intensive Farbe von **6** ($\lambda_{\text{max}} = 426, 456 \text{ nm}$) wurde anhand von TD-DFT-Rechnungen (zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) auf Übergänge zwischen dem am BCC-Ring lokalisierten HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und dem Ligand-zentrierten LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) zurückgeführt. Interessanterweise kann eine weitere photolytisch-induzierte ($\lambda = 350 \text{ nm}$) Isomerisierung zu **7** beobachtet werden, deren Mechanismus mittels DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) untersucht wurde. Demnach führt die cheletrope Eliminierung von Bor zu einer Borylen-artigen Spezies, in welcher eine freie Rotation um die N–C-Achse ermöglicht wird. Die Insertion des Borylens in die C–H-Bindung führt zur Bildung des Boracyclus **7**.

Die von *Piers* beschriebenen NHC-stabilisierten 9-Boraanthracen-Derivate weisen ebenfalls bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften auf.^[73] Deren Synthese erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von *Herberich*, welche die NHC-induzierte Eliminierung von Me_3SiCl unter Bildung des Basen-stabilisierten 3,5-Dimethylborabenzols **8** beschreiben (Abbildung 11).^[74] Das farblose, kristalline **8** weist zueinander verdrehte Ring-Ebenen (ca. 35°) auf, weshalb eine Konjugation von Imidazol- und Borabenzolring als vernachlässigbar klein angesehen wurde.

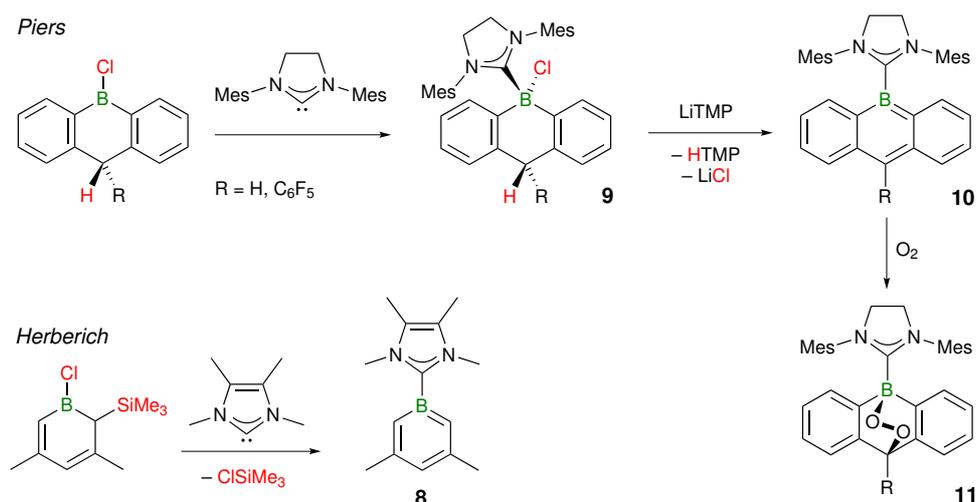


Abbildung 11. Einbindung NHC-stabilsierter Bor-Atome in aromatische Systeme.

Analog führt eine Basen-vermittelte Eliminierung zur Bildung der leuchtend orangefarbenen Spezies **10**. In diesem Fall wurde das NHC-Chlorboran **9** mit LiTMP (TMP = 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidid) umgesetzt.^[73] Die Ebenen von Imidazolring und 9-Boraanthracen in **10** sind deutlich stärker zueinander verdreht (ca. 60°) als in **8**, was auf repulsive Wechselwirkungen zwischen NHC-Ligand und dem aromatischen System zurückgeführt wurde. TD-DFT-Rechnungen zufolge ist die intensive Farbe auf Übergänge zwischen HOMO (π -Charakter, Boraanthracen-lokalisiert) und LUMO (π^* -Charakter, Boraanthracen- und Ligand-lokalisiert) zurückzuführen. Der im Vergleich zu Anthracen (3.23 eV) kleinere HOMO-LUMO-Abstand von **10** (2.25 eV) ist vielmehr mit denen höherer Acene vergleichbar (Tetracen: 2.56 eV) und spiegelt sich auch in einer deutlich gesteigerten Reaktivität wieder. So reagiert **10** innerhalb von Minuten mit Triplett-Sauerstoff quantitativ in einer formalen Diels-Alder Reaktion zu **11**. Dieser Ansatz konnte ebenfalls auf die Synthese von 5-Boranaphthacen und 6-Borapentacen erweitert werden.^[75]

Die hier gezeigte Einbindung des Bor-Atoms in ein aromatisches System führt zur sp^2 -Hybridisierung und somit zu einer trigonal-planaren Struktur. Im Gegensatz dazu würde eine Chlorid-Abstraktion ohne anschließenden Eliminierungsschritt zu einer positiven Ladung an einem trigonal-planaren Bor-Zentrum führen. Derartige NHC-Borenium-Kationen sind von fundamentalem Interesse, da sie eine neuartige Klasse von kationischen Lewis-Säuren darstellen. Da neutrale Borane im Allgemeinen schon eine hohe Lewis-Acidität aufweisen, könnten sich NHC-Borenium-Kationen zu einer Art „Super-Lewis-Säuren“ entwickeln. Mit der Darstellung von **12** durch Umsetzung freier Carbene mit 2-Bromo-1,3,2-diazaborol gelang es *Weber* bereits 1997 die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse in guten Ausbeuten zugänglich zu machen (Abbildung 12).^[76] Die hohe thermische Stabilität der resultierenden Kationen lässt sich anhand der benachbarten Elektronen-schiebenden Amino-Funktionen erklären. Die beiden Ringe in **12** stehen annähernd orthogonal zueinander, weshalb eine Orbitalwechselwirkung des NHC- π -Systems mit dem freien p-Orbital des Bor-Atoms ausgeschlossen werden kann. Ein deutlich reaktiveres NHC-Borenium-Kation wurde von *Gabbai* in einer Enthaloxygenierungsreaktion dargestellt.^[77] Im Gegensatz zu **12** erfährt **13** eine kinetische Stabilisierung durch die sterisch anspruchsvollen Bor-gebundenen Arylreste. **13** lässt sich bei Raumtemperatur reversibel zum persistenten Boryl-Radikal **14** reduzieren (-1.81 V vs. Fc/Fc⁺), welches mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.

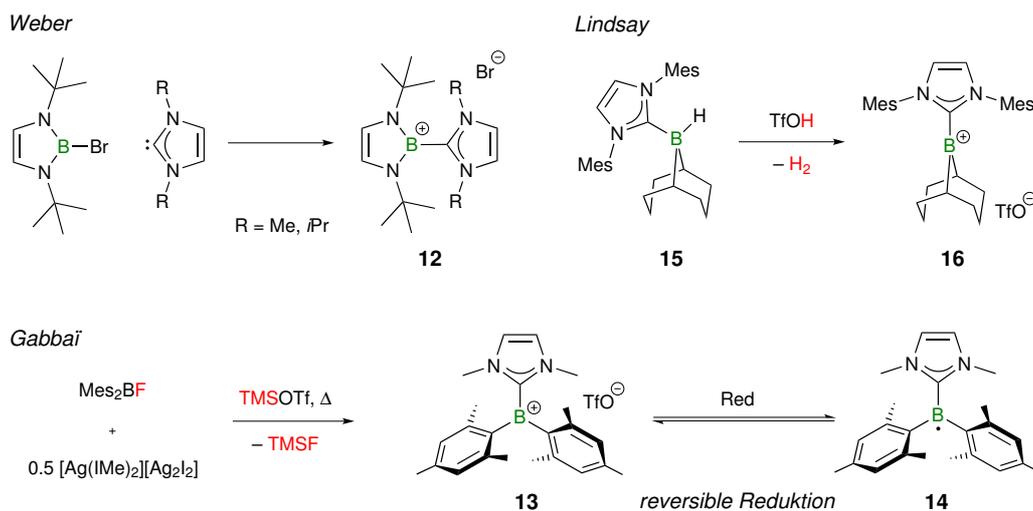


Abbildung 12. Synthese von NHC-Borenium-Kationen.

Ein Dialkyl-substituiertes NHC-Borenium-Kation (**16**; Abbildung 12) konnte durch Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure mit IMes·(9-BBN) (**15**; 9-BBN = 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan) unter Wasserstoffabspaltung generiert werden.^[69] Lindsay belegte die Bildung einer dreifach-koordinierten Bor-Spezies **16** anhand der chemischen Verschiebung des erhaltenen ¹¹B-NMR-Signals ($\delta = 81.4$) und mittels diffusionsabhängiger NMR-Experimente (DOSY-NMR), wobei die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten die Trennung des Ionenpaares in Lösung belegten.

Die elektrochemische Reduktion von **13** deutet die Existenz von NHC-Boryl-Radikalen als stabile Spezies an. Dass derartige Radikale als Intermediate existieren, wurde jedoch bereits 2008 von Curran vermutet.^[78] Wenig später konnten diese sowohl direkt mittels ESR- und UV/Vis-Spektroskopie, als auch indirekt durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden.^[79-82] In NHC-Boryl-Radikalen weist das Bor-Atom eine planare Geometrie auf, sodass eine Delokalisierung des SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbital) in den NHC-Ring möglich ist (Abbildung 13).^[83] Demnach ähnelt deren Struktur der von Benzyl-Radikalen und liefert eine Erklärung für die niedrigen Bindungsdissoziations-Energien (BDE) der B–H-Bindung ($330\text{--}348 \text{ kJ mol}^{-1}$), die deutlich unter den Werten für freie Borane oder Addukten mit Phosphanen, Ethern und Aminen liegen.^[78, 82, 84-85]

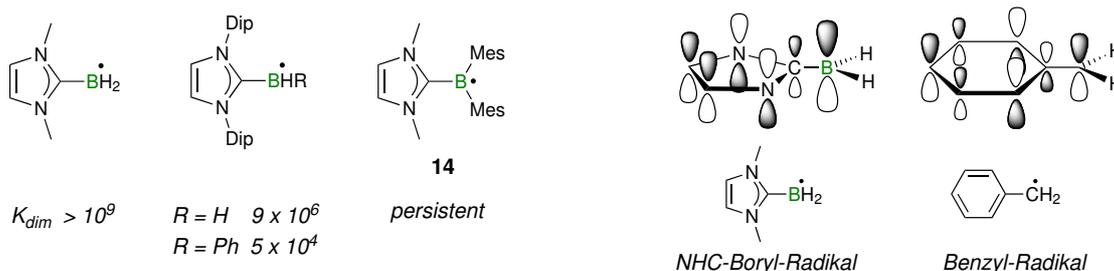


Abbildung 13. NHC-Boryl-Radikale sowie Geschwindigkeitskonstanten für deren Dimerisierung (in $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) in Abhängigkeit deren sterischer Abschirmung (links) und schematische Darstellung der SOMOs von NHC-Boryl- und Benzyl-Radikalen (rechts).

Die Generierung der Radikal-Spezies gelingt unter photolytischen und thermischen Bedingungen in Anwesenheit eines Radikalstarters. In Abhängigkeit der Substituenten am Bor-Atom sowie Stickstoff-Atom des NHCs können die Geschwindigkeitskonstanten der Radikal-Radikal-Dimerisierung beeinflusst werden. So bedingen kleine Substituenten eine rasche Dimerisierung, während sterisch anspruchsvollere NHC-Boryl-Radikale um mehrere Größenordnungen langsamer dimerisieren. Die Bestimmung der Molekülstruktur eines NHC-Boryl-Radikals im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse gelang bisher nicht.

Das Bor-Atom der gezeigten NHC-Boryl-Radikale weist die formale Oxidationsstufe +II auf. Eine weitere Reduktion unter Beibehaltung von zwei Bor-gebundenen Substituenten führt zur Bildung von NHC-Boryl-Anionen (formale Oxidationsstufe +I). Über einen ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse konnte *Braunschweig* berichten.^[86]

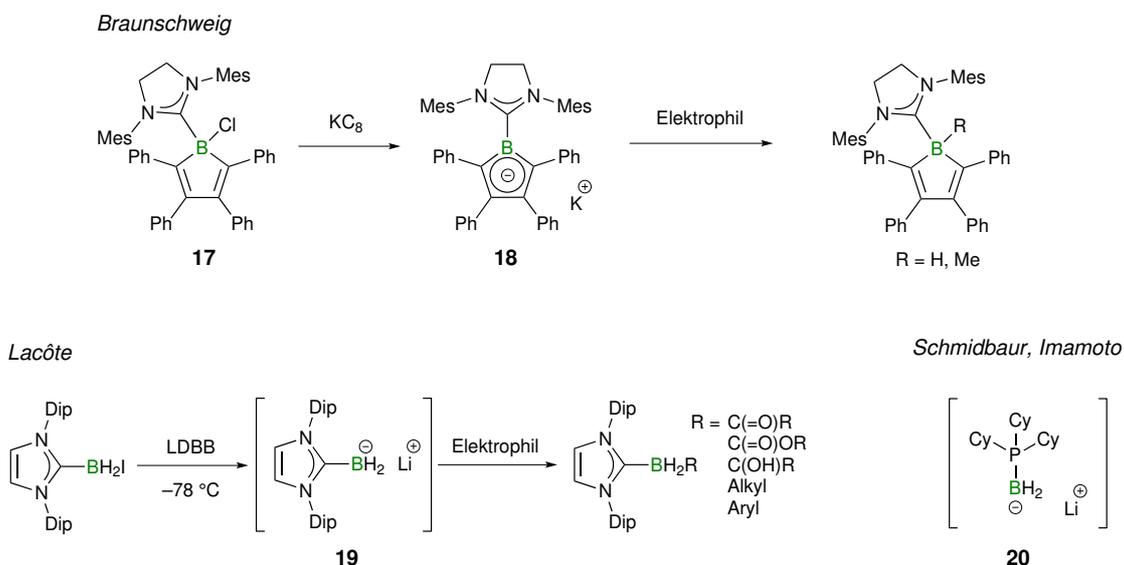


Abbildung 14. Synthese von NHC-Boryl-Anionen.

Die Reduktion des NHC-stabilisierten Chlorborols **17** liefert das monoanionische Derivat **18** (Abbildung 14). Eine Kristallstrukturanalyse offenbarte einen planaren C_4B -Ring, und ein

η^5 -gebundenes Kalium-Kation, wobei Strukturparameter sowie DFT-Rechnungen auf ein π -nukleophiles Bor-Zentrum hindeuteten. Dementsprechend kann das Bor-Atom durch Umsetzung mit Elektrophilen wie Methyljodid oder Triethylammoniumchlorid methyliert bzw. protoniert werden.^[87]

Lacôte berichtete über ein weiteres, *in situ* erzeugtes Boryl-Anion (**19**), das durch Reduktion von IDip·BH₂I mit Lithium-di-*tert*-butylbiphenylid (LDBB) bei tiefen Temperaturen gebildet wird.^[88] Dieses konnte mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden ($\delta = -18.1$), wohingegen die Isolierung nicht möglich war. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt eine Protonierung von **19** durch das Lösungsmittel. Der nukleophile Charakter von **19** konnte jedoch durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen belegt werden, wodurch bisher nicht zugängliche und vielseitig funktionalisierte NHC-Boran Addukte erhalten werden konnten. Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist die Gestalt des HOMOs von **19** mit einer hohen Elektronendichte am Bor-Atom und somit mit der beobachteten Reaktivität im Einklang. Das Anion **19** erinnert stark an die bereits 1993 publizierte Arbeit von *Schmidbaur*, welche die Reduktion von Cy₃P·BH₂I mit LDBB in Anwesenheit von Me₃SiCl unter Bildung von Cy₃P·BH₂(SiMe₃) beschreibt. Dieser Ansatz wurde von *Imamoto* weiter verfolgt und die Reaktivität des intermediären Anions **20** gegenüber anderen Elektrophilen erfolgreich untersucht.^[89-90]

Über Versuche die formale Oxidationsstufe des Bor-Atoms noch weiter zu erniedrigen berichtete *Robinson*. Die Bildung derartig niedervalenter Spezies durch erschöpfende Reduktion von IDip·BBr₃ mit Kaliumgraphit führte jedoch nicht zum Ziel (Abbildung 15).^[91] In diesem Fall verhindert die unter reduktiven Bedingungen wohlbekannte Wasserstoff-Abstraktion vom Reaktionsmedium die Generierung einer Bor(0)-Spezies. Die erhaltenen Produkte mit Bor in der formalen Oxidationsstufe +I sind jedoch nicht minder von Interesse. So gelang die Isolierung der zweifach NHC-stabilisierten Diborene IDip·(H)B=B(H)·IDip (**21**), IMes·(H)B=B(H)·IMes (**22**) und NHC-stabilisierten Diborane IDip·(H)₂B–B(H)₂·IDip (**23**), IMes·(H)₂B–B(H)₂·IMes (**24**) in geringen Ausbeuten von maximal 16%.^[92] Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an **21** und **22** (**21**: B–B 1.561(18) Å; **22**: B–B 1.582(4)–1.679(9) Å) sowie DFT-Rechnungen belegen die tatsächliche Gegenwart einer B–B-Doppelbindung. Für **22** wurde zudem das Vorliegen verschiedener Konformere (planar, verdreht und *trans*-bent) im Festkörper beobachtet. Dieses polymorphe Verhalten wurde auf Packungseffekte im Kristall, Polarität des zur Kristallisation

verwendeten Solvens und *intramolekulare* sterische Effekte zurückgeführt. Vor allem die „*trans-bent*“ Struktur erinnert an die schwereren Ethen-Homologen der Gruppe 14.^[51, 93]

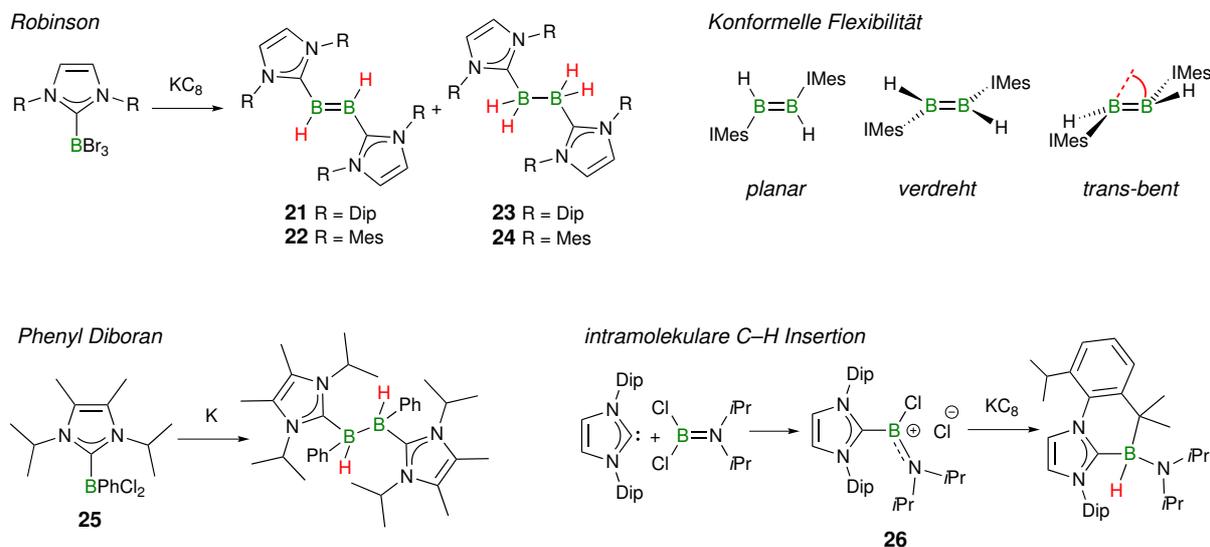


Abbildung 15. Von *Robinson* dargestellte, Basen-stabilisierte Diborane und Diborene sowie deren konformelle Flexibilität und weitere Reduktionsversuche.

Dieses synthetische Konzept zur Generierung neutraler B–B-Doppelbindungen konnte im Folgenden jedoch nicht auf andere Systeme ausgeweitet werden. So liefert die Reduktion von **25** lediglich das entsprechende Phenyl-substituierte Diboran.^[49] Im Gegensatz dazu ist die Reduktion von **26** (ein NHC-Borenium-Kation, s.o.) welches einen zusätzlichen Elektronenschiebenden Substituenten am Bor-Atom trägt, nicht mit einer B–B-Bindungsknüpfung verbunden. Stattdessen resultiert diese in der Bildung eines *intramolekularen* C–H-Insertionsprodukts.

Durch gezielte Variation des Liganden kann der Reaktionsverlauf drastisch beeinflusst werden. So gelang es *Bertrand* durch Verwendung eines cyclischen Alkyl-amino-carbens (CAAC) ein zweifach Basen-stabilisiertes Borylen zu isolieren (Abbildung 16).^[94] Die Reduktion eines CAAC· BBR_3 Adduktes ist erneut mit einer Wasserstoff-Abstraktion vom Reaktionsmedium verbunden, wobei keine Anzeichen einer Dimerisierung unter Bildung eines Diborens erhalten wurden. Stattdessen ermöglicht die Koordination eines zweiten CAACs die Isolierung von **27** in Ausbeuten von 33%. Überraschenderweise führte die Anpassung der Stöchiometrie an das gebildete Produkt, d. h. die Reduktion von CAAC· BBR_3 in Anwesenheit eines weiteren Äquivalentes CAAC, zu geringeren Ausbeuten von lediglich 8%.

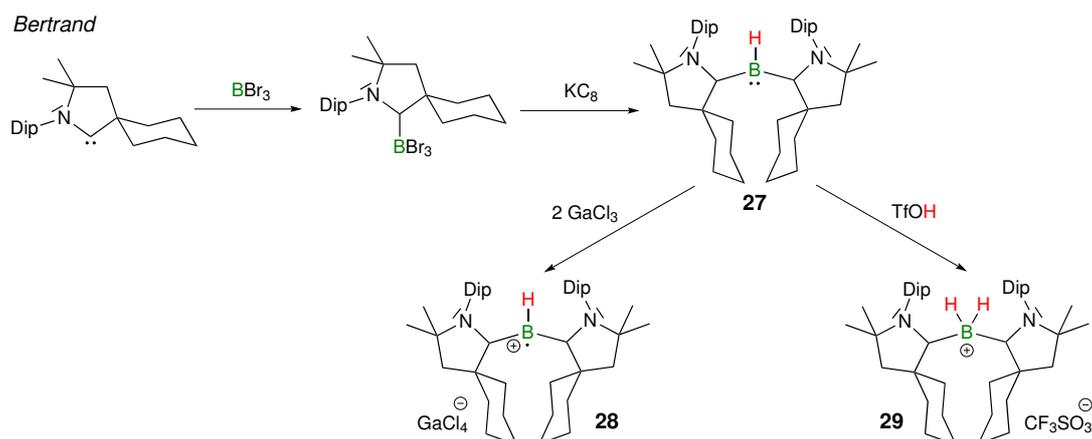


Abbildung 16. Synthese eines zweifach Basen-stabilisierten Borylens (**27**) und dessen Reaktivität.

27 ist isoelektronisch zu Aminen bzw. Phosphanen und zeigt eine bemerkenswerte Reaktivität. So führt die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Galliumtrichlorid zur quantitativen Bildung des Radikal-Kations **28**. Verwandte ein-Elektronen Oxidationen sind für basische Amine bekannt.^[95] Eine Protonierung von **27** ist ebenfalls möglich und so führt die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure zur Bildung des Boronium-Kations **29**. Aufgrund der experimentellen Befunde sowie quantenchemischer Rechnungen, welche das HOMO von **27** als Bor-zentriert beschreiben, wurde dem Elektronen-reichen Bor-Atom die formale Oxidationsstufe +I zugewiesen. Der sterische Anspruch der Carben-Liganden verhindert allerdings die Verwendung von **27** als Ligand in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Eine weitere Abstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden könnte diese Problematik jedoch beheben.

3.3 Charakterisierung von NHC-Boran Addukten

Die Charakterisierung von NHC-Boran Addukten erfolgt mit den üblichen Methoden (NMR-, IR-Spektroskopie, GC/MS, Röntgenstruktur- und Elementaranalyse). Von besonderer Bedeutung ist hierbei die NMR-Spektroskopie. Die chemische Verschiebung δ der ¹¹B-NMR-Resonanz lässt vor allem Rückschlüsse auf Anzahl und Art der Bor-gebundenen Substituenten zu.^[50] Im hohen Feld des NMR-Spektrums finden sich NHC·BH₃ Addukte ($\delta = -38$ bis $\delta = -32$), wobei die chemische Verschiebung kaum von der Struktur des NHCs abhängt (Abbildung 17). Ein Austausch der Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome durch Alkyl-/Arylreste oder Heteroatome führt in der Regel zu einer Verschiebung der Signale zu tieferem Feld. Dieser Shift wird besonders groß, wenn ein Wechsel von vierfach-

koordiniertem Bor (tetraedrisch) zu dreifach-koordiniertem Bor (trigonal-planar) stattfindet und es werden Verschiebungen bei Werten von bis zu $\delta = 80$ beobachtet. Der Wechsel der Geometrie geht ebenfalls mit einer Verbreiterung der beobachteten Signale einher, was auf die ausgeprägten Quadrupol-Wechselwirkungen^[96-98] in Verbindungen mit einer weniger symmetrischen Ladungsverteilung (höherer elektronischer Feldgradient) um das Bor-Atom zurückzuführen ist. Eine weitere Konsequenz hiervon ist, dass das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffs selten detektiert werden kann.

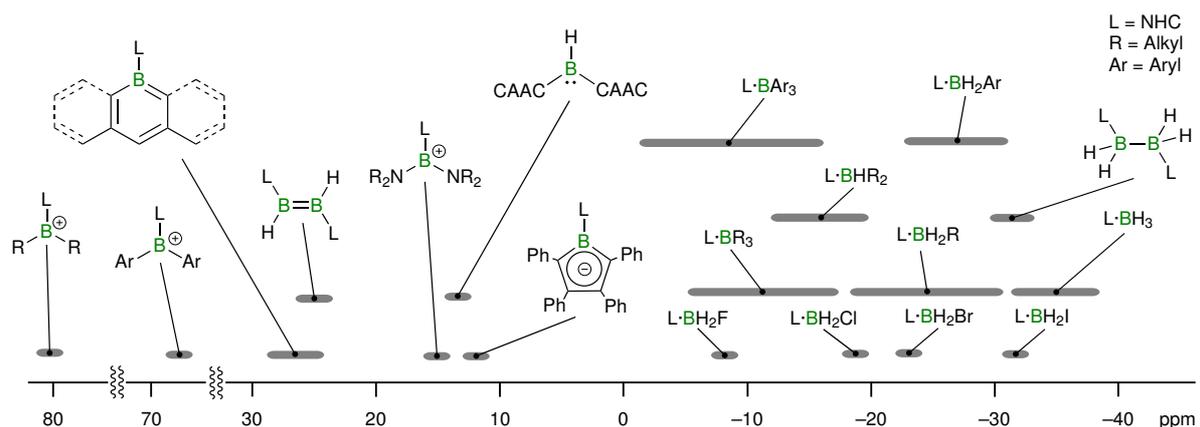


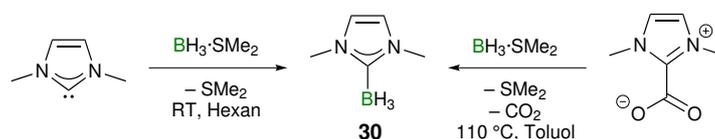
Abbildung 17. Ausgewählte ^{11}B -NMR-Verschiebungen von NHC-Boran Addukten.^[50]

Die in der Einleitung aufgeführten Beispiele zeigen, dass *N*-heterocyclische Carbene die Reaktivität des Bor-Atoms entscheidend beeinflussen und zudem die Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen und Produkte ermöglichen. Erste Untersuchungen zur Reaktivität der NHC-Boran Addukte wurden bereits in der Literatur beschrieben.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis für die Reaktivität solcher Addukte zu vertiefen. Ein Schwerpunkt liegt hierbei auf Umsetzungen der Verbindungen des Typs $\text{NHC}\cdot\text{BH}_{3-n}\text{X}_n$ ($n = 0-3$, $\text{X} = \text{Halogen}$). Die Verwendung metallorganischer Reagenzien oder die Umsetzung mit Übergangsmetallfragmenten verspricht eine reichhaltige Entwicklung und Zugang zu neuartigen Verbindungen. Hieran schließen sich im zweiten Teil dieser Arbeit Untersuchungen zur Generierung von Basen-stabilisierten Diborenen $\text{L}\cdot\text{RB}=\text{BR}\cdot\text{L}$ ($\text{L} = \text{NHC}$) wobei Struktur, Eigenschaften und Reaktivität von besonderem Interesse sind.

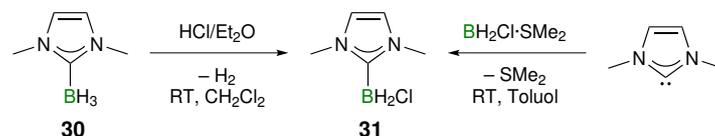
II Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Borane

Im Allgemeinen können gemischt-substituierte NHC-Boran Addukte $\text{NHC}\cdot\text{BH}_{3-n}\text{X}_n$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Halogen}$) durch Säure/Base-Reaktionen oder elektrophile Substitution aus $\text{NHC}\cdot\text{BH}_3$ erhalten werden. Die Umsetzung von 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IME) mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ führt durch Austausch der Lewis-Base quantitativ zu $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ (**30**; Schema 1). Ein alternativer Zugang zu **30** ist durch die Decarboxylierung von NHC-Carboxylaten gegeben, welche unter thermischen Bedingungen das Carben-Fragment übertragen können.^[99-100] In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Stickstoff-gebundenen Substituenten R erfolgt die Eliminierung von CO_2 aus 4,5(H,H)-Imidazoliumcarboxylaten bei Temperaturen von 71 ($\text{R} = t\text{Bu}$) bis 155 °C ($\text{R} = \text{Mes}$).^[101]



Schema 1. Darstellung von $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ (**30**).

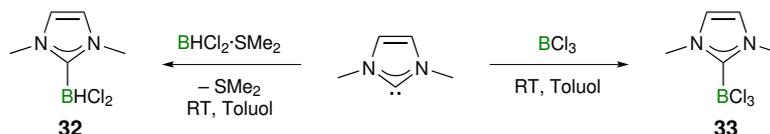
Demnach liefert die Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{CO}_2$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ in Toluol bei 110 °C **30** in guten Ausbeuten von 64%. Dieser Befund steht im Gegensatz zu früher beschriebenen Studien, die anhand thermogravimetrischer Analysen eine Decarboxylierung für $\text{IME}\cdot\text{CO}_2$ bis 162 °C ausschlossen und bei höheren Temperaturen lediglich Zersetzung beobachteten.^[101] Anschließende Umsetzung von **30** mit etherischer HCl in CH_2Cl_2 führt selektiv zur Bildung von $\text{IME}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**31**; Schema 2).



Schema 2. Synthese von $\text{IME}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**31**).

Alternativ kann **31** ebenfalls durch Reaktion von IME mit $\text{BH}_2\text{Cl}\cdot\text{SMe}_2$ in Ausbeuten von 91% erhalten werden. Eine weitere Chlorierung von **31** mit etherischer HCl unter Bildung von $\text{IME}\cdot\text{BHCl}_2$ (**32**) gelingt nicht. Die Darstellung von **32** ist jedoch durch die in Schema 3 gezeigte Verdrängung von SMe_2 aus $\text{BHCl}_2\cdot\text{SMe}_2$ möglich. Nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wird **32** in Ausbeuten von 68% erhalten. Die Synthese des vollständig chlorierten Adduktes $\text{IME}\cdot\text{BCl}_3$ (**33**) erfolgt hingegen durch direkte Adduktbildung von IME

und freiem BCl_3 in Toluol, wobei **33** nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 in Ausbeuten von 63% isoliert werden kann.



Schema 3. Synthesen der Addukte $\text{IMe}\cdot\text{BHCl}_2$ (**32**) und $\text{IMe}\cdot\text{BCl}_3$ (**33**).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **30** in Lösung zeigt ein Quartett-Signal bei $\delta = -37.2$ mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-H}} = 88$ Hz. Die schrittweise Substitution der Wasserstoff-Atome durch Chlor-Atome geht hierbei mit einer Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale zu tieferem Feld (**31**: $\delta = -19.5$; **32**: $\delta = -7.4$; **33**: $\delta = 2.5$) und mit einer Vergrößerung der Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-H}}$ (**31**: $^1J_{\text{B-H}} = 109$ Hz; **32**: $^1J_{\text{B-H}} = 136$ Hz) einher, was auf die hohe Elektronegativität der Chlor-Atome und den damit verbundenen höheren s-Charakter der B–H-Bindungen zurückzuführen ist. Der gleiche Trend wird auch für die Signale der Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Für **30** wird dieses als breites Quartett-Signal bei $\delta = 1.95$ detektiert, die entsprechenden ^1H -NMR-Signale für **31** ($\delta = 3.45$) und **32** ($\delta = 4.68$) sind hingegen deutlich zu tiefem Feld verschoben. Relevante NMR-spektroskopische Daten von **30** bis **33** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Molekülstruktur dieser Addukte im Festkörper wurde exemplarisch an **30** und **32** durch Kristallstrukturanalysen untersucht (Abbildung 18). Beide Verbindungen weisen annähernd gleiche B1–C1-Abstände (**30**: 1.600(4) Å; **32**: 1.606(3) Å) auf, welche sich im Bereich bekannter NHC-Boran Addukte befinden.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Addukte **30** bis **33**, aufgenommen in C_6D_6 .

| | $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ 30 | $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ 31 | $\text{IMe}\cdot\text{BHCl}_2$ 32 | $\text{IMe}\cdot\text{BCl}_3$ 33 |
|--|---|--|---|--|
| $\delta^{11}\text{B}$ | -37.2 | -19.5 | -7.4 | 2.5 |
| $^1J_{\text{B-H}}$ [Hz] | 88 | 109 | 136 | - |
| $\delta^1\text{H}$ (NCH) | 5.62 | 5.52 | 5.37 | 5.26 |
| $\delta^1\text{H}$ (NCH ₃) | 3.10 | 3.10 | 3.12 | 3.29 |
| $\delta^1\text{H}$ (BH) | 1.95 | 3.45 | 4.68 | - |

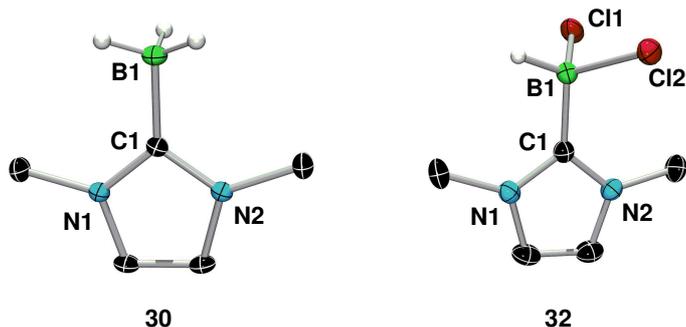


Abbildung 18. Molekülstrukturen von **30** und **32** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **30**: B1–C1 1.600(4), C1–N1 1.348(3), C1–N2 1.350(3); B1–C1–N1 125.7(2), N1–C1–N2 105.2(2), N2–C1–B1 129.0(2). **32**: B1–C1 1.606(3), C1–N1 1.348(2), C1–N2 1.349(2), B1–Cl1 1.882(2), B1–Cl2 1.875(2); B1–C1–N1 125.66(15), N1–C1–N2 105.49(15), N2–C1–B1 128.82(15).

Alle anderen Strukturparameter sind unauffällig und werden durch die zweifache Chlorierung nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu zeigen sich jedoch sehr deutliche Unterschiede in der Reaktivität der Addukte **30** bis **33**, auf welche im Folgenden detailliert eingegangen wird.

1 NHC·BH₃: σ -Boran-Komplexe

Die selektive und katalytische Funktionalisierung unter Normalbedingungen inerter C–H-Bindungen ist eines der wichtigsten Ziele gegenwärtiger Forschung. Ein großer Teil dieser Bemühungen beschäftigt sich mit der Auslegung des Mechanismus der C–H-Aktivierung durch Übergangsmetall-Katalysatoren unter homogenen Bedingungen.^[102] Die Untersuchung solcher Systeme gestaltet sich jedoch aufgrund der extremen Instabilität beteiligter Spezies besonders schwierig. Die Stabilität der Metall-Alkan-Wechselwirkung wird vor allem durch die Stärke der σ -Hinbindung des σ -Orbitals der C–H-Bindung bestimmt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Komplexe mit größeren und Elektronen-reicheren Alkanen eine größere Lebensdauer aufweisen. Zusätzlich ist auch eine π -Rückbindung vom Metall in das energetisch hoch liegende σ^* -Orbital der C–H-Bindung vor allem in Elektronen-reichen Metallsystemen zu berücksichtigen. In Abhängigkeit vom Metallzentrum kann die π -Rückbindung letztendlich auch in einer oxidativen Addition (C–H-Aktivierung) unter Bildung von Alkyl(hydrido)-Komplexen resultieren.^[103-105]

Die Lebensdauer von Alkan-Komplexen in Lösung konnte mit Hilfe von Blitz-Photolyse-Techniken unter anderem für $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{Alkan})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[106-108] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{Alkan})]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)^[109-110] bestimmt werden. Die Rhenium-Spezies $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{cyclo-C}_5\text{H}_{10})]$ ^[111] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(n\text{C}_5\text{H}_{12})]$ ^[112] erlaubten sogar eine direkte Beobachtung dieser Verbindungsklasse mittels NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen. Eine strukturelle Charakterisierung gelang erstmals für die Koordination von *n*Heptan an ein Eisen-Porphyrin Fragment^[113] oder verschiedener Alkane an ein Elektronen-reiches Uran-Zentrum, welche eine η^2 -artige Koordination der C–H-Bindung belegten.^[114] Hartwig berichtete 2000 von der katalytischen und regiospezifischen Borylierung von Alkanen unter thermischen Bedingungen.^[115] Demnach katalysiert der Elektronen-reiche Rhodium-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ die Bildung von Organoboronsäureestern, welche sich zum einen in Alkohole, Amine oder terminale Alkene umwandeln lassen und zudem potentielle Reagenzien für *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen darstellen (siehe Abbildung 19).

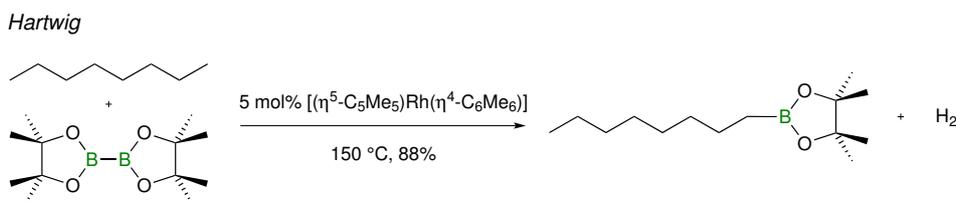


Abbildung 19. Katalytische Funktionalisierung von *n*Octan.

Besonderes Interesse weckt das kleinste Alkan, Methan, das durch Aktivierung der C–H-Bindung als C1-Baustein dienen könnte. Leider haben sich dessen Übergangsmetall-Komplexe jedoch als besonders kurzlebig erwiesen, weshalb mechanistische Studien auf langlebigere, und somit besser zu untersuchende Modellverbindungen angewiesen sind. Aus der isoelektronischen Verwandtschaft zwischen $[\text{BH}_4]^-$ und CH_4 kann hierbei jedoch kein Nutzen gezogen werden, da sich deren Koordinationsverhalten aufgrund der unterschiedlichen Ladungen grundlegend unterscheidet. Während quantenchemische Rechnungen für CH_4 eine η^1 -end-on-Koordination der C–H-Bindung an das Metall voraussagen, tendiert das $[\text{BH}_4]^-$ -Ion hingegen zur Ausbildung einer η^2 -Koordination an das Übergangsmetall.^[116] Folglich dienen die bekannten Borhydrid-Komplexe $[(\text{CO})_4\text{M}(\eta^2\text{-BH}_4)]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)^[117-118] nur als schwache Modellverbindungen für die Methankomplexe $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{CH}_4)]$, welche bei der Photolyse von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ in Methan-Matrizes bei tiefen Temperaturen entstehen.^[108, 119]

Besser geeignet erscheinen in diesem Zusammenhang Boran Addukte mit Lewis-Basen, welche ebenfalls neutral und zum Methan isoelektronisch sind. Shimoi untersuchte das Verhalten von $\text{L}\cdot\text{BH}_2\text{R}$ ($\text{L} = \text{NMe}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$; $\text{R} = \text{H}, \text{Halogen}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) als Ligand in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen (Abbildung 20).^[120-122] Die Addukte koordinieren an das Übergangsmetall-Fragment durch Ausbildung von drei-Zentren zwei-Elektronen ($3c2e$) Bindungen $\text{M}-\text{H}-\text{B}$, wobei der Einfluss der π -Rückbindung in das antibindende σ^* -Orbital der B–H-Bindung vernachlässigbar ist. Die σ -Hinbindung wird durch Elektronen-schiebende Bor-gebundene Substituenten R begünstigt, sodass Komplexe mit $\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$ stabiler sind als solche mit $\text{R} = \text{Halogen}$. Weiterhin erhöhen stärkere Lewis-Basen L oder die Koordination an kationische Übergangsmetall-Fragmente die Stabilität, wobei letzteres auf die gesteigerte Elektrophilie des Zentralmetalls zurückgeführt werden kann.^[123] Dieser Verbindungstyp ist jedoch nicht nur als Modellverbindung für C–H-Aktivierungsprozesse interessant, sondern auch im Hinblick auf die Dehydrogenierung von Ammin-Boran Addukten $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 0, 1, 2$) und deren Verwendung als Wasserstoffspeicher.^[124]

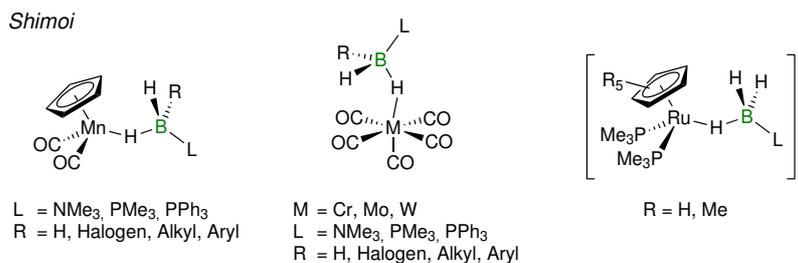
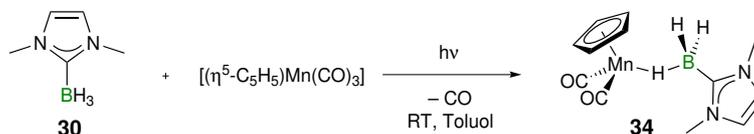


Abbildung 20. Von Shimoi untersuchte σ -Boran-Komplexe.

1.1 Synthese und Struktur

Die Bestrahlung einer Lösung von **30** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ in Toluol unter vermindertem Druck führt zu einer allmählichen Rotfärbung der Reaktionsmischung (Schema 4). Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung belegt denn allmählichen Verbrauch von **30** und die quantitative Entstehung einer neuen Spezies ($\delta = -47$) innerhalb von 18 Stunden. Kristallisation aus einer mit Hexan überschichteten Toluollösung liefert $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (**34**) in Form eines dunkelroten Feststoffes mit einer Ausbeute von 86%.



Schema 4. Synthese des σ -Boran-Komplexes **34**.

34 zeigt eine hohe Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln, zersetzt sich jedoch rasch in Gegenwart chlorierter Solventien bzw. bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **34** (Abbildung 21) belegt die end-on-Koordination des Bor-haltigen Liganden über ein verbrückendes Wasserstoff-Atom.

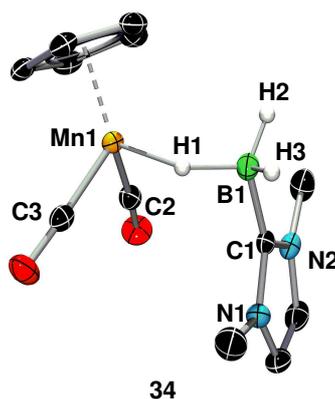
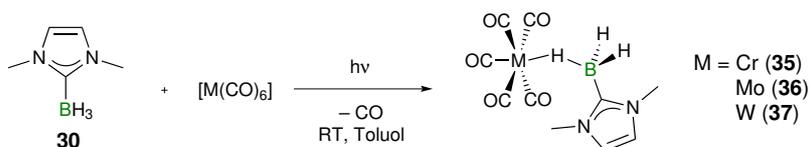


Abbildung 21. Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.587(2), B1–H1 1.252(19), B1–H2 1.106(19), B1–H3 1.14(2), Mn1–H1 1.67(2), Mn1–C2 1.7677(17), Mn1–C3 1.7640(19); Mn1–H1–B1 127.09, Mn1–H1–B1–C1 84.04.

Der dabei aufgespannte Mn1–H1–B1-Winkel ist mit 127.09° hierbei vergleichbar mit denen in den verwandten Systemen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{L})]$ (L = NMe₃ 142(3)°, PMe₃ 129(3)°).^[121] Erwartungsgemäß sind die beiden terminalen Wasserstoff-Atome H2 und H3 näher an das Bor-Zentrum gebunden als das verbrückende Wasserstoff-Atom H1 (B1–H1 1.252(19) Å). Der B1⋯Mn1-Abstand (2.624 Å) liegt zwischen denen für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{L})]$ (L = NMe₃ 2.682(3), PMe₃ 2.573(2) Å) gemessenen, ist jedoch deutlich länger als in den Boran-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HBpin})]$ (2.15(1) Å) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HBcat})]$ (2.08(1) Å).^[125] Demnach muss eine B–Mn-Wechselwirkung, wenn überhaupt vorhanden, als vernachlässigbar klein beschrieben werden. Im Vergleich zu **30** (B1–C1 1.600(4) Å) ist der B1–C1-Abstand in **34** (1.587(2) Å) nur geringfügig kleiner.

Analog können verwandte Komplexe der Gruppe 6-Metalle durch Bestrahlen von $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (M = Cr, Mo, W) und **30** in Toluol erhalten werden (Schema 5). Die zunächst farblosen Suspensionen nehmen im Verlauf der Reaktion eine gelbe Farbe an, die sich bei weiterer Bestrahlung zunehmend verdunkelt. Ein vollständiger Umsatz wird für M = Cr nach 20 Stunden erreicht und nach Kristallisation wird $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{Ime})]$ (**35**) als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 37% isoliert.



Schema 5. Synthese der σ -Boran-Komplexe **35** bis **37**.

Die analoge Synthese für $M = W$ führt bereits nach vier Stunden zu vollständigem Umsatz und $[(CO)_5W(\eta^1-H_3B \cdot IMe)]$ (**37**) wird mit Ausbeuten von 73% in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Die Molybdän-Spezies $[(CO)_5Mo(\eta^1-H_3B \cdot IMe)]$ (**36**) erweist sich hingegen als äußerst labil und kann nicht isoliert werden. Lediglich die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung deutet auf die Bildung von **36** hin. Eine ähnliche Labilität des Bor-haltigen Liganden wurde auch für $[(CO)_5Mo(\eta^1-H_3B \cdot L)]$ ($L = NMe_3, PMe_3, PPh_3$) beschrieben.^[120] Die Molekülstrukturen von **35** und **37** wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt (Abbildung 22). Beide Spezies weisen eine vergleichbare Geometrie auf, wobei sich die Übergangsmetall-Zentren in einer annähernd ideal oktaedrischen Geometrie befinden. Der durch die end-on-Koordination der B–H-Bindung aufgespannte M–H–B-Winkel ist für **35** und **37** ($Cr1-H1-B1$ 143.27° , $W1-H1-B1$ 142.94°) jedoch größer als in **34** ($Mn1-H1-B1$ 127.09°) und die IMe–B-Fragmente nehmen eine annähernd parallele Anordnung zur Ebene ein, die durch die zum Boran-Liganden *cis*-ständigen CO-Gruppen aufgespannt wird (**35**: 8.62° ; **37**: 8.15°).

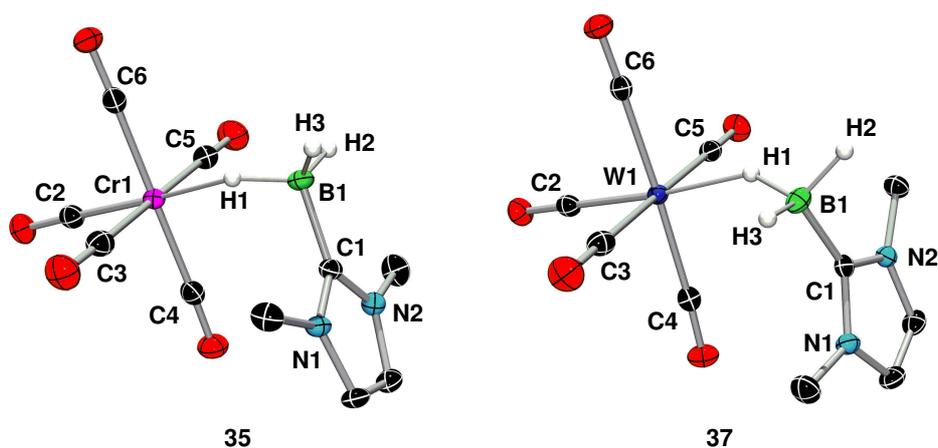
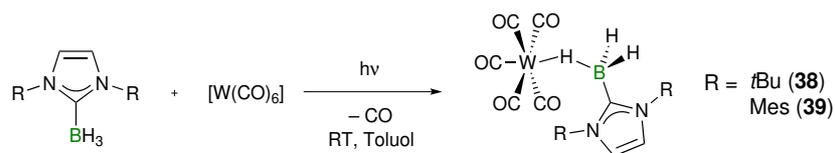


Abbildung 22. Molekülstrukturen von **35** und **37** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **35**: B1–C1 1.591(2), B1–H1 1.15(2), B1–H2 1.13(2), B1–H3 1.09(2), Cr1–H1 1.83(2), Cr1–C2 1.8530(17), Cr1–C3 1.9031(17), Cr1–C4 1.9088(17), Cr1–C5 1.9179(18), Cr1–C6 1.9042(17); Cr1–H1–B1 143.27° , Cr1–H1–B1–C1 70.88° . **37**: B1–C1 1.589(4), B1–H1 1.149(19), B1–H2 1.138(19), B1–H3 1.135(19), W1–H1 1.90(2), W1–C2 1.973(3), W1–C3 2.052(3), W1–C4 2.048(3), W1–C5 2.037(3), W1–C6 2.043(3); W1–H1–B1 142.94° , W1–H1–B1–C1 69.66° .

Im Vergleich zu **34** sind die Unterschiede der B–H-Bindungslängen der terminalen und verbrückenden Wasserstoff-Atome deutlich schwächer ausgeprägt. Wie für **34** beobachtet, werden die B1–C1-Abstände (**35**: 1.591(2) Å; **37**: 1.589(4) Å) durch die Koordination an das Metall nur minimal im Vergleich zu **30** (B1–C1 1.600(4) Å) beeinflusst. Eine M–B-Wechselwirkung kann wiederum aufgrund der großen B1...Cr1- (2.838 Å) und B1...W1-Abstände (2.898 Å) ausgeschlossen werden. Die M–C-Bindungen der zum Boran-

Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppen (Cr1–C2 1.8530(17) Å, W1–C2 1.973(3) Å) sind deutlich kürzer als die der *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden (**35**: 1.9031(17)–1.9179(18) Å; **37**: 2.037(3)–2.052(3) Å), was auf den reinen σ -Donorcharakter der polarisierten B–H-Bindung zurückzuführen ist. Die nähere Betrachtung der Bindungsverhältnisse in den verwandten Systemen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3)]$ und $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{PH}_3)]$ wurde von *Shimoi* anhand von *Fenske-Hall*-MO-Rechnungen durchgeführt.^[120-121] Die energetisch hohe Lage des σ^* -Orbitals der B–H-Bindung verhindert demnach eine für π -Rückbindung geeignete Interaktion mit einem d-Orbital des Metall-Zentrums.

Der sterische Einfluss des NHC-Liganden auf die Struktur und Stabilität dieser Komplexe wurde exemplarisch am $[\text{W}(\text{CO})_5]$ Fragment untersucht. Durch analoge Reaktionsführung können $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{tBu})]$ (**38**) und $[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMes})]$ (**39**) mit den deutlich größeren Carben-Liganden 1,3-Ditertbutylimidazol-2-yliden (*tBu*) und 1,3-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden (*IMes*) dargestellt werden (Schema 6).



Schema 6. Synthese der σ -Boran-Komplexe **38** und **39**.

Beide Verbindungen werden als gelbe Feststoffe in Ausbeuten von 76% (**38**) und 13% (**39**) erhalten. Im Gegensatz zu **35** sind diese bei Raumtemperatur in Lösung jedoch nicht stabil und eliminieren bereitwillig den NHC-Boran Liganden. Die geringere Stabilität ist im großen sterischen Anspruch der Stickstoff-gebundenen Substituenten begründet, was aus der Molekülstruktur von **39** im Festkörper eindeutig hervorgeht (Abbildung 23).

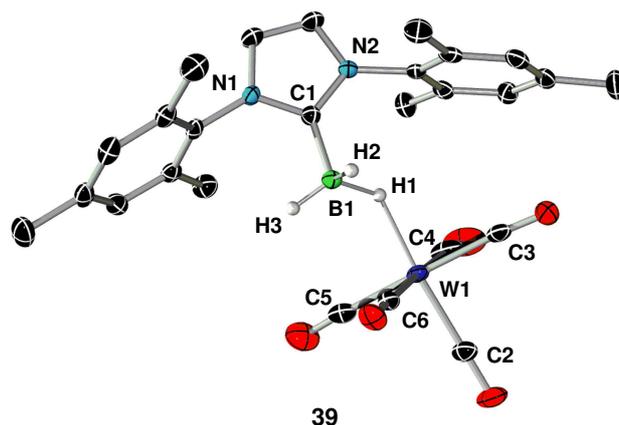


Abbildung 23. Molekülstruktur von **39** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.590(4), B1–H1 1.27(3), B1–H2 1.14(3), B1–H3 1.04(3), W1–H1 1.84(3), W1–C2 1.960(3), W1–C3 2.049(3), W1–C4 2.026(3), W1–C5 2.030(3), W1–C6 2.056(3); W1–H1–B1 130.07°, W1–H1–B1–C1 164.26°.

Besonders auffällig ist der spitze Winkel von 67.10° zwischen der Ebene des NHC-B-Fragmentes und der $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Ebene. Demnach weicht die Geometrie von **39** deutlich von der annähernd co-planaren Anordnung in **37** ab, was mit dem sterischen Anspruch des Carben-Liganden in Zusammenhang steht. Folglich ist auch der W1–H1–B1-Winkel (130.07°) und der Torsionswinkel W1–H1–B1–C1 (164.26°) im Vergleich zu **37** verkleinert, während die oktaedrische Koordination des Metall-Zentrums sowie der B1–C1-Abstand ($1.590(4)$ Å) kaum beeinflusst werden. Dennoch führt der Einsatz des großen Carbens zu einer Aufweitung der B1–H1-Bindung ($1.27(3)$ Å) und einer damit einhergehenden Verkürzung des W1–H1-Abstandes ($1.84(3)$ Å) in **39**. Infolgedessen verringert sich auch der B1...W1-Abstand (2.834 Å) im Vergleich zu **37** (2.898 Å). Die Strukturparameter deuten somit auf eine stärkere Bindung des Boran-Liganden an das Metall hin, was jedoch im Gegensatz zur beobachteten Labilität in Lösung steht. Vermutlich überwiegt die Abstoßung zwischen sterisch anspruchsvollem Carben-Liganden und Metall-Fragment in Lösung und führt folglich zur Dissoziation.

1.2 Spektroskopische Eigenschaften

Neben der Charakterisierung der Verbindungen im Festkörper wurden diese auch in Lösung mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Die IR-Spektren von **34**, **35** und **37** in Toluol zeigen $\nu(\text{CO})$ -Banden, welche im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen um 50 bis 70 cm^{-1} rotverschoben sind. Dies kann auf die fehlende π -Rückbindung zu den Boran-

Liganden und die damit verbundene Schwächung der C–O-Bindung zurückgeführt werden. Die Koordination der NHC-Boran Addukte an die Übergangsmetall-Zentren ist mit einer Hochfeld-Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale verbunden (Tabelle 2). Während die Signale von **34**, **35**, **37** und **39** eine deutliche Quartett-Aufspaltung mit Kopplungskonstanten $^1J_{\text{B-H}}$ zwischen 80.1 und 84.8 Hz zeigen, kann diese für **36** und **38** bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden. Die ^1H -NMR-Signale der Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome werden in allen Fällen in Form breiter Resonanzen im Bereich $\delta = -5.55$ bis -0.75 und somit bei deutlich höherem Feld als die der Ausgangsverbindungen detektiert. Dies steht im Einklang mit der Gegenwart hydridischer, Metall-kordinierter Wasserstoff-Atome.

Tabelle 2. NMR-spektroskopische Daten von **34** bis **39** (C_6D_6).

| | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
|----------------------------|-----------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| $\delta^{11}\text{B}$ | -47.0 | -42.5 | -44.3 | -47.1 | -45.6 | -47.0 |
| $^1J_{\text{B-H}}$ [Hz] | 83.1 | 84.8 | br ^(a) | 83.7 | br ^(a) | 80.1 |
| $\delta^1\text{H}$ (BH) | -5.55 | -3.16 | - ^(b) | -1.45 | -0.75 | -1.58 |
| $\delta^1\text{H}$ (NCH) | 5.74 | 5.48 | - ^(b) | 5.45 | 6.22 | 5.82 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (CO) | 225.38 | 217.38 230.92 | - ^(b) | 191.17 199.01 | - ^(b) | 191.16 198.98 |

(a) breites Signal, keine Aufspaltung; (b) keine verlässlichen Daten aufgrund von Zersetzung.

Die großen Halbwertbreiten der ^1H -NMR-Signale lassen einen schnellen Austausch der terminalen und verbrückenden Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome vermuten. Tieftemperatur NMR-Experimenten an **37** (RT bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$) zufolge ist dieser dynamische Prozess auf der NMR-Zeitskala jedoch sehr schnell und kann hierdurch nicht aufgelöst werden (Abbildung 24). Es kann mit abnehmender Temperatur lediglich die auf Quadrupol-induzierte thermische Entkopplung zurückzuführende Verschärfung des Signals beobachtet werden.^[126-128]

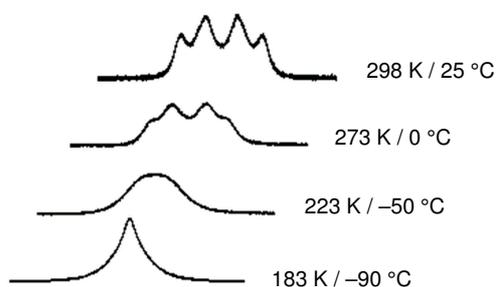
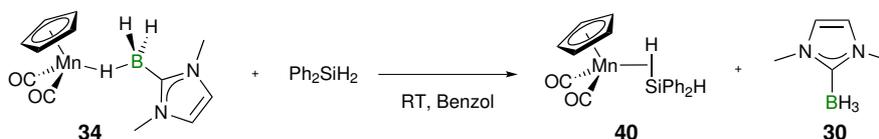


Abbildung 24. Ausschnitt der B–H-Region des ^1H -NMR-Spektrums von **37** bei verschiedenen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

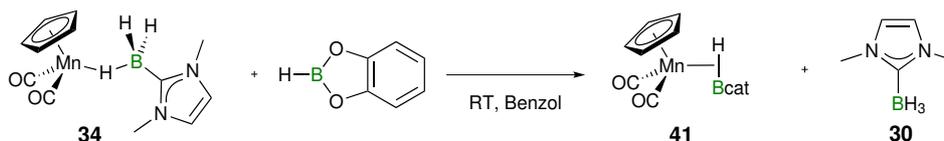
1.3 Reaktivität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$

Die Umsetzung von **34** mit einem Äquivalent Diphenylsilan in Benzol ist innerhalb weniger Stunden mit der Aufhellung der zunächst tiefroten Lösung verbunden (Schema 7). Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann neben dem Signal für **34** ($\delta = -47.0$) lediglich das Signal von freiem **30** detektiert werden. Die Reaktion verläuft allerdings nicht quantitativ und kann auch durch Verlängerung der Reaktionszeit bzw. Zugabe eines Überschusses an Silan nicht vervollständigt werden. Die Identität des gebildeten Silan-Komplexes **40** wird durch NMR-spektroskopische Studien jedoch zweifelsfrei belegt.^[129]



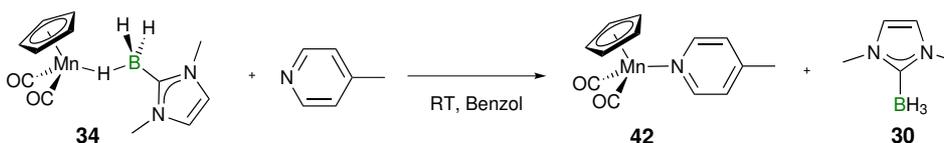
Schema 7. Reaktion des σ -Boran-Komplexes **34** mit Diphenylsilan.

Auch die Umsetzung von **34** mit Catecholboran führt zu einer Verdrängung des NHC-Boran Liganden (Schema 8). Die Bildung des Catecholboran-Komplexes **41** wird hierbei zweifelsfrei durch die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten belegt.^[121] Erneut kann jedoch auch durch Einsatz eines Überschusses an Boran kein quantitativer Umsatz erzielt werden, was im Gegensatz zu den Ergebnissen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)]$ steht, für welchen bereits nach einer Stunde vollständiger Ligandenaustausch unter Bildung von **40** bzw. **41** beobachtet wird.^[121]



Schema 8. Reaktion des σ -Boran-Komplexes **34** mit Catecholboran.

Die Reaktion von **34** mit der starken Lewis-Base 4-Methylpyridin führt indes umgehend zur quantitativen Freisetzung von **30** und Bildung von **42** (Schema 9). Die für **42** erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[130]



Schema 9. Reaktion des σ -Boran-Komplexes **34** mit 4-Methylpyridin.

Somit bestätigen die Reaktivitätsstudien die lediglich schwache Bindung des Boran-Liganden an das Übergangsmetall, wobei diese im Vergleich zum verwandten System $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)]$ jedoch etwas stärker zu sein scheint.

Die Einbringung der B–H-Bindung in die Koordinationssphäre der Metall-Zentren schwächt diese, wobei ein tatsächlicher Bindungsbruch jedoch nicht herbeigeführt werden kann. Eine derartig oxidative Addition unter Ausbildung einer M–B-Bindung würde zu Basen-stabilisierten Boryl-Komplexen führen, was wie im Folgenden gezeigt wird, durch Anpassung des Substitutionsmusters am Metall-Atom realisiert werden kann.

2 NHC·BH₂X: Basen-stabilisierte Boryl-Komplexe

Bereits in den 1960er Jahren wurde von einer Reihe an Verbindungen mit einer elektronenpräzisen 2c2e-Bindung zwischen Bor-Atom und Übergangsmetall berichtet.^[131-133] Das Interesse an Boryl-Komplexen M–BX₂ ist seither ständig gestiegen, was mit deren Relevanz als wichtige Intermediate in katalytischen Borylierungsprozessen zur Funktionalisierung organischer Substrate zusammenhängt. Zu diesen zählen unter anderen die Hydroborierung^[134-136] und Diborierung^[137-140] von C–C-Mehrfachbindungen sowie die selektive C–H-Aktivierung (Abbildung 19) von Alkanen und Arenen.^[115, 141-146]

Erstmalig konnte der Boryl-Ligand in Iridium-Boryl-Komplexen strukturell charakterisiert werden, welche durch oxidative Addition von Boranen erhalten wurden.^[147-148] Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse offenbarte, dass Boryl-Liganden ausgesprochen starke σ -Donor-Fähigkeiten besitzen und einen großen *trans*-Einfluss zeigen.^[149-152] Abhängig von den Bor-gebundenen Substituenten muss eine π -Rückbindung vom Metall in das leere p π -Orbital des Liganden berücksichtigt werden (Abbildung 25). Starke π -Donor-Substituenten X schwächen diesen Bindungsanteil durch energetische Anhebung des nichtbesetzten Akzeptor-Orbitals, welches B–X π^* -Charakter zeigt, wobei diese Wechselwirkung in direkter Konkurrenz zur π -Rückbindung vom Metall steht.^[153]

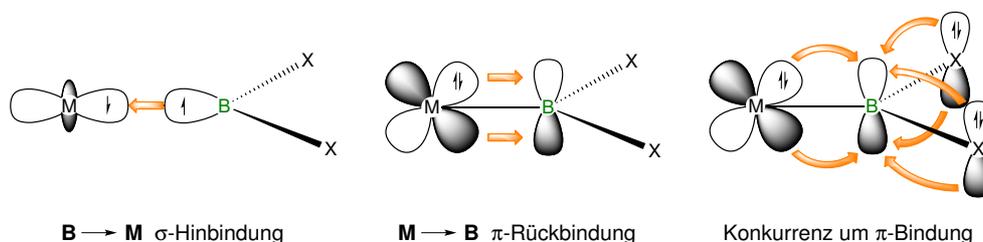


Abbildung 25. Schematische Darstellung der in Übergangsmetall-Boryl-Komplexen zur Bindung beitragenden Wechselwirkungen.

Die Besetzung des leeren p π -Orbitals durch Koordination einer Lewis-Base verhindert die π -Rückbindung vollständig, sodass die M–B-Bindung in Basen-stabilisierten Boryl-Komplexen deutlich aufgeweitet wird. So ist die sp²-sp³ Umhybridisierung beim Übergang von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ durch Umsetzung mit 4-Methylpyridin zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})]$ mit einer drastischen Verlängerung der Fe–B-Bindung von 1.942(3) Å auf 2.1326(14) Å verbunden.^[154-155] Das Konzept der Lewis-Basen-Stabilisierung ermöglichte auch erstmals die Darstellung eines nichtsubstituierten (–BH₂) Boryl-Komplexes. In $[(\eta^1\text{-dppm})(\text{OC})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-dppm})\text{CoBH}_2]$ (dppm = Bis(diphenyl-

phosphino)methan) wird die Basen-stabilisierung *intramolekular* durch einen verbrückenden Chelatphosphan-Liganden erreicht.^[156] Weitere Vertreter dieses Verbindungstyps sind die in Abbildung 26 gezeigten Boryl-Komplexe **43–46**, die von *Shimoi* durch Salzeliminierungsreaktionen bzw. durch photolytische Umsetzung der entsprechenden Methyl-Komplexe mit $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ unter Freisetzung von CH_4 erhalten wurden.^[157-158] Der Erfolg des photolytischen Ansatzes und die Stabilität der erhaltenen Boryl-Komplexe hängt hierbei von i) der Natur des Metalls, ii) den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Metall-gebundenen Substituenten/Liganden, und iii) der Bor-gebundenen Base ab.

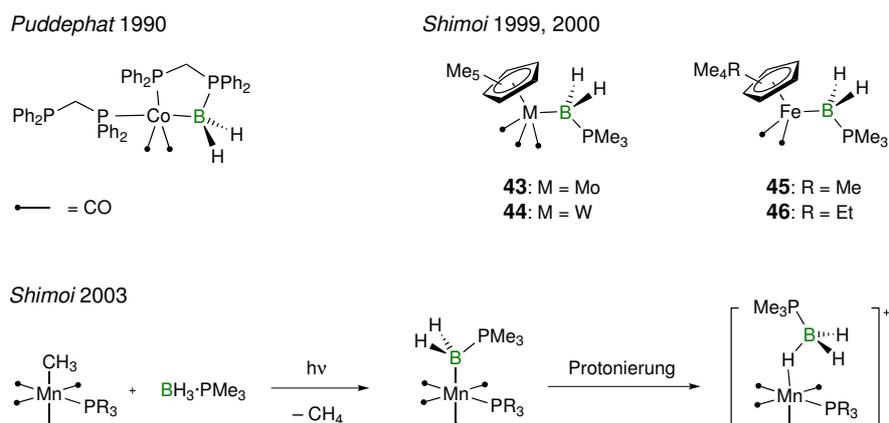


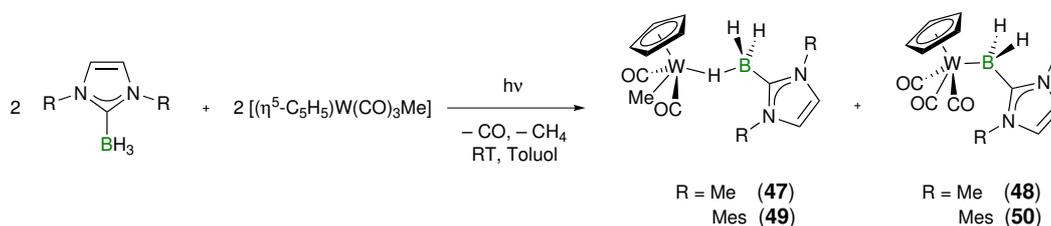
Abbildung 26. Bekannte Beispiele Basen-stabilsierter Boryl-Komplexe [$\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{L})$].

Die Basen-stabilisierten Boryl-Komplexe $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)(\text{BH}_2\cdot\text{PMe}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3$) konnten ebenfalls unter photolytischen Bedingungen dargestellt werden. Interessanterweise führt deren Protonierung mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}^f_4]$ ($\text{Ar}^f = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CF}_3)_2$) zu einem Wechsel des Koordinationsmodus des Bor-haltigen Liganden unter Ausbildung kationischer σ -Boran-Komplexe.^[159]

2.1 Wolfram-Komplexe

Die in Schema 10 gezeigte Bestrahlung von $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ (**30**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ in Toluol führt zu einer allmählichen Farbintensivierung der zunächst blassgelben Lösung. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt hierbei neben dem Signal der Ausgangsverbindung **30** ($\delta = -37.2$) die Entstehung zweier neuer, Bor-haltiger Spezies bei $\delta = -30.1$ und $\delta = -46.4$ an (Abbildung 27). Das Hochfeld-verschobene, breite Quartett-Signal ($\delta = -46.4$; $^1J_{\text{B-H}} = 79.2$ Hz) kann bereits nach einer Stunde beobachtet werden und

deutet die Bildung des Basen-stabilisierten σ -Boran-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{Me}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (**47**) an.



Schema 10. Synthese der σ -Boran-Komplexe **47** und **49** sowie der Basen-stabilisierten Boryl-Komplexe **48** und **50**.

Das zu tiefem Feld verschobene ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -30.1$ zeigt eine Triplett-Aufspaltung ($^1J_{\text{B-H}} = 87.8$ Hz), die auf den Basen-stabilisierten Boryl-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (**48**) zurückgeführt wird. Das hierbei entstehende Methangas kann in der Lösung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Jedoch ist auch nach langer Reaktionsdauer keine quantitative Umsetzung möglich. Mittels NMR-Spektroskopie können die Signalsätze der Ausgangsverbindungen $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$, sowie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ als Nebenprodukt gefunden werden.

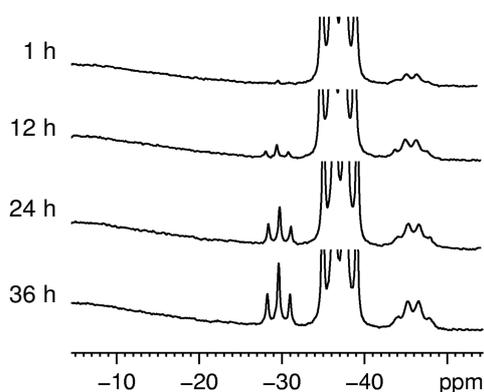
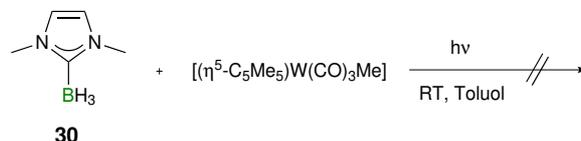


Abbildung 27. Ausschnitte der ^{11}B -NMR-Spektren der Bestrahlung von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$.

Um die Entstehung eines Boryl-Komplexes zu begünstigen, wird die Reaktion zusätzlich mit dem sterisch anspruchsvollerem $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$ durchgeführt. Der zunächst zu erwartende σ -Boran-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{Me}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMes})]$ (**49**) sollte eine längere B–H-Bindung als **47** aufweisen (vgl. auch **39**) und somit stärker zur Bildung des Boryl-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{B}\cdot\text{IMes})]$ (**50**) tendieren. Jedoch führt auch in diesem Fall die Bestrahlung zur Bildung von Gemischen aus **49** ($\delta = -46.5$, breites Signal) und **50** ($\delta = -29.5$, $^1J_{\text{B-H}} = 86.4$ Hz), sowie unvollständigem Umsatz. Alle Versuche, **47–50** aus den Reaktionsgemischen in analytisch reiner Form zu abzutrennen, bleiben bislang erfolglos.

Die Verwendung des Elektronen-reicheren Wolfram-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$, der zudem durch den Cp*-Liganden sterisch deutlich stärker abgeschirmt ist, führt unter gleichen Reaktionsbedingungen zu keinerlei Umsatz (Schema 11).



Schema 11. Umsetzung des Adduktes **30** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$.

Nichtsdestotrotz belegen die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale die Bildung der Boryl-Komplexe **48** ($\delta = -30.1$) und **50** ($\delta = -29.5$) welche in einem ähnlichen Bereich gefunden werden wie **44** ($\delta = -27.6$; Abbildung 26).^[157] Während der Cp*-substituierte Komplex **44** in Ausbeuten von 49% als lichtempfindlicher Feststoff erhalten wurde, konnte die analoge, Cp-substituierte Verbindung hingegen aufgrund von thermischer Labilität nicht isoliert werden. Bemerkenswert ist zudem, dass die Entstehung eines Basen-stabilisierten σ -Boran-Komplexes oder sonstiger Intermediate in den von *Shimoi* durchgeführten Synthesen nicht beobachtet wurden. Lediglich als Intermediate eines potenziellen Reaktionsmechanismus wurden diese vorgeschlagen. Der in Abbildung 28 vorgeschlagene Mechanismus zeigt die durch Bestrahlung induzierte Dissoziation eines Carbonyl-Liganden unter Bildung eines 16-Elektronen Fragmentes **I**, welchem zwei Reaktionspfade offenstehen. Eine oxidative Addition der B–H-Bindung (Weg **A**) führt zu einem Boryl(hydrido)-Intermediat **II**, das durch anschließende reduktive Eliminierung von CH_4 und Rekoordination des Carbonyl-Liganden in den Basen-stabilisierten Boryl-Komplex **III** übergeht. Alternativ kann ein konzertierter Mechanismus (Weg **B**) beschrieben werden, bei dem zunächst ein Basen-stabilisierter σ -Boran-Komplex **IV** gebildet wird. Anschließende σ -Bindungsmetathese (**V**), Methan-Eliminierung und Rekoordination der CO-Gruppe liefern hiernach auch Produkt **III**.^[157]

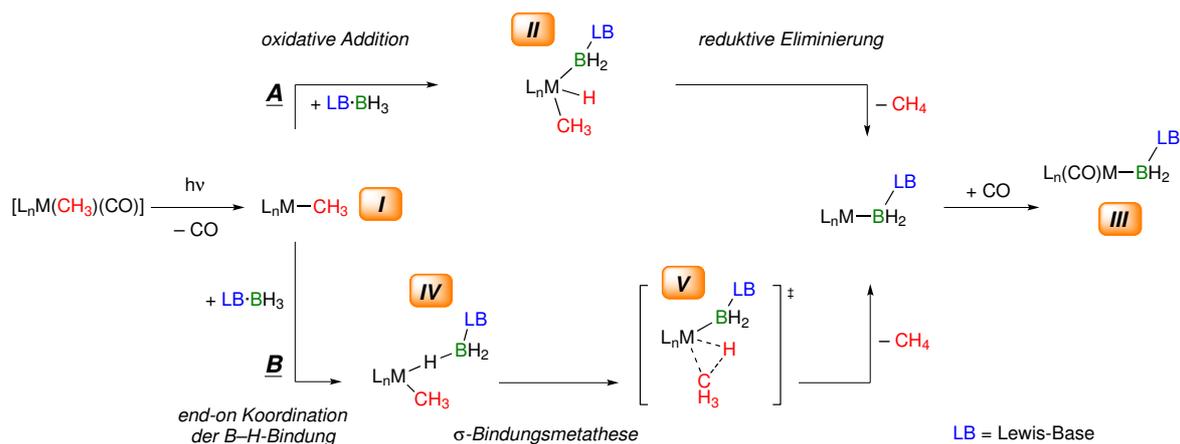
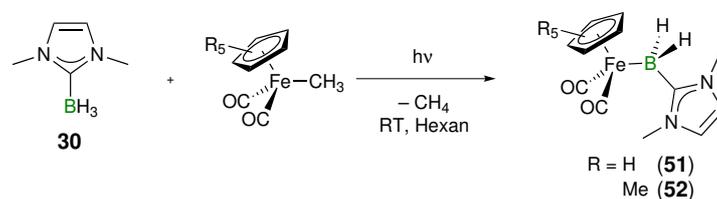


Abbildung 28. Vorgeschlagene Mechanismen zur Bildung Basen-stablisierter Boryl-Komplexe.

Eine direkte oxidative Addition der B–H-Bindung an das Übergangsmetall scheint aufgrund der hohen energetischen Lage des σ^* -Orbitals jedoch keine Rolle zu spielen.^[120, 157] Weiterhin spricht die Koordinationschemie der Basenaddukte des Borans, die nun mehrere Beispiele der end-on-Koordination der B–H-Bindung an koordinativ ungesättigte Systeme kennt, für Weg B. Der direkte spektroskopische Nachweis dieser Spezies (**47** und **49**) im Verlauf der oben gezeigten Umsetzungen bestätigt dies zusätzlich.

2.2 Eisen-Komplexe

Die photolytische Umsetzung der Eisenmethyl-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ mit $\text{IME} \cdot \text{BH}_3$ (**30**) führt ebenfalls zu Basen-stabilisierten Boryl-Komplexen (Schema 12).



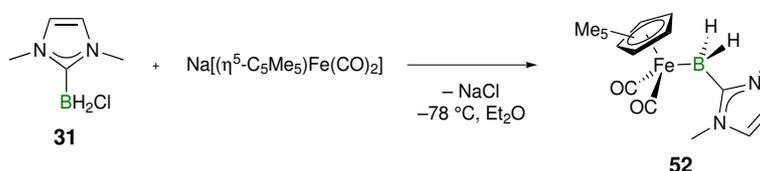
Schema 12. Synthese der Basen-stabilisierten Boryl-Komplexe **51** und **52**.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionsgemische kann die Bildung von **51** ($\delta = -30.9$; $^1J_{\text{B-H}} = 110$ Hz) und **52** ($\delta = -27.9$; $^1J_{\text{B-H}} = 108$ Hz) anhand von Triplett-Signalen bei tieferem Feld belegt werden (vgl. **30** $\delta = -37.2$). Deren chemische Verschiebung ist somit vergleichbar mit den analogen Phosphan-Verbindungen **45** ($\delta = -25.1$; $^1J_{\text{B-H}} = 110$ Hz) und **46** ($\delta = -29.2$; $^1J_{\text{B-H}} = 111$ Hz).^[158] Die Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome werden im ^1H -NMR-Spektrum

als breite Quartett-Signale bei $\delta = 2.64$ (**51**) bzw. $\delta = 2.15$ (**52**) detektiert. In diesem Fall kann die Bildung eines σ -Boran-Komplexes als Intermediat mittels NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt entstehen zudem die Dimere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ deren Anteil bis zu 80% betragen kann, was den vollständigen Umsatz des Bor-haltigen Eduktes verhindert. Die intensive Färbung der Dimere behindert außerdem die photolytische Reaktion, weshalb das Reaktionsgemisch stets Reste der Eisenmethyl-Komplexe enthält. Während für **51** die Isolierung in geringen Ausbeuten von 11% durch Sublimation und Umkristallisation gelingt, kann Verbindung **52** auf diesem Weg nicht als analysenreines Produkt erhalten werden.

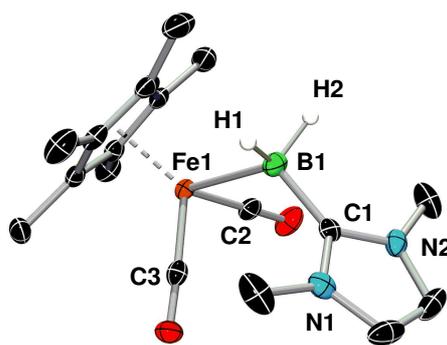
2.3 Synthese und Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_2\cdot\text{IME})]$

Der Eisenkomplex **52** ist jedoch durch eine Salzeliminierungsreaktion zugänglich. Die Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**31**) bei tiefer Temperatur mit einer Suspension von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ermöglicht somit nach Aufarbeitung die Isolierung von **52** in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 73% (Schema 13).



Schema 13. Synthese des Basen-stabilisierten Boryl-Komplexes **52** durch Salzeliminierung.

Die Molekülstruktur von **52** im Festkörper wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt, wobei die strukturellen Parameter unauffällig sind (Abbildung 29). So ist der B1–C1-Abstand (1.590(3) Å) im Vergleich zu freien NHC-Boran Addukten bzw. zu σ -Boran-Komplexen kaum verändert. Zudem nimmt der Bor-haltige Ligand eine sterisch möglichst günstige Anordnung an und weist folglich vom sperrigen Cp*-Liganden weg (Cp*–Fe1–B1–C1 167.04°).



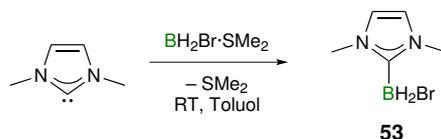
52

Abbildung 29. Molekülstruktur von **52** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet vier unabhängige Moleküle. Nur eines der Moleküle ist dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.590(3), Fe1–B1 2.254(2), Fe1–C2 1.737(2), Fe1–C3 1.726(2); Cp*–Fe1–B1–C1 167.04.

Die Fe1–B1-Bindung (2.254(2) Å) ist deutlich länger als in Eisen-Komplexen mit einem trigonal-planarem Boryl-Liganden.^[160] Der Abstand ist ebenfalls größer als in den verwandten Basen-stabilisierten Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (2.1326(14) Å), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BCl}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (2.129(3) Å), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BBr}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me})]$ (2.106(7) Å) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_2\cdot\text{PMe}_3)]$ (2.195(14) Å) und somit die derzeit längste Fe–B-Bindung in strukturell charakterisierten Eisen(II)-Boryl-Komplexen.^[154-155, 158] Die große Aufweitung dieser Bindung kann auf die Koordination der Lewis-Base zurückgeführt werden, die zur Besetzung des zuvor leeren p-Orbitals am Bor-Zentrum führt. Eine π -Rückbindung vom Metall zum sp^3 -hybridisierten Bor-Atom ist folglich nicht möglich, wodurch die Bindungsordnung formal erniedrigt wird. Die Abwesenheit einer π -Rückbindung spiegelt sich ebenfalls in den $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum von **52** wider (1932, 1886 cm^{-1}). Im Vergleich zum „freien“ Boryl-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$ (2006, 1955 cm^{-1}) sind diese zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was eine Schwächung der C–O-Bindung in **52** bestätigt.^[155] Auch für **51** kann anhand der IR-Spektren, die $\nu(\text{CO})$ Banden bei 1951 und 1894 cm^{-1} zeigen, eine Schwächung der C–O-Bindung festgestellt werden (vgl. $\nu(\text{CO})$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{BCl}_2]$: 2026, 1974 cm^{-1}).^[154]

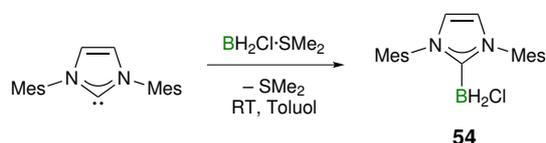
Die Darstellung von **52** mittels Salzeliminierung stellt im Hinblick auf Ausbeute und Reaktionsdauer eine enorme Verbesserung im Vergleich zur in Schema 12 gezeigten photochemischen Synthese dar. Allerdings kann dieser synthetische Ansatz bisher nicht auf die Synthese des Cp-Derivats **51** übertragen werden. Die analoge Reaktion von $\text{IME}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**31**) mit $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ führt zu keinem Umsatz, weshalb das reaktivere

Brom-substituierte Boran-Addukt $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Br}$ (**53**) durch Umsetzung von IMe mit $\text{BH}_2\text{Br}\cdot\text{SMe}_2$ in moderaten Ausbeuten von 56% dargestellt wurde (Schema 14).



Schema 14. Synthese von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Br}$ (**53**).

Im Vergleich zu **31** ist $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Br}$ deutlich schlechter in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern löslich. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das charakteristische Triplett-Signal bei $\delta = -34.0$ mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-H}} = 90$ Hz beobachtet. Die Resonanzen der Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als breites Quartett bei $\delta = 2.15$. Trotz der höheren Reaktivität der B-Br-Bindung führt die Umsetzung von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Br}$ mit $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ ebenfalls zu keinerlei Umsatz. Auch die Einführung eines sterisch anspruchsvolleren Carbens in $\text{IMes}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**54**) und dessen Reaktion mit $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ bleibt erfolglos. $\text{IMes}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ wird hierbei durch Umsetzung von IMes mit $\text{BH}_2\text{Cl}\cdot\text{SMe}_2$ in sehr guten Ausbeuten von 87% erhalten (Schema 15). Im Gegensatz zu **31** ist die $^1J_{\text{B-H}}$ -Kopplung des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta = -19.1$) von **54** nicht aufgelöst, jedoch zweifelsfrei im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 3.12$) zu erkennen.



Schema 15. Synthese von $\text{IMes}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (**54**).

3 NHC·BRX₂: Basen-stabilisierte Borylene

Aufgrund ihrer engen elektronischen Verwandtschaft zu Carbenen R₂C:, sind Borylene RB: von grundlegender Bedeutung. Die Stabilisierung dieser hochreaktiven Spezies wurde durch Koordination an verschiedene Übergangsmetalle verwirklicht und ermöglichte deren strukturelle Charakterisierung. Weiterführende theoretische und experimentelle Studien an den erhaltenen Borylen-Komplexen vertieften das Verständnis für die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur.^[161-166] Verschiedene Ansätze zur selektiven Erzeugung freier Borylene bzw. deren direkter oder indirekter Nachweis durch Abfangreaktionen wurden seither entwickelt. Diese beinhalten unter anderem Hochtemperaturverfahren,^[167-168] die photolytisch-induzierte Spaltung von B–E-Bindungen^[169-170] sowie *inter*-^[171-174] und *intramolekulare*^[175] reduktive Enthalogenerungen. Allerdings zeigen die entwickelten Strategien Schwächen im Hinblick auf die folgenden Punkte: i) Analytik der erhaltenen Produkte, ii) extreme Reaktionsbedingungen und/oder iii) geringe Selektivitäten und Ausbeuten.

NHC-Boran Addukte des Typs NHC·BRX₂ (X = Halogen) sollten sich bestens für Enthalogenerungsreaktionen eignen, da die niedervalenten Produkte durch Koordination einer Lewis-Base stabilisiert werden. Während die zwei-Elektronen Reduktion von Mono-Halogenboranen zu anionischen Spezies führt (s.o.), sollte diese bei NHC·BRX₂ in der Bildung einer neutralen Borylen-Spezies NHC·RB: resultieren, deren Bor-Atom in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegt (Abbildung 30). Durch Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten Substraten oder durch Insertion in Einfachbindungen können diese reaktiven Spezies prinzipiell abgefangen werden.

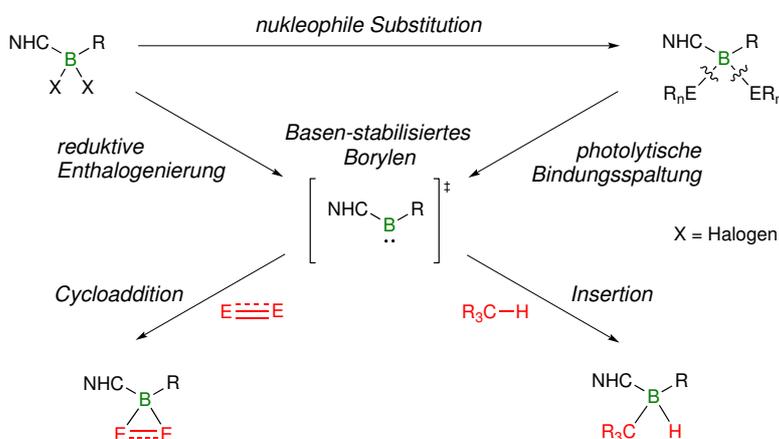


Abbildung 30. Die Generierung eines Basen-stabilisierten Borylens durch reduktive Enthalogenerung oder photolytisch-induzierten Bindungsbruch sowie dessen Cycloaddition mit Element-Element-Mehrfachbindungen oder Insertion in C–H-Bindungen.

Auch ein photolytisch induzierter Bindungsbruch von B–E-Bindungen in $\text{NHC}\cdot\text{BR}(\text{ER}_n)_2$ könnte zur Generierung von Borylen-Spezies führen. Der Zugang zu Verbindungen des Typs $\text{NHC}\cdot\text{BR}(\text{ER}_n)_2$ mit Bor-Heteroatom-Bindungen, sollte wiederum durch nukleophile Substitutionsreaktionen ausgehend von $\text{NHC}\cdot\text{BRX}_2$ zugänglich sein.

Als jüngster Fortschritt in Bezug auf die Isolierung eines freien Borylens, sei die von *Bertrand* durchgeführte Reduktion eines $\text{CAAC}\cdot\text{BBr}_3$ Adduktes erneut genannt (siehe Abbildung 16).^[94] Überraschenderweise wird das erhaltene Borylen **27** durch Koordination einer zweiten Lewis-Base stabilisiert, weshalb sich die Frage stellt, ob eine doppelte Basenstabilisierung auch durch einen monodentaten Liganden verwirklicht werden kann. Theoretischen Untersuchungen zufolge sollte das Kohlenstoff-Zentrum von Carbodiphosphanen $\{\text{C}(\text{PR}_3)_2\}$ in der Lage sein, vier Valenzelektronen zur Bindungsbildung zur Verfügung zu stellen.^[176-178] Unter Ausnutzung dieser besonderen elektronischen Situation gelang *Alcarazo* die Synthese eines stabilen Dihydridoborenium-Kations (Abbildung 31), in welchem der Carbodiphosphan-Ligand sowohl als σ -, als auch als π -Donor fungiert.^[179]

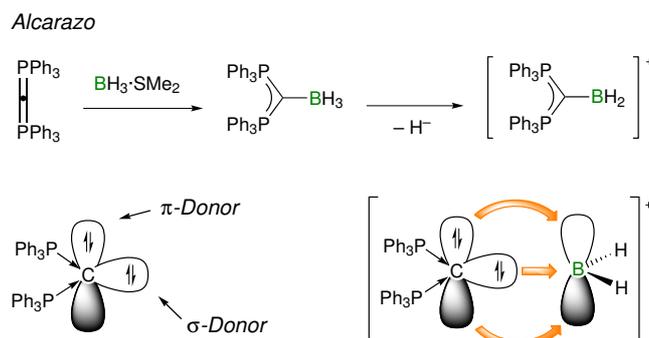
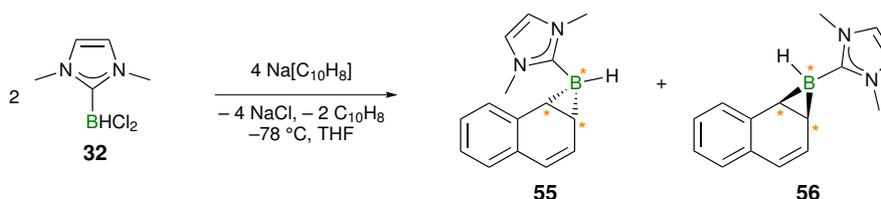


Abbildung 31. Synthese eines Dihydridoborenium-Kations (oben) sowie schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse (unten).

3.1 Reduktion von $\text{IME}\cdot\text{BHCl}_2$ mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$

Die Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{BHCl}_2$ (**32**) mit zwei Äquivalenten $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ in THF bei tiefen Temperaturen ist beim Erwärmen der Reaktionsmischung mit einem raschen Farbumschlag von grün nach gelb verbunden (Schema 16). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegt die Entstehung zweier neuer Bor-haltiger Spezies in einem relativen Verhältnis von 1:1.



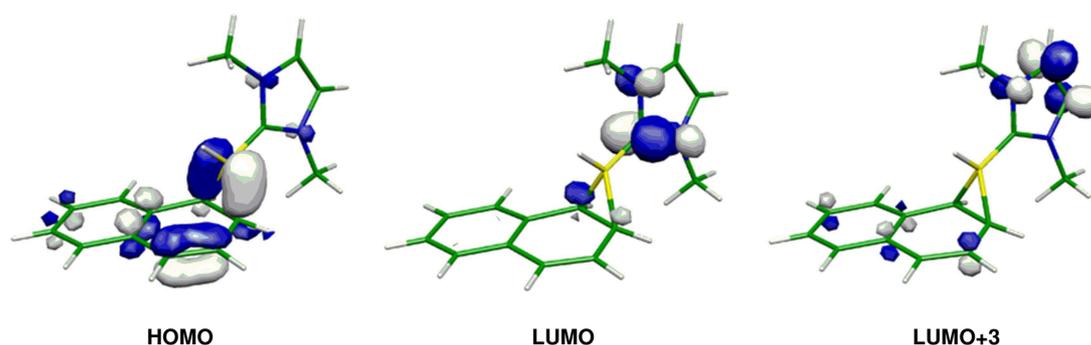
Schema 16. Synthese der Diastereomere **55** und **56**. Stereozentren sind mit * gekennzeichnet.

Die im Vergleich zur Ausgangsverbindung **32** ($\delta = -7.4$) Hochfeld-verschobenen Dublett-Signale, können den Diastereomeren **55** ($\delta = -37.3$, $^1J_{\text{B-H}} = 117.6$ Hz) und **56** ($\delta = -33.4$, $^1J_{\text{B-H}} = 119.3$ Hz) zugeordnet werden. Diese liegen jeweils als Enantiomerenpaar vor. Die *syn*-Selektivität der Abfangreaktion des NHC-stabilisierten Borylens IMe·HB: mit Naphthalin beschränkt die Anzahl der möglichen Enantiomere auf jeweils zwei, obwohl innerhalb der gebildeten BCC-Dreiringe je drei Stereozentren vorliegen. ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Spektroskopie zeigen zudem eine hohe Selektivität der Cycloaddition, welche ohne die Bildung löslicher Nebenprodukte verläuft. Hierdurch gelingt die Isolierung eines Gemisches von **55** und **56** mit hoher Ausbeute (88%). Die Trennung der Diastereomere erfolgt durch mehrfache Umkristallisation aus Toluol, wodurch **55** und **56** jeweils vollständig charakterisiert werden können. Die Signale der Bor-gebundenen Wasserstoff-Atome erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.90$ (**55**) und $\delta = 0.90$ (**56**) in Form stark verbreiteter Quartett-Signale. Analyse der Diastereomere mittels GC/MS liefert vergleichbare Retentionszeiten (**55**: 11.84 min; **56**: 12.06 min) und ermöglicht die Detektion der Molekülionen (m/z 236).

Da **55** und **56** eine gelbe Farbe zeigen, wurden UV/Vis-Spektren der isolierten Spezies in Toluol-Lösung gemessen, wobei jeweils eine breite Absorptionsbande beobachtet wird (**55**: $\lambda_{\text{max}} = 336.5$ nm, $\epsilon = 6917$ mol L $^{-1}$ cm $^{-1}$; **56**: $\lambda_{\text{max}} = 343.5$ nm, $\epsilon = 10428$ mol L $^{-1}$ cm $^{-1}$). Die Farbigkeit der Verbindungen ist auf den ersten Blick bemerkenswert, da verwandte Bor-freie Naphthalin-Systeme üblicherweise farblos erscheinen, was einen grundlegenden elektronischen Einfluss des NHC-Boran-Fragmentes nahelegt.^[180-181] TD-DFT-Rechnungen (B3LYP) bestätigen diese Vermutung und geben die experimentell bestimmten Anregungsenergien der niederenergetischsten Absorptionsbanden von **55** und **56** relativ gut wieder (Tabelle 3). Den Rechnungen zufolge kann die gelbe Farbe auf elektronische Übergänge aus dem HOMO der Verbindungen, welches großteils BCC-Ring lokalisiert ist, in NHC-zentrierte Orbitale zurückgeführt werden. Die Gestalt der beteiligten Molekülorbitale von **55** und **56** ist sehr ähnlich, weshalb in Abbildung 32 exemplarisch die relevanten an der Absorption beteiligten Orbitale von **56** abgebildet sind.

Table 3. Experimentelle und berechnete UV/Vis-spektroskopische Parameter der Diastereomere **55** und **56**.

| | 55 | 56 |
|--|---|--------------------------|
| λ_{\max} [nm] | 336.5 | 343.5 |
| ϵ [mol L ⁻¹ cm ⁻¹] | 6917 | 10428 |
| λ_{ber} [nm] | 338.17 | 372.82 |
| f | 0.0365 | 0.3927 |
| Übergänge | HOMO→LUMO HOMO→LUMO+2 HOMO→LUMO+3 | HOMO→LUMO HOMO→LUMO+3 |


Abbildung 32. Graphische Darstellung der an den niederenergetischsten Anregungen beteiligten Molekülorbitale von **56**.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindungen gelingt mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (Abbildung 33). Auffälligstes Merkmal in den Strukturen von **55** und **56** ist die relative Orientierung des NHC-Fragmentes. In **55** ist dieses in Richtung des Naphthalin-Gerüsts geneigt, während der Carben-Ligand in **56** vom Naphthalin-Gerüst weggedreht ist. Beide Bor-Atome B1 befinden sich in einer stark verzerrten tetraedrischen Umgebung und zeigen recht spitze C2–B1–C3-Winkel (**55**: 57.75(9)°; **56**: 56.58(11)°). Die Bindungslängen innerhalb des dreiatomigen Boracyclus liegen im typischen Bereich von B–C- und C–C-Einfachbindungen und sind für **55** (B1–C2 1.603(2), B1–C3 1.619(2), C2–C3 1.556(2) Å) und **56** (B1–C2 1.624(3), B1–C3 1.622(3), C2–C3 1.538(2) Å) vergleichbar. Die geringfügigen Unterschiede können auf die unterschiedliche Ausrichtung des Carben-Liganden zurückgeführt werden, der in **55** deutlich näher am Naphthalin-Gerüst lokalisiert ist. Die B1–C2- und B1–C3-Bindungen in **55** und **56** sind jedoch deutlich kürzer als im NHC-stabilisierten Boriran **6** (1.684(5) und 1.621(5) Å; Abbildung 10) was vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist.^[70]

Auch die tetraedrische Umgebung der Kohlenstoff-Atome C2 und C3 in **55** und **56** ist aufgrund der Einbindung in den dreigliedrigen Ring stark verzerrt. Dies führt zu Winkeln von

71.65° (**55**) und 73.60° (**56**) zwischen den zwei Ebenen, die durch BCC-Dreiring bzw. Bor-substituiertem Sechsring definiert sind. Der B1–C1-Abstand ist für **55** (1.588(2) Å) und **56** (1.570(3) Å) annähernd gleich und nur wenig kleiner als im Edukt **32** (1.606(3) Å).

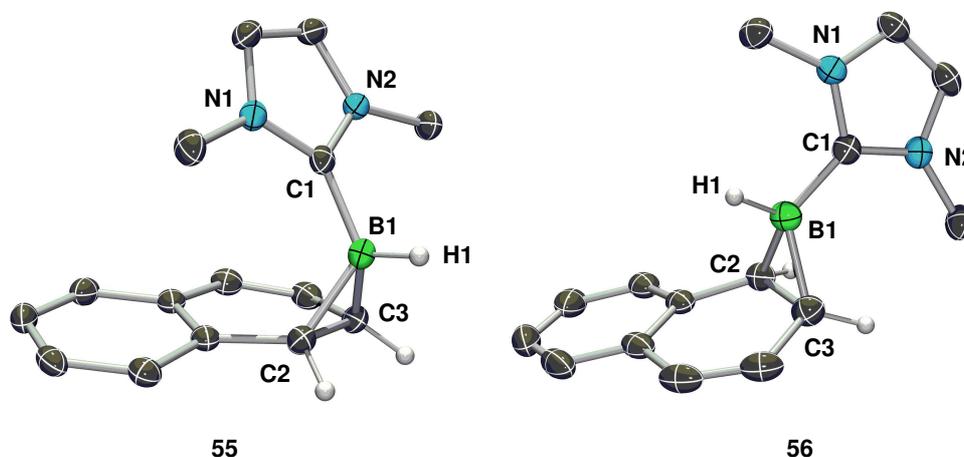


Abbildung 33. Molekülstrukturen von **55** und **56** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur CCB-Ring gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **55**: B1–C1 1.588(2), B1–C2 1.603(2), B1–C3 1.619(2), C2–C3 1.556(2); C2–B1–C3 57.75(9). **56**: B1–C1 1.570(3), B1–C2 1.624(3), B1–C3 1.622(3), C2–C3 1.538(2); C2–B1–C3 56.58(11).

Für die Bildung von **55** und **56** wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der zunächst von einer zweifachen Enthaloxygenierung von **32** und somit Bildung einer reaktiven Spezies $\text{IME}\cdot\text{BH}$: ausgeht. Eine anschließende *syn*-selektive [2+1]-Cycloaddition mit Naphthalin liefert die Abfangprodukte **55** und **56**. Diese Annahme wird durch die folgenden Aspekte gestützt: i) Cycloadditionen sind auch bei den elektronisch verwandten Carbenen R_2C : bekannt, deren Existenz als freie Intermediate als gesichert gilt; ii) der berechnete Energieunterschied zwischen **55** und **56** beträgt lediglich 8 kJ mol^{-1} ; und iii) die Diastereomere werden selektiv im Verhältnis 1:1 gebildet, was ähnliche Übergangszustände und Aktivierungsbarrieren nahe legt. Bei Beteiligung von ionischen oder radikalischen Spezies würde ein konzertierter Reaktionsmechanismus eher unwahrscheinlich und vielmehr ein mehrstufiger Verlauf zu erwarten sein. In einem solchen mehrstufigen Verlauf würde der sterische und elektronische Einfluss des Bor-Fragmentes einen deutlich größeren Einfluss auf die Produktverteilung ausüben, sodass bevorzugt die Bildung eines der Diastereomere zu erwarten wäre.

Ein weiterer Beleg für die Abwesenheit radikalischer Zwischenstufen kann anhand experimenteller Befunde abgeleitet werden. So ist die Generierung eines $\text{IME}\cdot\text{BH}_2$ '-Radikals durch Bestrahlen von $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ in Anwesenheit von Di-*tert*-butylperoxid als Radikalstarter beschrieben worden.^[80] Doch selbst in Anwesenheit eines Überschusses an Naphthalin findet

keine Reaktion zwischen dem Radikal und Naphthalin statt, sondern es wird lediglich die Homokupplung des Radikals beobachtet.

DFT-Rechnungen unterstützen ebenfalls einen konzertierten [2+1]-Cycloadditionspfad. Hierfür wurde der Mechanismus der Bildung von **56** durch Reaktion des NHC-stabilisierten Borylens IMe·BH: mit Naphthalin auf B3LYP-Niveau unter Verwendung von 6-311+G(d,p)-Basissätzen untersucht. Naphthalin, **56** und IMe·BH: im Singulett-Zustand wurden hierzu ohne Symmetriebschränkungen vollständig optimiert. Unter Zuhilfenahme des „Synchronous-Guided-Quasi-Newton“-Ansatzes von Gaussian03 wurde anschließend der Übergangszustand **TS** lokalisiert und mittels Frequenzrechnungen verifiziert. Die Rechnungen zeigen einen frühen Übergangszustand mit einer verhältnismäßig geringen Aktivierungsbarriere von 10.7 kJ mol^{-1} (Abbildung 34), der geometrisch eher den Reaktanten ähnelt. Das Borylen IMe·BH: nähert sich den Kohlenstoff-Atomen im ungestörten Doppelbindungssystem in annähernd symmetrischer Weise.

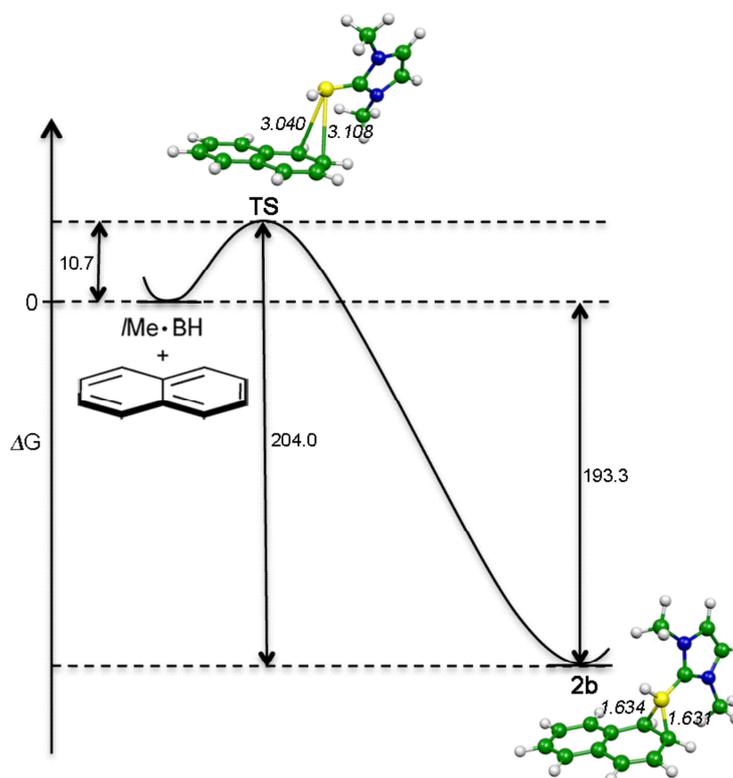


Abbildung 34. Reaktionsprofil und Struktur des Übergangszustandes (**TS**) für die Bildung von **56** durch [2+1]-Cycloaddition. Die berechneten Energiedifferenzen sind in kJ mol^{-1} , Bindungslängen in Å angegeben.

Im Übergangszustand **TS** beträgt der B1–C2-Abstand 3.040 \AA und der B1–C3-Abstand 3.108 \AA , was im Einklang mit einer konzertierten [2+1]-Cycloaddition ist. Mit $\Delta G = -204.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ in Bezug auf **TS** ist die Bindungsknüpfung und Bildung von **56** stark

exergonisch (bzw. $\Delta G = -193.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ in Bezug auf Naphthalin und $\text{IME}\cdot\text{BH}$). Zusammen mit der kleinen Energiedifferenz zwischen **55** und **56** (8 kJ mol^{-1}) sowie der exothermen Natur der Reaktion liefert die niedrige Aktivierungsbarriere eine Erklärung für das beobachtete 1:1 Verhältnis der Diastereomere.

Weitere experimentelle Hinweise für einen Borylen-Mechanismus würde eine Übertragung der Borylen-Einheit auf andere Mehrfachbindungssysteme liefern. Besonders die Abfangprodukte aus Reaktionen mit Alkenen, für die sowohl eine *syn*-, als auch *anti*-Selektivität möglich ist, könnten somit weitere Anhaltspunkte für eine konzertierte [2+1]-Cycloaddition liefern. Wie Reduktionsversuche in Anwesenheit von Alkenen und Alkinen jedoch zeigen, dient die Reduktion von **32** nicht zur Generierung eines „Borylen-Synthons“. In keinem Fall kann die Übertragung des Borylen-Fragmentes auf eine C=C-Doppel- bzw. C=C-Dreifachbindung beobachtet werden, ungeachtet der gewählten Stöchiometrie. Auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Abfangreagenz werden bei Reduktion mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ lediglich **55** und **56** erhalten. Auch andere Reduktionsmittel oder drastische Reaktionsbedingungen führen nicht zum Ziel. Im Gegensatz zum NHC-stabilisierten Boriran **6** (Abbildung 10), kann für die Diastereomere **55** und **56** keine photolytisch-induzierte Ringöffnung unter Bildung eines Borylen-Intermediates nachgewiesen werden.

Obwohl die quantenchemischen Rechnungen den vorgeschlagenen Mechanismus unterstützen, muss dieser weiterhin kritisch betrachtet werden. In Konkurrenz zu einem [2+1]-Cycloadditionspfad muss vor allem die von *Curran* vorgeschlagene Radikal-Kupplung zwischen einem $\text{IME}\cdot\text{BHCl}$ -Radikal mit dem Radikal-Anion $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^\cdot$ erneut in Betracht gezogen werden (Abbildung 35).^[182] Das so gebildete Anion würde durch eine *intramolekulare* Substitutionsreaktion zum Diastereomergemisch führen.

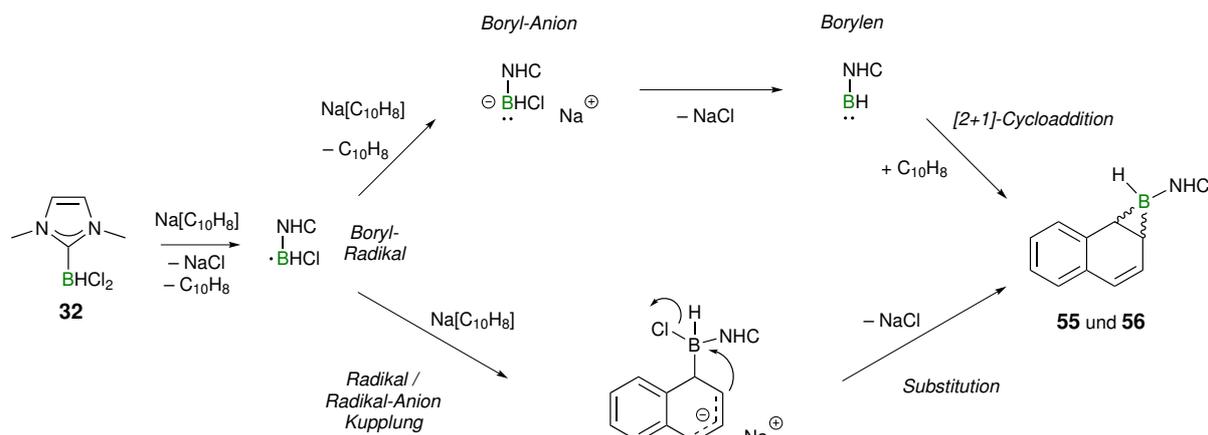


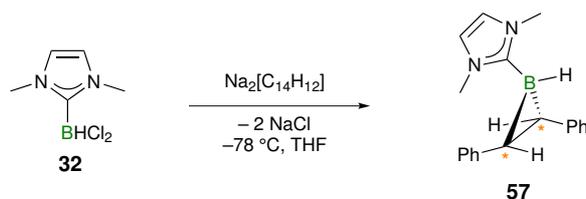
Abbildung 35. Konkurrierende Mechanismen der Bildung der Diastereomere **55** und **56**.

Ein solcher Mechanismus ist für die Reduktion von Alkylhalogeniden mit Na[C₁₀H₈] bekannt und führt zu komplexen Gemischen von Kupplungsprodukten des Naphthalins, deren Bildung aus Folgereaktionen von Alkyl-Natrium-Intermediaten herrührt.^[183-185]

Eine endgültige Aussage über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus bleibt somit weiterhin offen. Die Verwendung anderer Reduktionsmittel oder der direkte (mittels Spektroskopie) bzw. indirekte (mittels Abfangreaktion) Nachweis von Zwischenstufen könnte diesen Sachverhalt klären. Geeignete Experimente wurden bisher jedoch nicht gefunden.

3.2 Reduktion von IMe·BHCl₂ mit Na₂[C₁₄H₁₂]

Ein weiteres interessantes Reduktionsmittel für den Einsatz unter homogenen Bedingungen ist 1,2-Diphenyl-1,2-dinatriumethan, welches durch Reduktion von Stilben mit einem Überschuss an Natrium *in situ* generiert werden kann.^[186-187] Die Verwendung dieses vicinalen Dianions ermöglichte unter anderem die Reduktion von Dihalogenverbindungen unter Bildung von Alkanen sowie die Synthese cyclischer Spezies ausgehend von 1,3-Dihalogenpropan bzw. 1,4-Dihalogenbutan durch nukleophile Substitution.^[188-195] Aus diesem Grund wird die Enthaloogenierung von **32** durch Umsetzung mit Na₂[C₁₄H₁₂] untersucht. Die Reaktion ist hierbei mit einem Farbwechsel der Reaktionslösung nach Gelb verbunden, was den Verbrauch des roten Dianions anzeigt (Schema 17).



Schema 17. Synthese des Basen-stabilisierten Borirans **57**. Stereozentren sind mit * gekennzeichnet (abgebildet ist das *RR*-Isomer).

^{11}B -NMR-spektroskopischen Studien zufolge verläuft die Reaktion selektiv unter Bildung einer neuen Bor-haltigen Spezies mit einem Dublett-Signal bei $\delta = -25.0$ und einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-H}} = 116.5$ Hz. Dieses ist im Vergleich zu den NHC-stabilisierten Boriranen **55** ($\delta = -37.3$) und **56** ($\delta = -33.4$) bei tieferem Feld zu finden. Nach Aufarbeitung kann **57** als Racemat in Form eines gelben kristallinen Feststoffs mit einer Ausbeute von 72% isoliert werden. Die zueinander *trans*-ständigen Phenyl-Substituenten führen zu einer *RR*- (abgebildet) bzw. *SS*-Konfiguration der beiden Stereozentren des BCC-Dreirings. Eine *cis*-Stellung der Phenyl-Substituenten (*RS*-Konfiguration) und eine damit verbundene Entstehung von Diastereomeren wird nicht beobachtet. Das UV/Vis-Spektrum von **57** in Toluol weist eine breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 328.0$ nm auf, die im Vergleich zu **55** ($\lambda_{\text{max}} = 336.5$ nm) und **56** ($\lambda_{\text{max}} = 343.5$ nm) geringfügig blauverschoben ist.

Die Molekülstruktur des *RR*-Isomers von **57** (Abbildung 36) belegt die Gegenwart eines Bor-Atoms in einer stark verzerrt-tetraedrischen Umgebung mit einem C2–B1–C3-Winkel von $56.90(8)^\circ$. Aufgrund der gespannten Natur des Dreirings sind auch die Kohlenstoff-Atome C2 und C3 in ihrer tetraedrischen Koordination gestört, der Torsionswinkel C4–C2–C3–C5 beträgt $128.91(14)^\circ$. Das Bor-Atom ist annähernd symmetrisch über der C2–C3-Bindung ($1.5337(18)$ Å) lokalisiert, wobei die B1–C2- ($1.614(2)$ Å) und B1–C3-Abstände ($1.606(2)$ Å) vergleichbar mit **55** (B1–C2 $1.603(2)$ Å; B1–C3 $1.619(2)$ Å) und **56** (B1–C2 $1.624(3)$ Å; B1–C3 $1.622(3)$ Å) sind. Die C2–C3-Bindung ist in **57** ($1.5337(18)$ Å) jedoch kürzer als in **55** ($1.556(2)$ Å) und **56** ($1.538(2)$ Å), was auf die beiden Phenyl-Substituenten zurückgeführt werden kann.

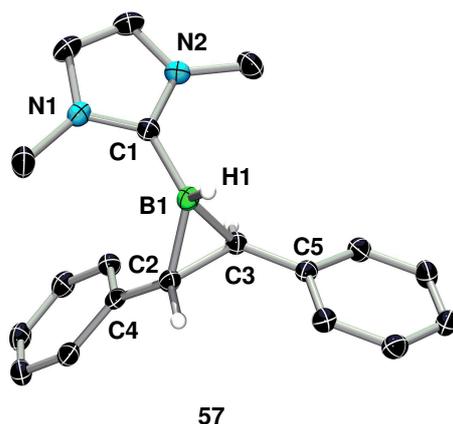


Abbildung 36. Molekülstruktur von **57** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur CCB-Ring gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.582(2), B1–C2 1.614(2), B1–C3 1.606(2), C2–C3 1.5337(18); C2–B1–C3 56.90(8), C4–C2–C3–C5 128.91(14).

Auch in diesem Fall muss der Mechanismus der Bildung von **57** (Abbildung 37) kritisch betrachtet werden. Aufgrund des deutlich geringeren Redoxpotentials von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ ($E^0 = -2.026 \text{ V}$ in THF) im Vergleich zu $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ ($E^0 = -3.10 \text{ V}$ in THF) erscheinen zwei aufeinander folgende ein-Elektronen Reduktionen unter Bildung eines Borylen-Intermediates unwahrscheinlich.^[191, 196] Zwar sind für Verbindung **32** keine Cyclovoltammetrie-Daten verfügbar, allerdings zeigt die verwandte Spezies $\text{IDip}\cdot\text{BH}_2\text{I}$ einen Redoxprozess bei $E^0 = -2.51 \text{ V}$, weshalb die Reduktion von **32** unter den gegebenen Bedingungen auszuschließen ist.^[88] Vielmehr kann die bereits beschriebene Nukleophilie von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ für die Bildung von **57** durch eine *intermolekulare* und eine zweite *intramolekulare* nukleophile Substitution verantwortlich gemacht werden.

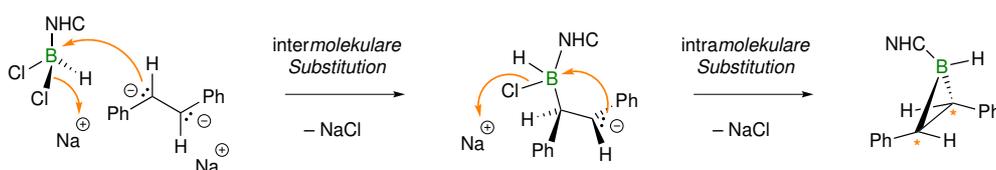
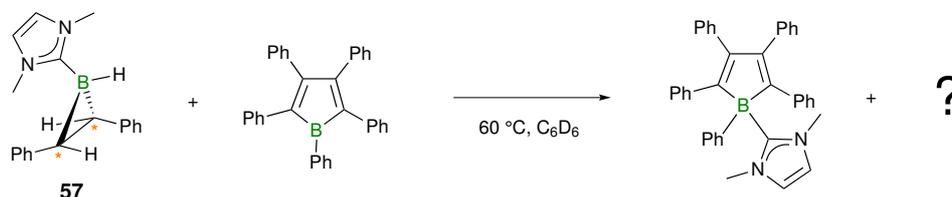


Abbildung 37. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von **57**.

Wie auch die Diastereomere **55** und **56** zeigt das Stilben-Derivat **57** keine Anzeichen einer photolytisch- oder thermisch-induzierten Ringöffnung. Stattdessen wurden Versuche unternommen, die stabilisierende Lewis-Base zu abstrahieren und somit ein nicht-substituiertes Boriran zu generieren. Die Einbindung eines Bor-Atoms in einen gesättigten Dreiring ist aufgrund der elektronischen Verwandtschaft zum Cyclopropanyl-Kation von fundamentalem Interesse.^[197-198] Allerdings sind nur wenige isolierte Beispiele dieser hochreaktiven Spezies bekannt, welche zudem durch den sterischen oder elektronischen Einfluss ihrer Substituenten stabilisiert sind.^[199-201]

Die Umsetzung von **57** mit einer tiefblauen Lösung der starken Lewis-Säure Pentaphenylborol (PPB) führt erst nach mehreren Stunden bei 60 °C zu einer offensichtlichen Reaktion und zu einer Farbänderung nach gelb (Schema 18).



Schema 18. Abstraktion des NHC-Liganden von **57**.

Verfolgung der Reaktion durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie belegt die stete Abnahme der Signalintensitäten der Ausgangsmaterialien **57** ($\delta = -25.0$) und PPB ($\delta = 65.0$) (siehe Abbildung 38). Für den quantitativen Umsatz von **57** sind jedoch zwei Äquivalente PPB nötig. Im Verlauf der Umsetzung können drei neue ^{11}B -NMR-Signale beobachtet werden. Das Singulett-Signal bei $\delta = -6.9$ kann dem NHC-Addukt des Pentaphenylborols^[86, 202] zugeordnet werden und deutet somit zweifelsfrei auf eine Abstraktion des NHCs und die Generierung eines Borirans hin. Für dieses hochreaktive Intermediat müssen ebenfalls Folgereaktionen mit PPB bedacht werden, was das Auftreten der weiteren zwei Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 22.4$; $\delta = -40.2$) und somit die Entstehung chemisch nicht äquivalenter Bor-Atome erklärt. Insbesondere die Möglichkeit einer Hydroborierung des Pentaphenylborol-Rückgrats ist hierbei zu berücksichtigen.^[203] Die Isolierung der neuen Spezies und somit eine eindeutige Zuordnung der Signale bei $\delta = 22.4$ und $\delta = -40.2$ gelingt jedoch nicht.

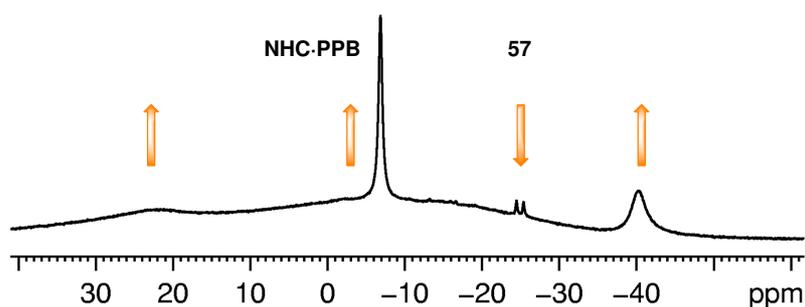
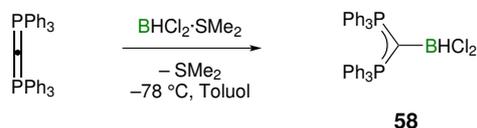


Abbildung 38. Ausschnitt des ^{11}B -NMR-Spektrums der Umsetzung von **57** mit PPB. Das breite Signal des PPBs ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Diese Problematik könnte durch Verwendung einer anderen Lewis-Säure bzw. durch Substitution des Bor-gebundenen Wasserstoff-Atoms umgangen werden. Beide Ansätze sind derzeit Bestandteil aktueller Arbeiten dieser Forschungsgruppe.

3.3 Carbodiphosphan-Boran Addukte

Die Umsetzung einer Lösung von $\{C(PPh_3)_2\}$ ^[204-205] mit einem Äquivalent $BHCl_2 \cdot SMe_2$ führt beim Erwärmen der Reaktionsmischung zum langsamen Verblässen der leuchtend gelben Farbe der Lewis-Base und zur Entstehung eines farblosen Niederschlages (Schema 19).



Schema 19. Synthese von **58**.

Im Vergleich zur sehr schnellen Adduktbildung zwischen Boranen und NHCs, benötigt die Bildung von **58** mehrere Stunden. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan bei -30 °C kann analytisch reines **58** in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 24% isoliert werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **58** zeigt ein Dublett-Signal ($\delta = 1.5$) mit einer Kopplungskonstante $^1J_{B-H} = 162\text{ Hz}$, das im Vergleich zum analogen NHC-Boran Addukt $IME \cdot BHCl_2$ (**32**; $\delta = -7.4$) zu tieferem Feld verschoben ist. Die ^{31}P -NMR-Resonanz von **58** ($\delta = 20.5$) erscheint im Vergleich zu $\{C(PPh_3)_2\}$ ($\delta = -2.5$) ebenfalls Tieffeld-verschoben.^[205]

Die in Abbildung 39 dargestellte Molekülstruktur von **58** im Festkörper zeigt das Bor-Atom erwartungsgemäß in einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie. Der B1–C1-Abstand ($1.602(6)\text{ Å}$) liegt im typischen Bereich von Lewis-Base Addukten des Bors und ist mit denen der analogen NHC-Boran Addukte vergleichbar, im Vergleich zu $[H_3B \cdot \{C(PPh_3)_2\}]$ ($1.673(4)\text{ Å}$) ist der B–C-Abstand jedoch deutlich kürzer.^[206] Als Folge der Koordination an das Bor-Zentrum ist der P1–C1–P2-Winkel ($119.7(2)^\circ$) deutlich kleiner als die in freiem $\{C(PPh_3)_2\}$ ($130.1(6)$ – $143.8(6)^\circ$) gefundenen.^[207-208] Das Kohlenstoff-Atom C1 ist trigonal-planar umgeben ($\sum_{C1} = 359.8^\circ$), wobei sich jedoch die P2–C1–B1- ($126.9(3)^\circ$) und B1–C1–P1-Winkel ($113.2(3)^\circ$) deutlich voneinander unterscheiden. Diese Abweichung ist vermutlich auf sterische Wechselwirkungen zwischen den PPh_3 -Liganden und dem $BHCl_2$ -Fragment zurückzuführen.

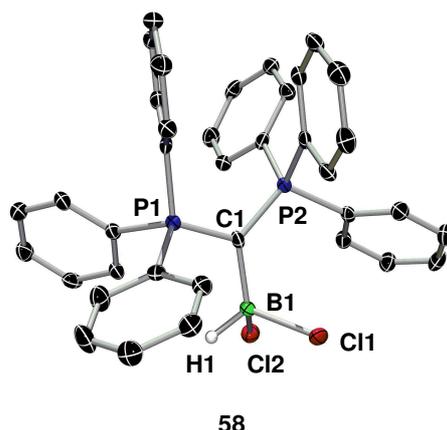
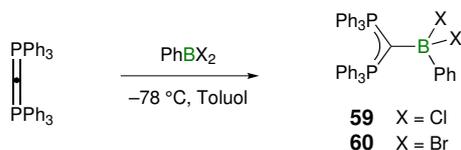


Abbildung 39. Molekülstruktur von **58** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur Bor-gebundene Wasserstoff-Atome dargestellt. Das in der Elementarzelle enthaltene Solvensmolekül CH_2Cl_2 ist nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.602(6), B1–Cl1 1.930(5), B1–Cl2 1.922(5), C1–P1 1.718(4), C1–P2 1.716(4); P1–C1–P2 119.7(2), P2–C1–B1 126.9(3), B1–C1–P1 113.2(3).

Deutlich bessere Ausbeuten werden bei der Synthese der entsprechenden PhBX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Addukte erzielt (Schema 20). Unter analoger Reaktionsführung können nach Kristallisation aus Dichlormethan die Addukte **59** und **60** mit Ausbeuten von 65% bzw. 62% als farblose Feststoffe isoliert werden.

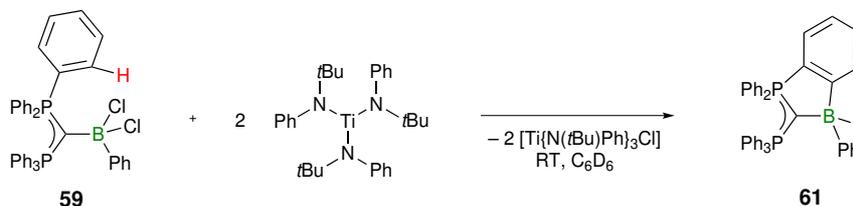


Schema 20. Synthese der Carbodiphosphoran-Addukte **59** und **60**.

Die Gegenwart vierfach-koordinierter Bor-Zentren wird zweifelsfrei anhand der chemischen Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale von **59** ($\delta = 9.5$) und **60** ($\delta = -2.9$) bei höherem Feld belegt. Die Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Resonanzen von **59** ($\delta = 24.8$) und **60** ($\delta = 24.9$) sind annähernd gleich und liegen in einem ähnlichen Bereich wie in **58** bzw. verwandten Addukten anderer Elemente ($[\text{Br}_3\text{Al}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}]$: $\delta = 23.7$; $[\text{Me}_3\text{In}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}]$: $\delta = 26.9$).^[209]

Versuche zur Reduktion von **59** werden mit dem ein-Elektronen Reduktionsmittel $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$ durchgeführt.^[210] Der tiefgrüne, paramagnetische Ti(III)-Komplex besitzt eine hohe Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln, wodurch eine homogene Reaktionsführung möglich ist. Die Umsetzung von **59** mit zwei Äquivalenten $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$ in C_6D_6 ist mit dem umgehenden Verschwinden der charakteristischen grünen Farbe verbunden und es resultiert eine tiefrote Reaktionsmischung, was auf eine

erfolgreiche Reduktion unter Bildung von zwei Äquivalenten $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3\text{Cl}]$ hindeutet (Schema 21).



Schema 21. Reduktion von **59** unter Bildung der cyclischen Spezies **61**.

Dies wird auch durch ^1H -NMR-spektroskopische Studien untermauert, welche die Bildung von $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3\text{Cl}]$ belegen. Zudem weist das ^{11}B -NMR-Spektrum ein neues breites Signal für **61** bei $\delta = -3.2$ (FWHM = 210 Hz) auf, das im Vergleich zu **59** ($\delta = 9.5$) zu höherem Feld verschoben ist, und demnach die Gegenwart eines vierfach koordinierten Bor-Atoms andeutet. Aufgrund der Symmetrierniedrigung werden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dublett-Signale ($\delta = 18.4, 35.9$) mit einer Kopplungskonstante $^2J_{\text{P-P}} = 52$ Hz aufgefunden. Zwar kann die cyclische Struktur von **61** aufgrund einer fehlenden Röntgenstrukturanalyse noch nicht eindeutig bewiesen werden, die NMR-Daten legen diese jedoch nahe. Der Ringschluss verläuft vermutlich über eine *intramolekulare* Insertion einer niedervalenten Bor-Spezies in die *ortho*-ständige C–H-Bindung des Aromaten. Versuche, diese durch Abfangreaktionen mit Alkenen oder Alkinen nachzuweisen, bleiben erfolglos. Auch die Reduktion der analogen Brom-haltigen Verbindung **60** führt lediglich zu identischen Signalen in den NMR-Spektren.

Eine solche C–H-Aktivierung am Carbodiphosphoran-Liganden ist bisher für Hauptgruppenelemente nicht bekannt, wurde jedoch in wenigen Fällen an Übergangsmetall-Komplexen beobachtet. So reagieren die in Abbildung 40 gezeigten Komplexe des Rhodiums und Platins mit $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ unter *ortho*-Metallierung und Bildung der Chelat-Komplexe **62** und **63** sowie der Salze $[\text{HC}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$).^[211-212]

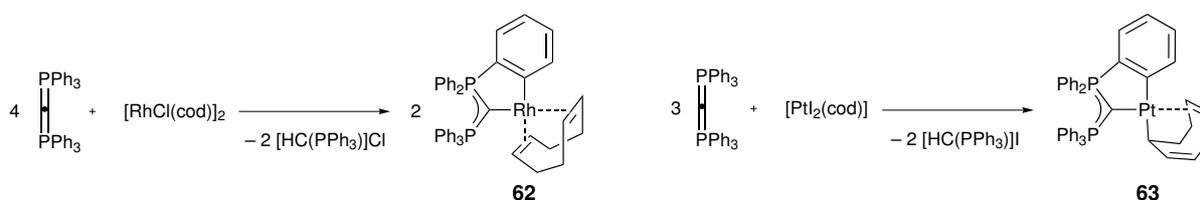


Abbildung 40. *Ortho*-Metallierung des Carbodiphosphoran-Liganden an Übergangsmetall-Zentren.

Die ^{31}P -NMR Spektren von **62** und **63** zeigen ebenfalls zwei Dublett-Signale (**62**: $\delta = 10.2, 12.4$; **63**: $\delta = 14.9, 55.7$) mit sehr ähnlichen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P-P}}$ von 50.9 (**62**) bzw.

59.8 Hz (**63**), welche gut mit der für die cyclische Bor-Spezies **61** ($^2J_{P-P} = 52$ Hz) erhaltenen Kopplungskonstante zu vergleichen sind.

Um eine *intramolekularen* C–H-Insertion zu vermeiden, wird der Carbodiphosphan-Ligand variiert. Hierzu wird die cyclische Spezies $\{C[(PPh_2)_2C_3H_6]\}^{[213-214]}$ gewählt, welche einen spitzeren P–C–P-Winkel (117°) und somit eine höhere Basizität besitzt. Zudem werden die verbleibenden Phenyl-Substituenten vom reaktiven Zentrum weggelenkt. Im Vergleich zum offenkettigen $\{C(PPh_3)_2\}$ ist der cyclische Ligand jedoch auch thermisch weniger stabil und zeigt bereits bei Raumtemperatur Anzeichen von Zersetzung. Dennoch gelingt die Darstellung des Adduktes **64** ohne Schwierigkeiten durch Umsetzung von $PhBCl_2$ mit $\{C[(PPh_2)_2C_3H_6]\}$ in Toluol (Schema 22).



Schema 22. Synthese von **64**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird für **64** ein Singulett-Signal bei $\delta = 9.1$ gefunden, das im Vergleich zum nicht-cyclischen Addukt **59** ($\delta = 9.5$) keine nennenswerte Verschiebung der Resonanz zeigt. Die chemisch äquivalenten Phosphor-Atome bedingen ein Singulett-Signal ($\delta = 13.1$) im ^{31}P -NMR-Spektrum, welches im Vergleich zum freien Liganden ($\delta = -9.6$) bei tieferem Feld auftritt.

Eine Reduktion von **64** unter analoger Reaktionsführung gelingt jedoch nicht. Ungeachtet der Natur des Reduktionsmittels wird in allen Fällen lediglich Zersetzung der Ausgangsverbindung beobachtet. Auch in Anwesenheit von Abfangreagenzien können keine neuen Bor-haltigen Spezies detektiert bzw. isoliert werden.

3.4 Synthese von NHC·BPh(SnMe₃)₂

Neben der Generierung niedervalenter Bor-haltiger Spezies unter reduktiven Bedingungen kann diese auch durch photolytische Spaltung von B–E-Bindungen erfolgen. So beschrieb *West* bereits 1984 die photolytische Spaltung von B–Si-Bindungen und die damit einhergehende Bildung von Triphenylsilylborylen (C₆H₅)₃SiB: in Kohlenwasserstoffmatrizes bei –196 °C (Abbildung 41).^[169] Der Nachweis des Borylen-Intermediates wurde durch Abfangreaktionen mit geeigneten Substraten erzielt, die zur Insertion des Bor-Atoms in C–O- und C–H-Bindungen oder die Addition an ein Alkin unter Bildung eines Borirens führen.

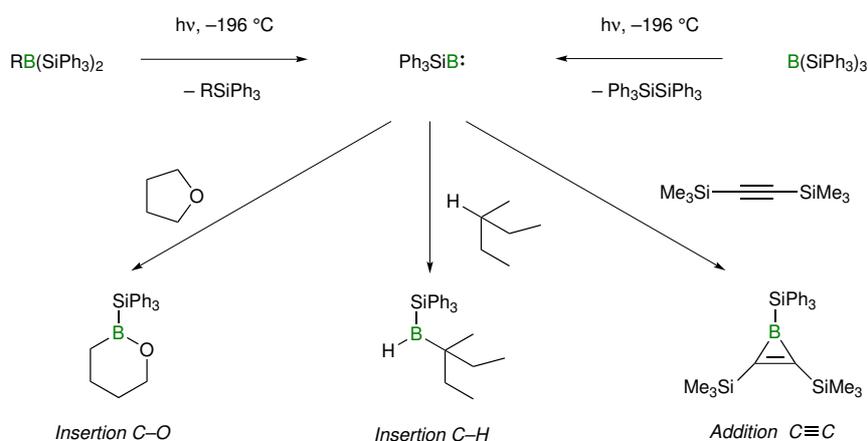


Abbildung 41. Von *West* durchgeführte Generierung und Abfangreaktionen des Borylens (C₆H₅)₃SiB:.

Eine ähnliche Reaktivität ist für analoge Zinn-Verbindungen zu erwarten. Während die Darstellung von Silylanionen zum Teil mit Problemen behaftet ist, können Lösungen von R₃SnLi relativ einfach hergestellt und für stöchiometrische Reaktionen eingesetzt werden.^[215] Als geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese von NHC-stabilisierten B–E-Spezies wurden die Lewis-Basen Addukte von PhBBr₂ gewählt, deren Phenyl-Substituenten eine entstehende niedervalente Bor-Verbindung zusätzlich stabilisieren sollten. Diese lassen sich durch Lewis-Säure-Base-Reaktion der freien NHCs mit PhBBr₂ erhalten (Schema 23). Die Synthese von **65** muss aufgrund der mäßigen Löslichkeit des IMe-Liganden in Toluol erfolgen. Nach Umkristallisation wird **65** mit einer Ausbeute von 82% als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 23. Synthese der NHC-Boran Addukte **65** und **66**.

Die Darstellung von **66** gelingt hingegen in Hexan und verläuft deutlich sauberer. Dennoch beschränkt die hohe Löslichkeit des Produktes die isolierte Ausbeute auf 40%. Die farblosen Feststoffe zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum annähernd identische Singulett-Resonanzen (**65**: $\delta = -4.9$; **66**: $\delta = -3.9$), die aufgrund der vierfach-Koordination im Vergleich zu PhBBr_2 ($\delta = 58$) zu höherem Feld verschoben sind. Die chemische Verschiebung der erhaltenen Signale ist somit vergleichbar mit $\text{PhBBr}_2 \cdot \text{SMe}_2$ ($\delta = -2.1$) und **60** ($\delta = -2.9$).^[216] Die Festkörperstruktur der Addukte konnte exemplarisch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an **65** bestimmt werden (Abbildung 42). Demnach nimmt das Bor-Atom in **65** eine verzerrt-tetraedrische Geometrie ein. Der B1–C1-Abstand (1.622(4) Å) liegt im typischen Bereich für B–C-Einfachbindungen und ähnelt dem des nicht-substituierten Adduktes $\text{Ime} \cdot \text{BH}_3$ (**30**; 1.600(4) Å). Im Gegensatz dazu ist die B1–Br1-Bindung (2.077(2) Å) im Vergleich zum sp^2 -hybridisierten PhBBr_2 (1.919(7), 1.919(7) Å) deutlich aufgeweitet,^[217] ebenso wie die B1–C2-Bindung (1.612(5) Å) zum aromatischem Ring (vgl. PhBBr_2 : 1.533(9) Å). Der Phenylsubstituent und der NHC-Ligand stehen orthogonal zueinander und die Ebenen des Heterocyclus und des Phenylrings sind um exakt 90.0° gegeneinander verdreht.

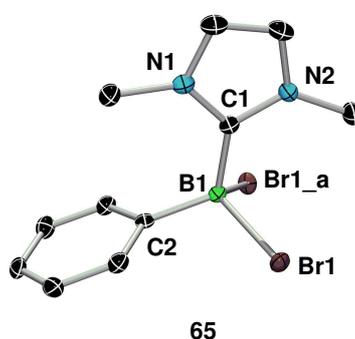
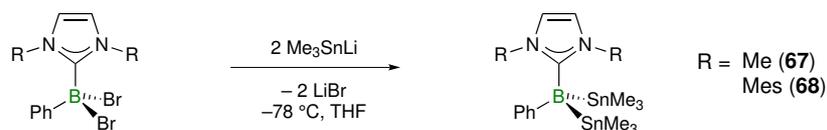


Abbildung 42. Molekülstruktur von **65** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen ($x, -y+3/2, z$) sind mit $_a$ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.622(4), B1–C2 1.612(5), B1–Br1 2.077(2).

Die Umsetzung von **65** mit zwei Äquivalenten Me_3SnLi in THF bei niedriger Temperatur resultiert nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur in einer braunen Suspension (Schema 24). Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung kann die Entstehung einer neuen Bor-haltigen Spezies anhand der zunehmenden Intensität eines Signales mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -22.9$ beobachtet werden. So wird mit einer Ausbeute von 56% das zweifach Zinn-substituierte Addukt **67** nach Filtration und Extraktion mit Hexan als blassgelber Feststoff isoliert. Nebenprodukte können nicht

nachgewiesen werden und auch die Verwendung von lediglich einem Äquivalent Me_3SnLi führt nicht zur Bildung der monosubstituierten Spezies.



Schema 24. Synthese der Zinn-substituierten Addukte **67** und **68**.

Die analoge Synthese der sterisch stark abgeschirmten Zinn-Spezies **68** gestaltet sich unübersichtlicher und ^{11}B -NMR-Spektroskopie deutet die Bildung mehrerer Produkte an. Neben Verbindung **68** ($\delta = -20.3$) werden eine Reihe weiterer ^{11}B -NMR-Signale im Bereich von $\delta = 0$ bis $\delta = -23$ beobachtet, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Aufgrund der Produktmischung gelingt die Isolierung von **68** nur mittels Säulenchromatographie über Silicagel mit geringer Ausbeute (5%).

Die ^{11}B -NMR-Signale werden für beide Addukte bei höherem Feld als die der Ausgangsverbindungen gefunden und sind mit $\delta = -22.9$ (**65**) und $\delta = -20.3$ (**66**) annähernd gleich. Für **65** werden im ^{11}B -NMR-Spektrum die Kopplungen zu den ^{119}Sn - und ^{117}Sn -Kernen detektiert ($^1J_{\text{B-Sn}} = 468; 478$ Hz), im Fall von **66** sind die beiden Kopplungen nicht aufgelöst ($^1J_{\text{B-Sn}} = 485$ Hz). Diese Kopplungen sind auch aus den $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ersichtlich, die für **65** ($\delta = -52.3$) und **66** ($\delta = -51.1$) vergleichbare chemische Verschiebungen ergeben. Neben den erwarteten Signalen für Phenyl-Substituent und NHC-Ligand werden in den ^1H -NMR-Spektren die Signale der Me_3Sn -Substituenten mit den zugehörigen Satelliten detektiert (**65**: $\delta = 0.24$, $^2J_{\text{H-Sn}} = 36.96, 38.61$ Hz; **66**: $\delta = 0.23$, $^2J_{\text{H-Sn}} = 36.24, 37.96$ Hz).

Für **67** konnte die Molekülstruktur im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 43). Das Bor-Atom ist von vier Substituenten umgeben, zwischen denen Winkel im Bereich von $102.4(2)$ – $121.6(2)^\circ$ aufgespannt werden, sodass eine verzerrt-tetraedrische Koordination vorliegt. Während der B1–C1-Abstand ($1.591(5)$ Å) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **65** (B1–C1 $1.622(4)$ Å) merklich kleiner ist, bleibt die B1–C2-Bindung ($1.614(5)$ Å) nahezu unverändert.

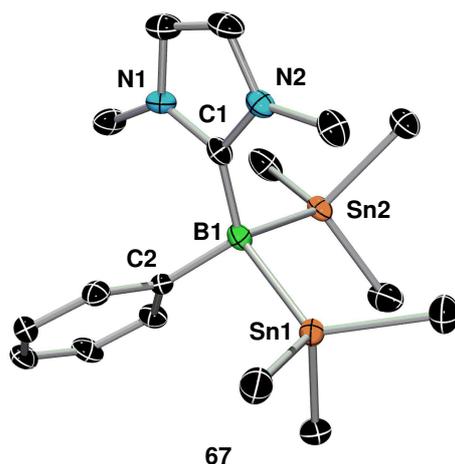


Abbildung 43. Molekülstruktur von **67** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die sich nur marginal unterscheiden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.591(5), B1–C2 1.614(5), B1–Sn1 2.286(4), B1–Sn2 2.301(4); Sn1–B1–Sn2 103.17(17), Sn2–B1–C2 114.4(2), C2–B1–Sn1 102.7(2), C1–B1–C2 112.7(3), C1–B1–Sn1 121.6(2), C1–B1–Sn2 102.4(2).

Die B1–Sn1- (2.286(4) Å) und B1–Sn2-Bindungen (2.301(4) Å) weisen für B–Sn-Bindungen charakteristische Werte auf und erinnern stark an die im Borat **69** (2.289(7)–2.296(6) Å) gefundenen Abstände (Abbildung 44).^[218-221] Für das Zinn-substituierte Diazaborolidin **70** wird ein kürzerer B–Sn-Abstand von lediglich 2.250(7) Å gefunden, im Stannyl-Germyl-substituierten Aminoboran **71** wird ein recht großer Abstand von 2.316(5) Å detektiert.

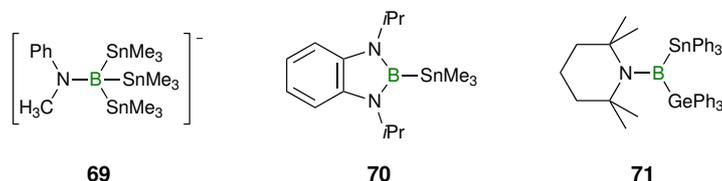


Abbildung 44. Beispiele strukturell charakterisierter Verbindungen mit B–Sn-Bindung.

67 und **68** sind thermisch erstaunlich stabil und zeigen auch nach Stunden bei erhöhter Temperatur sowohl als Feststoff, als auch in Lösung keine Anzeichen von Zersetzung unter Bildung einer niedervalenten Bor-Spezies. Auch eine Bestrahlung von **67** führt nicht zum Erfolg. In diesem Fall kann zwar ein quantitativer Verbrauch von **67** im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegt werden, jedoch verläuft die Umsetzung sehr unselektiv. So wird eine Vielzahl neuer ^{11}B -NMR-Signale im Bereich von $\delta = -22$ bis $\delta = 3$ detektiert, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Zersetzung von **67** scheint weitestgehend unabhängig vom Lösungsmittel (C_6D_6 , Hexan, THF) zu sein und wird ebenfalls bei Bestrahlung der Substanz als Feststoff beobachtet. Auch in Anwesenheit geeigneter Abfangreagenzien (Alkin, Alken, THF) im Überschuss kann keine niedervalente

Bor-Spezies nachgewiesen werden. Gleiche Befunde werden für **68** erhalten, trotz großer sterischer Abschirmung des Bor-Zentrums.

4 NHC·BX₃: Ein Basen-stabilsierter μ_3 -Borid-Komplex

An Übergangsmetallen wurden für Bor-basierte Liganden bereits eine Vielzahl von Koordinationsmodi beschrieben (Abbildung 45). Eine Kategorisierung dieser wurde anhand der Anzahl Bor-gebundener Substituenten sowie der Anzahl der Metallzentren vorgenommen.^[165-166] Experimentelle und theoretische Untersuchungen belegten hierbei eine klassische Bindungssituation für die M–B-Bindung mit zwei-Zentren zwei-Elektronen (2c2e) Bindungen für Boran- (*i*) und Boryl-Komplexe (*ii*). Im Gegensatz dazu neigen die Grenzen zwischen elektronenpräzisen und nicht-klassischen Bindungssituationen zwischen Metall und Ligand im Fall von Borylen- (*iii–v*) und Borid-Komplexen (*vi*) zu verschwimmen.

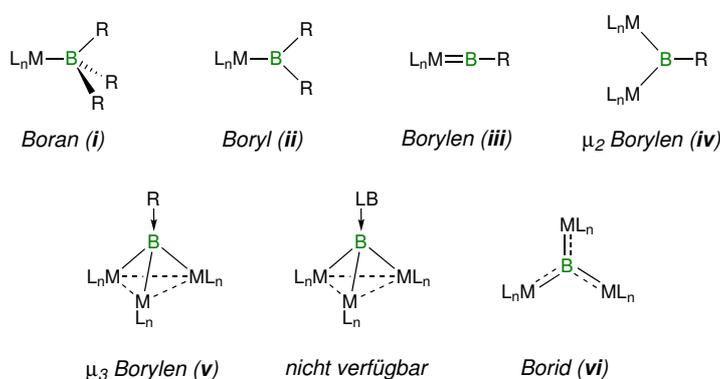


Abbildung 45. Bekannte Bindungsmodi Bor-basierter Liganden.

Verschiedene Synthese-Strategien boten Zugang zu terminalen (mono-) sowie μ_2/μ_3 -verbrückenden (di- und trinuklearen) Borylen-Komplexen, welche meist Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Übergangsmetall oder große bzw. Elektronenschiebende Substituenten am Bor-Atom erfahren, wobei bisher nur wenige strukturell charakterisierte Beispiele μ_3 -verbrückender Borylen-Komplexe des Typs (*v*) (Abbildung 45) bekannt sind.^[222-227] 1988 berichteten *Fehlner* und *Rheingold* über die Synthese eines Phosfacobaltaborats (**72**; Abbildung 46) mit einem μ_3 -BPh-Liganden, welcher als zwei-Elektronen-Donor beschrieben wurde.^[228-230] Später konnte durch *Suzuki*, ausgehend von einer dreikernigen Metall-Spezies, die Rutheniumverbindungen **73** (R = H, CN) isoliert werden, für die eine strukturelle Charakterisierung jedoch ausblieb.^[231] Die Umsetzung von **73** (R = H) mit protischen Reagenzien (MeOH, EtOH) ist mit der Eliminierung von H₂ unter Bildung der entsprechenden Alkoxyborylen-Komplexe **73** (R = OMe, OEt) verbunden, und legt somit eine hydridische Natur des B–H-Fragmentes nahe. Demnach können die Verbindungen **73** auch als Trimetalloborane betrachtet werden, was die Schwierigkeiten bei der exakten Beschreibung dieser ungewöhnlichen Spezies unterstreicht. In all diesen Fällen

agieren die B–R-Fragmente jedoch stets als zwei-Elektronen-Liganden innerhalb einer nicht-klassischen Cluster-Struktur. Eine elektronenpräzise Bindungssituation ist offensichtlich nur unter Vermeidung eines zusätzlich kovalent gebundenen Substituenten in einem M_3B -Gerüst realisierbar.

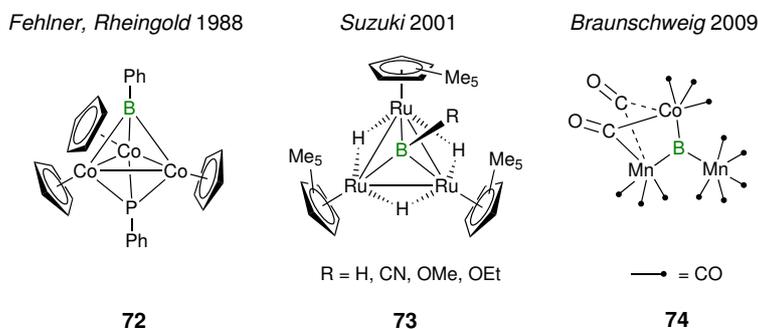


Abbildung 46. Beispiele Bor-basierter Liganden in μ_3 -verbrückender Koordinationsgeometrie.

Im einfachsten Fall werden durch Wegnahme dieser Substituenten μ_3 -Borid-Komplexe erhalten. Bisher konnten wenige Beispiele solcher trinuklearer μ_3 -Borid-Komplexe mit verschiedenen Strukturmotiven (T-, Y-förmig, trigonal) und variabler Stärke der Bor-Metall-Wechselwirkung dargestellt werden.^[232-237] Allerdings geht die in μ_3 -Borylen-Komplexen vorliegende tetraedrische Geometrie um das sp^3 -hybridisierte Bor-Atom verloren. Die sp - (T-, Y-förmig) bzw. sp^2 -Hybridisierung (trigonal) in μ_3 -Borid-Spezies führt zu planaren Anordnungen. So zeigt das Trimetalloborid **74** einen trigonal-planaren ($\sum_B = 359.3^\circ$), elektronenpräzise gebundenen Bor-Liganden.^[234]

Um einen tetraedrischen und elektronenpräzisen μ_3 -Borid-Komplex zu erhalten, muss demnach die vierte Valenz des Bor-Atoms durch eine nicht-kovalente Wechselwirkung abgesättigt werden. Als fehlendes Strukturmotiv zwischen tetraedrischem μ_3 -Borylen-Komplex und planarem Trimetalloborid kann somit die in Abbildung 45 gezeigte Lewis-Basen stabilisierte Spezies angesehen werden.

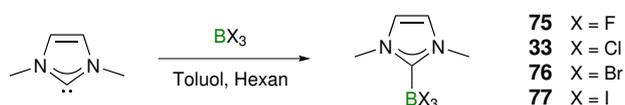
Bisher fehlt ein abschließender Beweis für die Existenz eines solchen Strukturmotivs und lediglich wenige Arbeiten befassen sich mit dieser Thematik. *Schmid* berichtete über die Reaktion von NEt_3 und BBr_3 mit $Tl[Co(CO)_4]$, die zur Bildung von $[\{(CO)_3Co\}_3(\mu_3-B \cdot NEt_3)]$ führen soll.^[238] In Anbetracht der fehlenden strukturellen Charakterisierung und der ungewöhnlichen chemischen Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz ($\delta = -2$) ist diese Zusammensetzung allerdings fragwürdig. Die Bindungssituation im verwandten Boraketenyliden-Cluster $[(\mu-H)_3\{(CO)_3Os\}_3(\mu_3-BCO)]$ ist ebenfalls schwierig

einzuordnen.^[239-243] So deuten spektroskopische Daten sowie die Reaktivität der Bor-gebundenen CO-Gruppe auf die Gegenwart einer C–O-Dreifachbindung und somit deren Verhalten als reine Lewis-Base hin, wohingegen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, Photoelektronen-spektroskopie und quantenchemische Rechnungen der B–C-Bindung deutlichen Doppelbindungscharakter zuschreiben.

Ein geeigneter Ansatz für die Realisierung eines solchen tetraedrischen μ_3 -Borid-Komplexes, könnte in der Lewis-Basen-Stabilisierung des Bor-Zentrums durch Koordination eines NHCs zu finden sein. Als Ausgangsverbindungen sollten sich NHC-Addukte von Trihalogenboranen eignen, wobei die Einführung der Metallfragmente durch Metathese-Reaktion möglich ist.

4.1 Synthese von NHC·BX₃

Analog zum bereits weiter oben beschriebenen Addukt des Trichlorborans IMe·BCl₃ (**33**), können auch die Addukte der weiteren Halogenborane BX₃ (X = F, Br, I) durch Umsetzung mit IMe erhalten werden (Schema 25). Während für X = F (**75**) BF₃·OEt₂ als Reagenz verwendet werden kann, erfolgt die Synthese der Addukte **76** (X = Br) und **77** (X = I) durch direkte Reaktion des Carbens mit BBr₃ bzw. BI₃. Aufgrund des stark polaren Charakters der Verbindungen sind diese in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen schlecht löslich, wodurch deren Abtrennung aus den Reaktionslösungen quantitativ gelingt. Im Reaktionsverlauf ist stets eine teils kräftige Rotfärbung zu beobachten, deren Ursache sich nicht mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen aufklären lässt. Nach Umkristallisation können die Addukte als farblose Feststoffe analysenrein isoliert werden (**75**: 89%; **33**: 63%; **76**: 51%; **77**: 76%). Ähnlich wie das Boran BI₃ ist das Derivat **77** lichtempfindlich.



Schema 25. Synthese der Addukte **33** und **75–77**.

Erwartungsgemäß werden die ¹¹B-NMR-Signale der Addukte im Vergleich zu den freien Boranen bei deutlich höherem Feld detektiert (**75**: $\delta = -0.3$; **33**: $\delta = 2.5$; **76**: $\delta = -16.0$; **77**: $\delta = -74.7$), was auf die vierfach-Koordination der Bor-Atome zurückzuführen ist. Aufgrund der Kopplung zu den Bor-gebundenen Fluor-Atomen wird für **75** im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Quartett-Signal mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{B-F}} = 36.4$ Hz detektiert. Die gleiche

Kopplungskonstante kann auch dem ^{19}F -NMR-Spektrum entnommen werden ($\delta = -140.09$). Eine Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Parameter von **33** und **75–77** ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4. NMR-spektroskopische Daten der Addukte **33** und **75–77**.

| $\text{IMe}\cdot\text{BX}_3$ | 75 ^(a) | 33 ^(b) | 76 ^(b) | 77 ^(b) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| X | F | Cl | Br | I |
| $\delta^{11}\text{B}$ | -0.3 | 2.5 | -16.0 | -74.7 |
| $\delta^1\text{H}$ (NCH) | 6.91 | 5.26 | 5.24 | 5.09 |
| $\delta^1\text{H}$ (NCH ₃) | 3.92 | 3.29 | 3.37 | 3.39 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (NCH) | 122.05 | 121.86 | 122.21 | 122.18 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (NCH ₃) | 36.63 | 38.66 | 39.86 | 41.64 |

(a) in CDCl_3 ; (b) in C_6D_6 .

Die strukturelle Charakterisierung der Addukte im Festkörper gelingt für **76** und **77** (Abbildung 47). Die Molekülstrukturen belegen die Adduktbildung und zeigen eine verzerrt-tetraedrische Geometrie der Bor-Atome. Während die B1–Br1-Achse in **76** auf der Ebene des Carben-Liganden liegt, ist die B1–I1-Achse in **77** hierzu leicht verschoben (N2–C1–B1–I1 $13.9(5)^\circ$). Die daraus resultierende Nähe von Br1 bzw. I1 zur Stickstoff-gebundenen CH₃-Gruppe führt zu einer Aufweitung der C1–B1–Br1- ($115.5(2)^\circ$) bzw. C1–B1–I1-Winkel ($119.3(2)^\circ$). Aufgrund dieser Wechselwirkung unterscheiden sich zudem die B1–Br1- ($2.009(4)$ Å) und B1–Br2-Bindungslängen ($2.037(3)$ Å) deutlich, liegen jedoch im selben Bereich wie für IDip·BBr₃ ($2.013(5)$ – $2.029(6)$ Å).^[91] Ähnliches gilt für die B–I-Bindungen in **77** (B1–I1 $2.223(4)$; B1–I2 $2.260(4)$; B1–I3 $2.288(4)$ Å), deren Werte vergleichbar mit verwandten Basen-Addukten L·BI₃ sind (L = Me₃P: $2.237(9)$ – $2.272(16)$ Å; L = Me₃N: $2.261(11)$ – $2.273(15)$ Å; L = C₄H₈S: $2.22(1)$ – $2.24(2)$ Å).^[244–246] Der Abstand B1–C1 ($1.620(5)$ Å) liegt für **76** ebenfalls im erwarteten Bereich und ist mit $1.603(5)$ Å in **77** etwas kürzer.

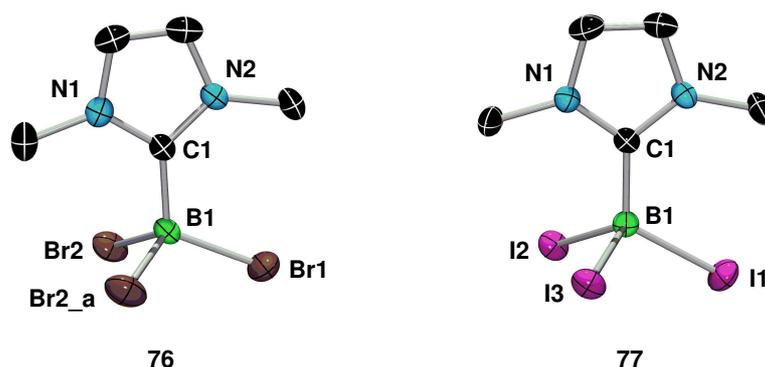
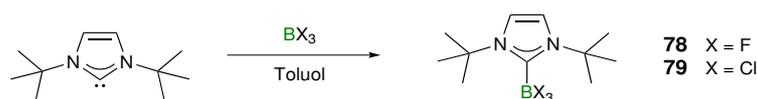


Abbildung 47. Molekülstrukturen von **76** und **77** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen (x, -y+1/2, z) sind mit _a gekennzeichnet. Bei **77** handelt es sich um einen racemischen Zwilling (46%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **76**: B1–C1 1.620(5), B1–Br1 2.009(4), B1–Br2 2.037(3); C1–B1–Br1 115.5(2), C1–B1–Br2 107.95(15), Br1–B1–Br2 107.68(13), Br2–B1–Br2_a 110.07(19). **77**: B1–C1 1.603(5), B1–I1 2.223(4), B1–I2 2.260(4), B1–I3 2.288(4); C1–B1–I1 119.3(2), C1–B1–I2 110.6(2), C1–B1–I3 105.5(2), I1–B1–I2 103.91(17), I2–B1–I3 111.16(17), I3–B1–I1 106.37(17).

Auf analogem Weg gelingt die Synthese der Addukte **78** und **79**, welche den wesentlich größeren Carben-Liganden *It*Bu tragen (Schema 26). Die Addukte werden mit Ausbeuten von 83% (**78**) bzw. 62% (**79**) isoliert und zeigen aufgrund der *tert*-Butyl-Substituenten eine höhere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Die Charakterisierung der farblosen, thermisch stabilen Feststoffe erfolgt mittels NMR-Spektroskopie. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **78** und **79** zeigt die für diese Verbindungsklasse typischen Hochfeld-verschobenen Signale (**78**: $\delta = -0.2$; **79**: $\delta = 3.0$), deren chemische Verschiebung vergleichbar mit denen der IMe Addukte **33** und **75** ist.



Schema 26. Synthese der NHC-Boran Addukte **78** und **79**.

Die Untersuchung von **78** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 48) belegt erneut die tetraedrische Umgebung des Bor-Zentrums, die im Vergleich zu **76** und **77** wesentlich weniger von der idealen Anordnung abweicht (107.06(11)–111.58(10)°). Die B–F-Bindungen sind sehr ähnlich (1.3835(16)–1.3965(15) Å), im Vergleich zu IMes·BF₃ (B–F 1.323 Å) jedoch deutlich aufgeweitet.^[247] Damit verbunden wird auch ein relativ langer B1–C1-Abstand (1.6752(17) Å) beobachtet, der größer ist als beispielsweise in IMes·BF₃ (1.635(5) Å), was vermutlich auf den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppen zurückzuführen ist.

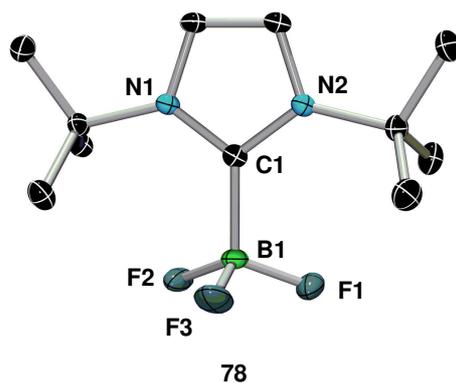
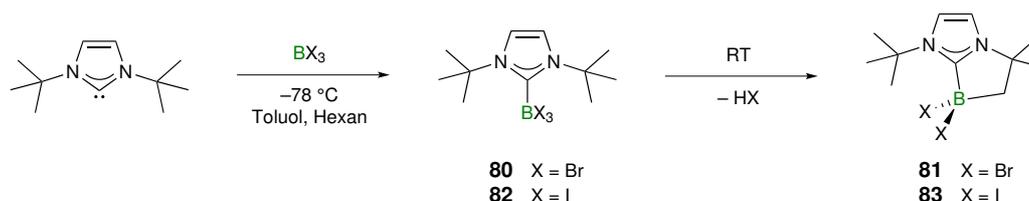


Abbildung 48. Molekülstruktur von **78** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.6752(17), B1–F1 1.3835(16), B1–F2 1.3965(15), B1–F3 1.3915(16), C1–B1–F1 111.58(10), C1–B1–F2 110.51(9), C1–B1–F3 108.15(10), F1–B1–F2 107.06(11), F2–B1–F3 109.86(10), F3–B1–F1 109.68(10).

Überraschenderweise liefert die entsprechende Umsetzung von *ItBu* mit BBr_3 bzw. BI_3 bei tiefen Temperaturen nicht die einfachen Addukte $\text{ItBu}\cdot\text{BX}_3$ (**80**: X = Br; **82**: X = I), sondern führt in guten Ausbeuten zu den cyclischen Spezies **81** (81%) und **83** (73%) (Schema 27).

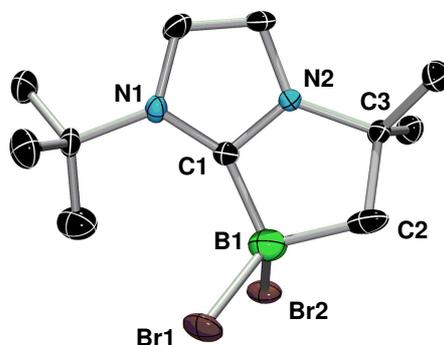


Schema 27. Synthese der Addukte **80** und **82** mit anschließender Eliminierung von HX unter Bildung von **81** und **83**.

Eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur ist ebenfalls möglich, wobei die Ausbeuten jedoch deutlich geringer sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unter diesen Bedingungen augenblicklich entstehendes HBr mit *ItBu* unter Bildung des Imidazoliumsalzes $[\text{ItBuH}]\text{Br}$ reagiert, welches mittels NMR-Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert werden kann. Für BBr_3 gelingt zudem die direkte Beobachtung des intermediären Adduktes **80** mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Die chemische Verschiebung des Singulett-Signals ($\delta = -16.4$) befindet sich hierbei in einem typischen Bereich für NHC- BBr_3 Addukte (vgl. $\text{Ime}\cdot\text{BBr}_3$: $\delta = -16.0$). Nach Erwärmen der Reaktionsmischung kann **80** bereits nach 20 Minuten nicht mehr im ^{11}B -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Vielmehr ist die Bildung von **81** zu beobachten, wie aus der ansteigenden Intensität der ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -6.9$ hervorgeht. Im ^1H -NMR-Spektrum von **81** werden die NHC-Rückgratprotonen aufgrund der asymmetrischen Umgebung in Form von zwei Dublett-Signalen ($\delta = 5.94, 6.27$) mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{H-H}} = 2.00$ Hz aufgefunden. Daneben werden zwei ^1H -NMR-Signale für die CH_3 -Gruppen

und ein ^1H -NMR-Signal für die Bor-gebundene Methyleneinheit ($\delta = 2.45$) detektiert, wobei letzteres aufgrund der Nähe zum Bor-Atom verbreitert ist. Im Gegensatz hierzu kann das zunächst gebildete Addukt **82** im Verlauf der Umsetzung von ItBu mit BI_3 nicht nachgewiesen werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist nur eine Resonanz für die cyclische Spezies **83** auf ($\delta = -31.4$), deren chemische Verschiebung im Vergleich zum Addukt $\text{IME}\cdot\text{BI}_3$ (**77**; $\delta = -74.7$) bei deutlich tieferem Feld erscheint. Auch hier bestätigen ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Studien das Vorliegen einer cyclischen Struktur.

Die Gegenwart dieses Strukturmotivs wird weiterhin durch eine Kristallstrukturanalyse an **81** belegt (Abbildung 49). In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten ist das Bor-Atom in **81** in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden, was zu einer stark verzerrt-tetraedrischen Anordnung um das Bor-Atom führt ($\text{C1-B1-C2 } 100.6(3)^\circ$). Im Vergleich zu anderen NHC-Boran Addukten ist die B1-C1 -Bindung ($1.608(6) \text{ \AA}$) relativ kurz (vgl. **76**: $1.620(5) \text{ \AA}$) und die B1-C2 -Bindung ($1.671(6) \text{ \AA}$) hingegen verhältnismäßig lang, was auf eine signifikante Ringspannung schließen lässt. Der Ringschluss führt ebenfalls zu stark unterschiedlichen Winkeln am Carben-Kohlenstoff C1 ($\text{N1-C1-B1 } 146.5(3)^\circ$; $\text{B1-C1-N2 } 107.1(3)^\circ$), ohne jedoch dessen Planarität zu beeinflussen ($\sum_{\text{C1}} = 360.0^\circ$).



81

Abbildung 49. Molekülstruktur von **81** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet drei unabhängige Moleküle. Nur eines der Moleküle ist gezeigt und wird diskutiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{B1-C1 } 1.608(6)$, $\text{B1-C2 } 1.671(6)$, $\text{B1-Br1 } 2.041(5)$, $\text{B1-Br2 } 2.093(5)$; $\text{N1-C1-B1 } 146.5(3)$, $\text{B1-C1-N2 } 107.1(3)$, $\text{N1-C1-N2 } 106.4(3)$, $\text{C1-B1-C2 } 100.6(3)$, $\text{C1-B1-Br1 } 112.3(3)$, $\text{C1-B1-Br2 } 109.0(3)$, $\text{Br1-B1-Br2 } 108.5(2)$.

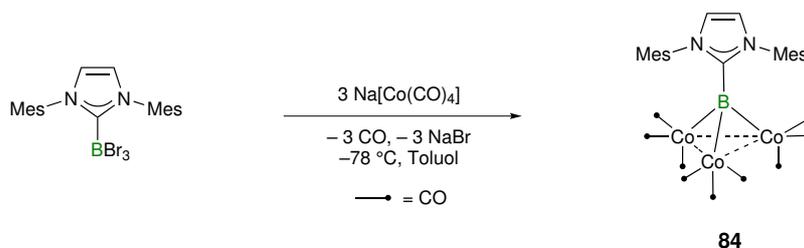
Während die *intramolekulare* Aktivierung von C-H-Bindungen an Liganden in Übergangsmetall-Komplexen ein wohlbekanntes und gut untersuchtes Phänomen ist, konnte die thermisch induzierte Bildung cyclischer Spezies an Lewis-Basen Addukten des Bors bisher nicht beobachtet werden. Die Insertion in C-H-Bindungen wird allenfalls reaktiven,

niedervalenten Bor-Spezies zugeschrieben, welche teils unter drastischen Bedingungen generiert wurden.^[49, 175, 248] Die im Verlauf der Synthese von **81** und **83** beobachtete HX-Eliminierung ist daher vermutlich auf die sterische Überfrachtung des Borzentrums durch große Halogensubstituenten sowie einen großen Carben-Liganden zurückzuführen. Dass in Abhängigkeit des Substitutionsmusters des NHC-Liganden verschiedene Produkte vorzugsweise gebildet werden, wurde anhand NHC-substituierter Nickel-Komplexe untersucht.^[249] So führt die Reaktion von IMes mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ zur Substitution eines CO-Liganden unter Bildung des stabilen 18-Elektronen Komplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{IMes}]$. Die analoge Reaktion des sterisch anspruchsvolleren *ItBu* liefert hingegen den ungesättigten 16-Elektronen Komplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{ItBu}]$, was anhand repulsiver Wechselwirkungen zwischen Carben- und Carbonyl-Liganden im mittels DFT-Rechnungen untersuchten $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{ItBu}]$ begründet wurde.

Trotz des gespannten Aufbaus sind **81** und **83** thermisch erstaunlich stabil, jedoch zersetzt sich **83** unter Einwirkung von Licht. Auch chemisch zeigt sich **81** reaktionsträge, Reduktionsversuche mit verschiedenen Reduktionsmitteln bleiben ergebnislos bzw. führen zu Zersetzung.

4.2 Synthese und Struktur von $[\{(\text{CO})_3\text{Co}\}_3(\mu_3\text{-B}\cdot\text{IMes})]$

Die Umsetzung von $\text{IMes}\cdot\text{BBr}_3$ ^[92] mit drei Äquivalenten $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Toluol führt innerhalb von 16 Stunden zu einer dunkelbraunen Reaktionsmischung (Schema 28). ¹¹B-NMR-Spektroskopie zufolge verläuft die Reaktion hochselektiv und ist mit der allmählichen Entstehung einer neuen Bor-haltigen Spezies mit einer ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = 88.9$ verbunden, welche der μ_3 -Borid-Spezies **84** zugeordnet wird.



Schema 28. Synthese des Cobalt-Komplexes **84**.

Der im Vergleich zur Ausgangsverbindung deutliche Tieffeld-Shift der ^{11}B -NMR-Resonanz von **84** steht im Einklang mit der tetraedrischen Koordination des Bor-Zentrums an drei Übergangsmetalle. So zeigen die μ_3 -Borylen-Komplexe **72** ($\delta = 144$)^[228] und **73** ($\delta = 131$, R = H; $\delta = 117$, R = CN; $\delta = 88$, R = OEt; $\delta = 78$, R = OMe)^[231] ähnliche Werte, wohingegen die Koordination der Lewis-Base im Vergleich zum planaren Trimetalloborid **74** ($\delta = 196$)^[234] erwartungsgemäß eine signifikante Verschiebung zu hohem Feld hervorruft. Die chemische Verschiebung von **84** ist jedoch nicht mit der von Schmid für $[\{(\text{CO})_3\text{Co}\}_3(\mu_3\text{-B}\cdot\text{NEt}_3)]$ ($\delta = -2$)^[238] erhaltenen zu vergleichen, was an der vorgeschlagenen tetraedrischen Struktur zweifeln lässt. Nach Aufarbeitung wird **84** mit einer moderaten Ausbeute von 28% als dunkelroter kristalliner Feststoff isoliert. Eine Kristallstrukturanalyse belegt die tetraedrische Koordinationssphäre des Bor-Atoms in **84** (Abbildung 50).

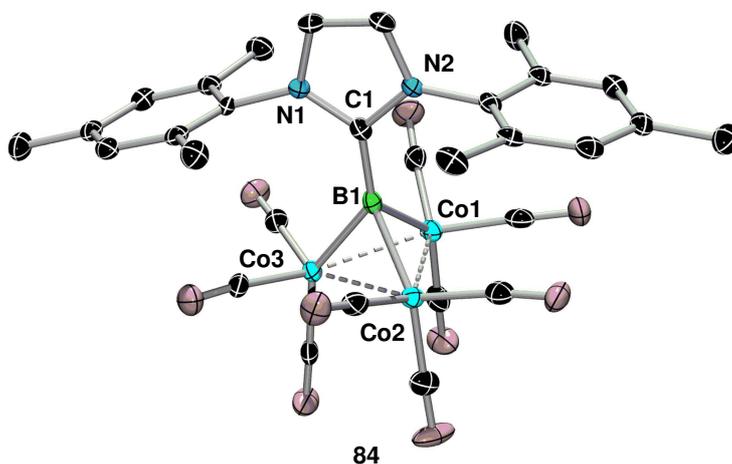


Abbildung 50. Molekülstruktur von **84** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1 1.569(5), B1–Co1 2.024(4), B1–Co2 2.031(4), B1–Co3 2.029(3), Co1–Co2 2.5100(7), Co2–Co3 2.4866(6), Co3–Co1 2.4907(6); Co1–B1–Co2 76.50(14), Co3–B1–Co2 75.54(13), Co1–B1–Co3 75.84(13), C1–B1–Co1 132.6(2), C1–B1–Co2 134.3(2), C1–B1–Co3 137.1(2), Co3–Co1–Co2 59.637(18), Co3–Co2–Co1 59.796(18), Co2–Co3–Co1 60.567(18).

Das Bor-Atom B1 nimmt hierbei eine symmetrische, μ_3 -verbrückende Stellung über dem dreigliedrigen Co_3 -Ring ein, wobei jedes Cobalt-Atom zusätzlich von drei terminalen CO-Liganden koordiniert ist. Dieser Aufbau ist von den verwandten Gruppe-14-Analoga, d. h. μ_3 -Carbin- und μ_3 -Silylidin-Komplexen bekannt.^[250-254] Der B1–C1-Abstand (1.569(5) Å) ist im Vergleich zu anderen NHC-Boran Addukten relativ kurz, liegt jedoch noch im erwarteten Bereich für eine B–C-Einfachbindung. Die B1–C1-Achse steht annähernd senkrecht zur Co_3 -Ebene und ist nur leicht in Richtung der Co1–Co2-Bindung geneigt. Alle B–Co-Abstände (2.024(4)–2.031(4) Å) sind sehr ähnlich und gleichen denen in **72** (2.018(8)–2.065(8) Å).^[228] Im Gegensatz dazu sind diese in **84** jedoch deutlich länger als in den di- und trinuklearen

Cobalt-Borylen-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5]$ (1.913(3) Å), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Co}]_2\{\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (1.952(2) Å)^[227] und **74** (1.903(2) Å),^[234] aber kleiner als im Phosphan-stabilisierten Borylen-Komplex $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BH}\cdot\text{PMe}_3)$ (2.108(11)–2.112(9) Å).^[255] Recht kurze Co–Co-Abstände (2.4866(6)–2.5100(7) Å) in **84**, die denen in $[\text{Co}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BH}\cdot\text{PMe}_3)$ (2.486(2) Å)^[255] und **72** (2.473(2)–2.561(1) Å)^[227] ähneln, weisen auf eine bindende Metall–Metall-Wechselwirkung hin.

Die weiteren spektroskopischen Parameter von **84** in Lösung sind mit der Festkörperstruktur vereinbar, wobei das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz ($\delta = 206.22$) für die Carbonyl-Liganden erkennen lässt, was auf ein fluktuierendes Verhalten in Lösung hindeutet. Im IR-Spektrum (Toluollösung) von **84** werden sechs $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich von 1963 bis 2098 cm^{-1} detektiert, was in Übereinstimmung mit isostrukturellen μ_3 -Carbin- und μ_3 -Silylidin-Komplexen ist.

Zur Aufklärung der Bindungssituation in **84** wurden DFT-Rechnungen herangezogen. Die Optimierung der Geometrie auf def2-SV(P)/B3LYP-Niveau führt zu einer Struktur, die drei verbrückende Carbonyl-Liganden aufweist. Deshalb wurde für die weitere Analyse der Bindungssituation die experimentell bestimmte Geometrie **84'** mit optimierten Positionen der Wasserstoff-Atome verwendet. Die Kohn-Sham Orbitale (Abbildung 51) zeigen, dass sowohl σ -, als auch π -Orbitale an der Ausbildung der Co–B-Bindungen beteiligt sind. So veranschaulicht das HOMO–26 die bindende σ -artige Wechselwirkung eines sp_z -Hybrides des Bor-Atoms mit d_{z^2} -artigen Orbitalen der Cobalt-Atome. Die bindende π -Wechselwirkung der p_x - und p_y -Orbitale des Bor-Atoms mit d -Orbitalen der Metall-Kerne wird indes durch die fünf HOMOs verdeutlicht.

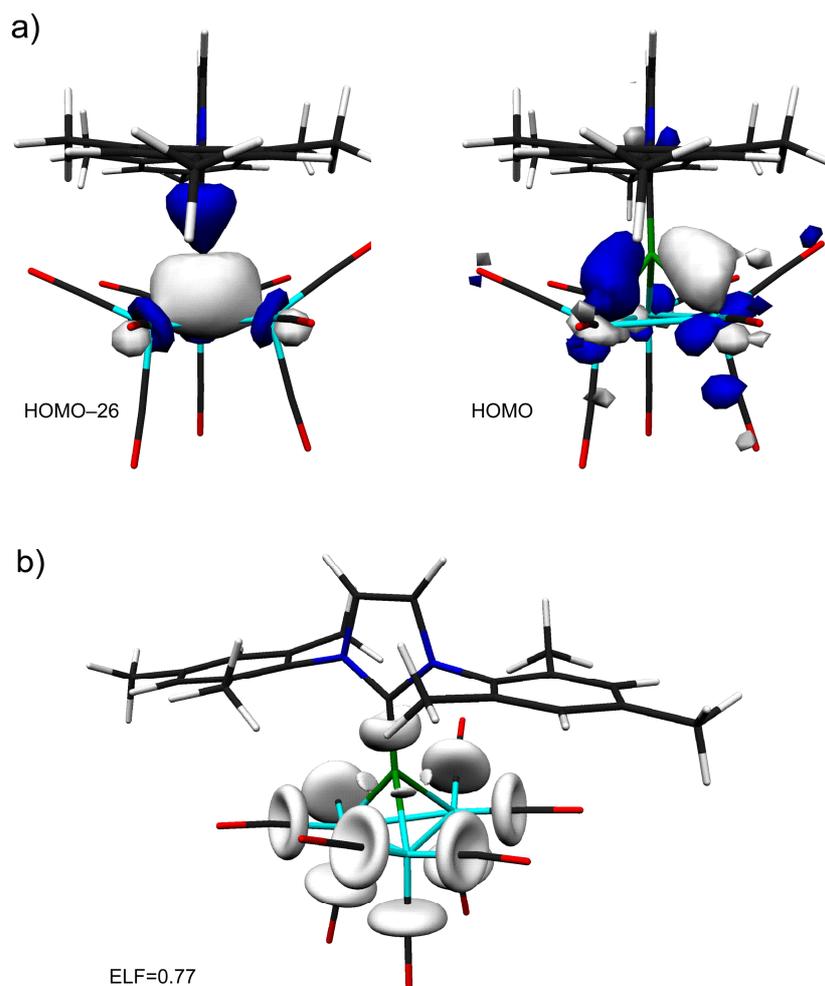


Abbildung 51. a) Kohn-Sham Orbitale des HOMO-26 (σ -Komponente) und HOMO (π -Komponente) in **84'** sowie b) grafische Darstellung der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF = 0.77).

Eine NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) von **84'** offenbart eine an den Metall-Zentren lokalisierte positive natürliche Ladung (0.44–0.46), während das Bor-Atom eine negative Ladung trägt (–0.39). Dieses Ergebnis erscheint zunächst überraschend, da elektronenpräzise Übergangsmetall-Bor-Verbindungen im Allgemeinen eine entgegengesetzte Ladungsverteilung aufweisen.^[256-259] Allerdings muss in diesem Fall die Koordination einer Lewis-Base an das Bor-Zentrum berücksichtigt werden. Kürzlich erschienene theoretische Arbeiten belegen, dass eine solche dative Wechselwirkung mit dem Aufbau einer negativen natürlichen Ladung am Bor-Atom verbunden ist.^[85, 159, 178] Die Wiberg Bond Indizes (WBI) der B–Co-Bindungen (0.51–0.58) sind relativ hoch, was eine kovalente Natur unterstreicht.^[260] Die WBIs der Co–Co-Bindungen fallen hingegen deutlich kleiner (~0.20) aus. Der elektronenpräzise Charakter der Co–B-Wechselwirkungen wird durch die Topologie der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) (Abbildung 51, b) weiter untermauert.^[261] So lassen die auf den B–Co-Bindungsachsen liegenden Attraktoren einen zwei-Zentren zwei-

Elektronen Charakter dieser Bindungen vermuten. Die Elliptizität des disynaptischen Basins (B,C) zeigt jedoch, dass zusätzlich auch die π -Komponenten der B–C-Bindung für die Beschreibung der Bindungssituation berücksichtigt werden müssen. Zusammenfassend lässt sich der tetraedrische μ_3 -Borid Komplex **84** als fehlendes Bindeglied zwischen tetraedrischen μ_3 -Borylenen (nicht-klassisch) und planaren μ_3 -Boriden (elektronenpräzise) beschreiben.

Überraschenderweise lässt sich dieser experimentelle Ansatz nicht auf weitere NHC·BBr₃ Addukte übertragen. Im Fall analoger Reaktionsführung unter Verwendung des kleineren Adduktes IMe·BBr₃ (**76**) kann kein Bor-haltiges Produkt nachgewiesen werden. Offensichtlich spielt die Größe des NHC-Liganden und damit dessen Fähigkeit zur kinetischen Stabilisierung des Produktes eine entscheidende Rolle. Jedoch darf die zur Stabilisierung benötigte Abschirmung nicht zu ausgeprägt sein. Im Fall des Adduktes IDip·BBr₃^[91], welches etwas größere Substituenten am Stickstoff-Atom trägt, findet selbst bei erhöhten Temperaturen keine Reaktion statt.

III Ergebnisse zur Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Diborene

Die Generierung homoatomarer Mehrfachbindungen zwischen Gruppe-13- bis Gruppe-15-Elementen wurde über Jahrzehnte hinweg kontinuierlich verfolgt. Das fundamentale Interesse an dieser Verbindungsklasse begründet sich in der engen elektronischen Verwandtschaft zu deren Kohlenstoffanaloge, den Alkenen und Alkinen. Die Realisierung solcher niedervalenter Spezies ist jedoch in den meisten Fällen mit präparativen Schwierigkeiten behaftet. Während Mehrfachbindungssysteme zwischen den schwereren Elementen der Gruppen 13 bis 15 derweil zahlreich isoliert und folglich eingehend untersucht wurden, konnten analoge Bor-Spezies äußerst selten zugänglich gemacht werden.^[51, 262-269] Vor allem der Elektronen-arme Charakter der Bor-Atome erschwert die Besetzung bindender Molekülorbitale und somit die Ausbildung von Mehrfachbindungen.

Im Gegensatz dazu sprechen neuere theoretische Arbeiten derartigen Mehrfachbindungssystemen durchaus eine gewisse Stabilität zu.^[270] So entspricht das LUMO in Diboranen(4) (*i*), Abbildung 52), welches durch Kombination von zwei leeren p_z -Orbitalen der Bor-Atome gebildet wird, im Wesentlichen einem unbesetzten, bindenden π -Orbital. Folglich führt dessen Besetzung durch eine ein-Elektronen Reduktion zur Erhöhung der Bindungsordnung der B–B-Bindung auf 1.5 und Bildung einer anionischen Radikal-Spezies (*ii*). Eine zweite Reduktion und somit vollständige Besetzung des bindenden π -Orbitals resultiert demnach in einer weiteren Erhöhung der Bindungsordnung auf 2 im Typ (*iii*). Die Gegenwart von vier formal anionischen Substituenten R führt jedoch dazu, dass die Mehrfachbindungssysteme (*ii*) und (*iii*) negative Ladungen tragen. Neutrale Systeme sind hierbei prinzipiell durch Austausch eines bzw. zweier Reste R durch neutrale Liganden L möglich, wobei im Fall der Dianionen (*iii*) zweifach Basen-stabilisierte Diborene (*iv*) mit einer Bindungsordnung von 2 entstehen.^[49, 271]

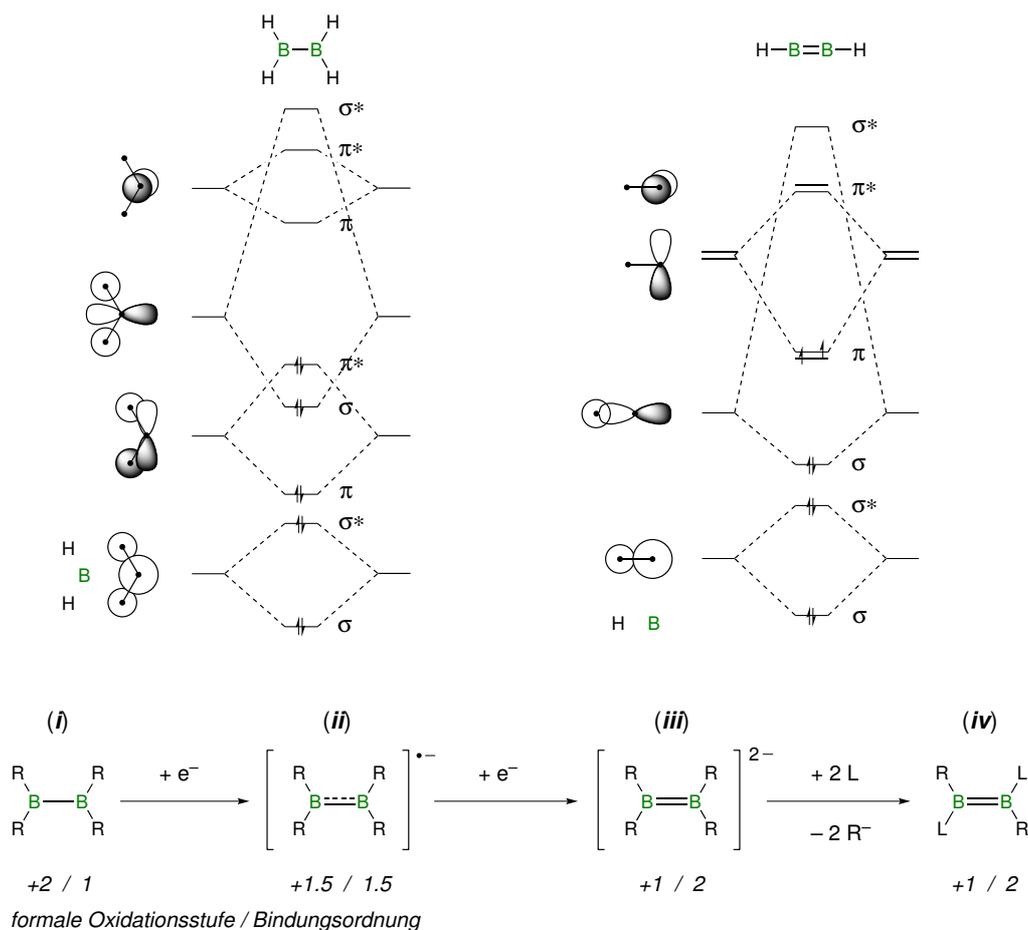


Abbildung 52. MO-Diagramme von B_2H_4 (oben links) und B_2H_2 (oben rechts) sowie die schematische Darstellung der Reduktion von Diboranen(4) unter Bildung von B–B-Mehrfachbindungen (unten).

Ausgehend von Diboranen(4) konnte nach Reduktion erstmals *Berndt* von Verbindungen des Typs **(ii)** berichten. Die isolierten Radikal-Anionen $[Np_2BBNp_2]^{-\bullet}$, $[(tBu)NpBBNp(tBu)]^{-\bullet}$ und $[(MeO)NpBBNp(OMe)]^{-\bullet}$ (Np = neopentyl) wurden hierbei mittels ESR-Spektroskopie untersucht.^[272-273] Die strukturelle Charakterisierung verwandter Radikal-Anionen, welche auf gleichem Weg erhalten wurden, gelang *Power*. Im Vergleich zu Diboranen(4), die Abstände zwischen den Bor-Atomen im Bereich von 1.7 Å zeigen, weisen $[(MeO)MesBBMes(OMe)]^{-\bullet}$ (B–B 1.636(7) Å) und $[(Mes)_2BBMesPh]^{-\bullet}$ (B–B 1.649(11) Å) im Einklang mit einer Erhöhung der Bindungsordnung, deutlich kürzere B–B-Bindungen auf.^[274-278] Auch die dianionischen Spezies **(iii)** $[(NMe_2)PhBBPh(NMe_2)]^{2-}$ (**85**, B–B 1.623(8), 1.631(9) Å) und $[(Mes)_2BBMesPh]^{2-}$ (**86**, B–B 1.636(11) Å) zeigen verkürzte B–B-Abstände, wobei jedoch der Unterschied zu den Radikal-Anionen deutlich geringer ausfällt, als für eine Erhöhung der formalen Bindungsordnung von 1.5 auf 2 zu erwarten wäre. Im Gegensatz dazu besitzen die Elektronen-reichen, dianionischen Systeme von *Nöth* $[(NMe_2)(NR_2)BB(NR_2)(NMe_2)]^{2-}$ (NR_2 = pyrrolyl (**87**), indolyl (**88**), carbazolyl (**89**)) im Vergleich zu **85** und **86** recht kurze B–B-Bindungen (1.566(9)–1.59(1) Å).^[279]

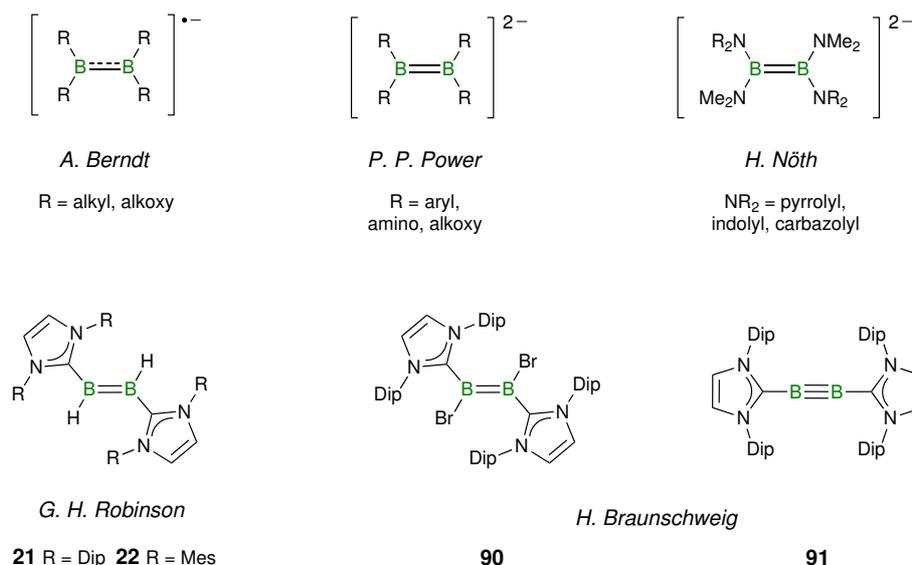


Abbildung 53. Beispiele bekannter Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme.

Wie bereits in der Einleitung beschrieben (Abbildung 15), konnten durch *Robinson* erstmals neutrale Basen-stabilisierte Diborene (**21**, **22**) des Typs (*iv*) durch Reduktion von $\text{NHC} \cdot \text{BBr}_3$ realisiert werden.^[91-92] Zudem wurde darauf hingewiesen, dass eine zweifach Basen-stabilisierte B–B-Dreifachbindung prinzipiell zugänglich sein sollte, was kürzlich von *Braunschweig* belegt wurde.^[280-285] So gelang es ausgehend von einer bereits bestehenden B–B-Bindung in B_2Br_4 durch Adduktbildung und anschließende Reduktion von $\text{IDip} \cdot (\text{Br})_2\text{B}=\text{B}(\text{Br})_2 \cdot \text{IDip}$ über $\text{IDip} \cdot (\text{Br})\text{B}=\text{B}(\text{Br}) \cdot \text{IDip}$ (**90**) das Diborin $\text{IDip} \cdot \text{B} \equiv \text{B} \cdot \text{IDip}$ (**91**) darzustellen.^[286] Eine Übersicht der in solchen strukturell charakterisierten Mehrfachbindungssystemen gefundenen Parameter ist in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5. Parameter strukturell charakterisierter B–B-Mehrfachbindungssysteme.

| Verbindung | $d(\text{B}-\text{B})$ [Å] | $\delta^{11}\text{B}$ |
|--|---|-----------------------|
| $[(\text{MeO})\text{MesBBMes}(\text{OMe})]^{1-}$ ^[277] | 1.636(7) | - |
| $[(\text{Mes})_2\text{BBMesPh}]^{1-}$ ^[278] | 1.649(11) | - |
| $[(\text{NMe}_2)\text{PhBBPh}(\text{NMe}_2)]^{2-}$ (85) ^[274] | 1.623(8), 1.631(9) ^(a) | 33 |
| $[(\text{Mes})_2\text{BBMesPh}]^{2-}$ (86) ^[275] | 1.636(11) | 25 |
| $[(\text{NMe}_2)(\text{NR}_2)\text{BB}(\text{NR}_2)(\text{NMe}_2)]^{2-}$ ^[279] | | |
| NR ₂ = pyrrolyl (87) | 1.59(1) | 27 |
| NR ₂ = indolyl (88) | 1.584(4), 1.578(3) ^(a) | 28 |
| NR ₂ = carbazolyl (89) | 1.566(9), 1.571(8) ^(a) | 29 |
| $\text{IDip} \cdot (\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H}) \cdot \text{IDip}$ (21) ^[91] | 1.561(18) | 25 |
| $\text{IMes} \cdot (\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H}) \cdot \text{IMes}$ (22) ^[92] | 1.582(4), 1.602(5), 1.679(9) ^(b) | 23 |
| $\text{IDip} \cdot (\text{Br})\text{B}=\text{B}(\text{Br}) \cdot \text{IDip}$ (90) ^[286] | 1.546(6) | 20 |
| $\text{IDip} \cdot \text{B} \equiv \text{B} \cdot \text{IDip}$ (91) ^[286] | 1.449(3) | 39 |

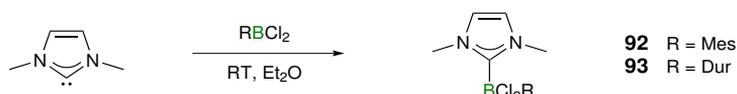
(a) die Elementarzelle enthält mehrere unabhängige Moleküle; (b) Polymorphismus.

Allerdings zeigen beide experimentellen Ansätze zur Generierung zweifach Basen-stablisierter Diborene Schwächen. So verläuft die von *Robinson* demonstrierte reduktive Kupplung lediglich mit geringer Selektivität und der Ansatz ist mit der Bildung zahlreicher Nebenprodukte behaftet, welche auf Wasserstoff-Abstraktion vom Reaktionsmedium oder *intramolekulare* C–H-Insertionen zurückzuführen sind. Höhere Ausbeuten können zwar durch Reduktion von $\text{IDip} \cdot (\text{Br})_2\text{B} - \text{B}(\text{Br})_2 \cdot \text{IDip}$ erhalten werden, allerdings gestaltet sich die Synthese und Handhabung der Ausgangsverbindung B_2Br_4 schwierig. Zudem ist die Synthese bisher auf das Brom-substituierte Derivat limitiert.

1 Synthese Basen-stabilsierter Diborene

Von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche reduktive Kupplung ist demnach die Auswahl bzw. das Design geeigneter Ausgangsverbindungen. Um einen einfachen Zugang zu Basen-stabilisierten Diborenen mit hoher Selektivität und somit einer hohen Ausbeute zu gewährleisten, müssen die Reaktanten folgenden Kriterien genügen: i) gute Zugänglichkeit und Handhabung; ii) eine Ligandensphäre, die *intramolekulare* C–H-Insertionen unter Ausbildung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen nicht ermöglicht; iii) Aryl-Reste zur Stabilisierung reaktiver Intermediate und Produkte; sowie iv) kleine NHC-Liganden mit sterisch wenig anspruchsvollen Stickstoff-gebundenen Substituenten, um einen raschen Dimerisierungsschritt zu ermöglichen.

Diese Kriterien scheinen von den Addukten $\text{IMe} \cdot \text{RBCl}_2$ (R = Mes, **92**; R = Dur, **93**) erfüllt zu werden. Die Umsetzung von IMe mit MesBCl_2 und DurBCl_2 verläuft sehr sauber und nach Umkristallisation werden die Addukte mit guten Ausbeuten von 84% (**92**) bzw. 86% (**93**) als farblose Feststoffe erhalten (Schema 29). Beide Spezies zeigen eine charakteristische Singulett-Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum deren chemische Verschiebung (**92**: $\delta = 1.3$; **93**: $\delta = 1.4$) die Gegenwart vierfach-koordinierter Bor-Zentren belegt.



Schema 29. Synthese der NHC-Boran Addukte **92** und **93**.

Die Molekülstrukturen von **92** und **93** im Festkörper sind in Abbildung 54 gezeigt, wobei die strukturellen Parameter sehr ähnlich und unauffällig sind. So ist das Bor-Zentrum in **92** und **93** jeweils verzerrt-tetraedrisch umgeben und die B1–Cl1- (**92**: 1.878(2) Å; **93**: 1.879(2) Å), die B1–Cl2- (**92**: 1.917(2) Å; **93**: 1.915(3) Å) sowie die B1–C1- (**92**: 1.627(3) Å; **93**: 1.624(3) Å) und B1–C2-Abstände (**92**: 1.616(3) Å; **93**: 1.623(3) Å) liegen im erwarteten Bereich für NHC-Boran Addukte.

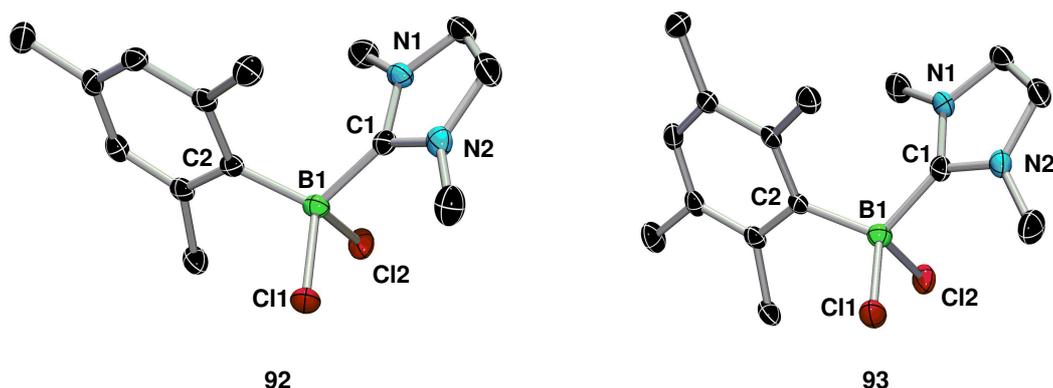
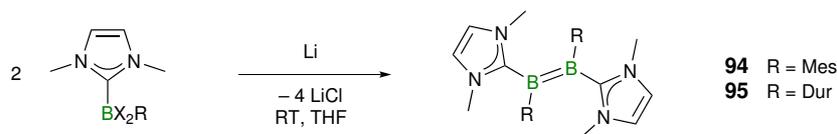


Abbildung 54. Molekülstrukturen von **92** und **93** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **92**: B1–C1 1.627(3), B1–C2 1.616(3), B1–Cl1 1.878(2), B1–Cl2 1.917(2); Cl1–B1–Cl2 108.56(13). **93**: B1–C1 1.624(3), B1–C2 1.623(3), B1–Cl1 1.879(2), B1–Cl2 1.915(3); Cl1–B1–Cl2 107.48(15).

Die Zugabe eines Überschusses Lithium zu THF Lösungen der Addukte **92** und **93** führt umgehend zu einer tiefroten Färbung der anfangs farblosen Reaktionslösung (Schema 30), was auf die Entstehung der zweifach Basen-stabilisierten Diborene $\text{Ime} \cdot (\text{Mes})\text{B}=\text{B}(\text{Mes}) \cdot \text{Ime}$ (**94**) bzw. $\text{Ime} \cdot (\text{Dur})\text{B}=\text{B}(\text{Dur}) \cdot \text{Ime}$ (**95**) hinweist.



Schema 30. Synthese der zweifach Basen-stabilisierten Diborene **94** und **95**.

Die Umsetzung kann gut mit Hilfe von ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei die Entstehung je einer neuen Resonanz bei $\delta = 24.1$ (**94**) bzw. $\delta = 24.7$ (**95**) beobachtet wird. Diese sind im Vergleich zu denen der Edukte (**92**: $\delta = 1.3$; **93**: $\delta = 1.4$) zu tiefem Feld verschoben. Die chemische Verschiebung ist hierbei vergleichbar mit denen bereits bekannter NHC-stabilsierter Diborene wie $\text{IDip} \cdot (\text{H})\text{B}=\text{B}(\text{H}) \cdot \text{IDip}$ (**21**; $\delta = 25$)^[91] und $\text{IDip} \cdot (\text{Br})\text{B}=\text{B}(\text{Br}) \cdot \text{IDip}$ (**90**; $\delta = 20$)^[286] sowie den dianionischen Systemen $[(\text{Mes})_2\text{BBMesPh}]^{2-}$ (**86**; $\delta = 25$)^[275] und $[(\text{NMe}_2)(\text{NR}_2)\text{BB}(\text{NR}_2)(\text{NMe}_2)]^{2-}$ (**87–89**, $\delta = 27–29$)^[279]. Die Reaktionen verlaufen selektiv und quantitativ und es werden in den ^{11}B -NMR-Spektren keine Nebenprodukte nachgewiesen. Umkristallisation liefert **94** und **95** als tiefrote Feststoffe in sehr guten Ausbeuten von 94% bzw. 85%. Die Reaktionsbedingungen erweisen sich als variabel und es können andere Lösungsmittel (Benzol, Hexan, Et_2O) bzw. andere Reduktionsmittel (Na, K, KC_8) eingesetzt werden, wobei jedoch die Reaktionszeiten variieren. Die hohe Selektivität wird neben den hohen erzielten Ausbeuten und ^{11}B -NMR-Spektroskopie zudem anhand von ^1H -NMR-spektroskopischer

Untersuchung der Reaktionsgemische deutlich. Filtration einer Lösung von **92** in C_6D_6 über eine mit KC_8 gepackte Säule liefert sauber und quantitativ das Diboren **94**. Das entsprechende 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 55 dargestellt und zeigt lediglich die Signale des Produktes. So werden für die Wasserstoffatome des NHC-Rückgrats zwei Dublett-Signale ($^3J_{H-H} = 1.98$ Hz) bei $\delta = 5.75$ und 5.84 erhalten, die im Vergleich zur Ausgangsverbindung **92** ($\delta = 5.47$) Hochfeld-verschoben sind. Aufgrund der gehinderten Rotation der Bor-gebundenen Substituenten werden zudem getrennte Signale der chemisch nicht-äquivalenten Methylgruppen erhalten.

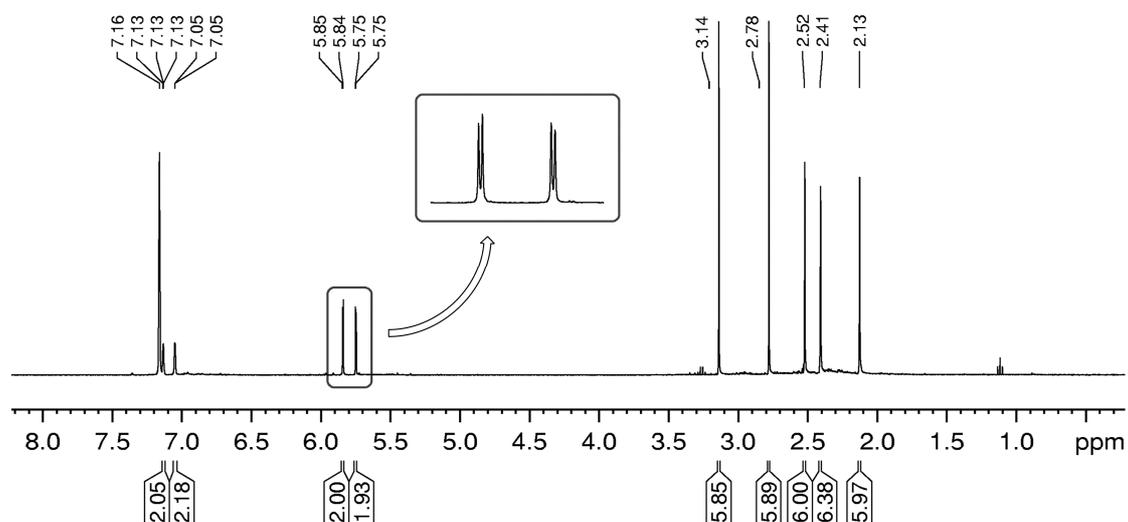


Abbildung 55. 1H -NMR-Spektrum der Reduktion von **92** mit KC_8 in C_6D_6 . Die Signale des NHC-Rückgrats sind vergrößert dargestellt.

Die Bestimmung der Struktur von **94** und **95** im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt das tatsächliche Vorliegen von B–B-Doppelbindungen. Die B–B-Abstände der symmetrieeerzeugten B–B-Doppelbindung in **94** (1.593(5) Å) bzw. **95** (1.590(5) Å) sind nahezu identisch und ähneln denen der verwandten Diborene IDip·(H)B=B(H)·IDip (**21**; 1.561(18) Å), IMes·(H)B=B(H)·IMes (**22**; 1.582(4)–1.679(9) Å) und IDip·(Br)B=B(Br)·IDip (**90**; 1.546(6) Å).^[91-92, 286] Sie sind jedoch deutlich kürzer als die B–B-Abstände in den von *Power* untersuchten dianionischen Systemen $[(NMe_2)PhBBPh(NMe_2)]^{2-}$ (**85**; 1.623(8), 1.631(9) Å).^[275] Die von *Nöth* beschriebenen dianionischen Systeme zeigen sogar kleinere Werte $[(NMe_2)(NR_2)BB(NR_2)(NMe_2)]^{2-}$ (**87–89**; 1.566(9)–1.59(1) Å).^[279] Die Bor-Atome in **94** und **95** nehmen eine trigonale Anordnung an, wobei der C1–B1–B1_a-Winkel (**94**: 118.1(2)°; **95**: 117.7(3)°) kleiner ist als der B1_a–B1–C2-Winkel (**94**: 128.6(2)°; **95**: 127.1(3)°). Anhand der Winkelsummen um die Bor-Atome (**94**: $\sum_{B1} = 359.82^\circ$; **95**: $\sum_{B1} = 359.85^\circ$) wird ersichtlich, dass diese nur minimal

aus der Planarität abweichen. Mit 1.569(3) Å (**94**) bzw. 1.567(4) Å (**95**) sind die B1–C1-Abstände zum Carben-Kohlenstoff im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **92** (1.627(3) Å) und **93** (1.624(3) Å) etwas kürzer. Da sowohl die Aryl-Reste, als auch die NHC-Liganden aus der Diboren-Ebene heraus gedreht sind, ist eine Konjugation mit der B–B-Doppelbindung ausgeschlossen.

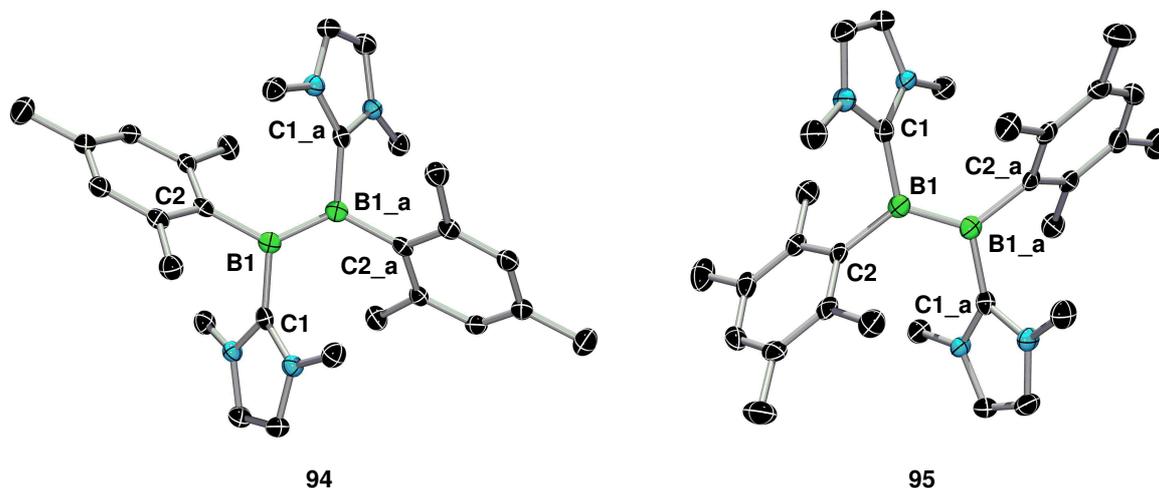


Abbildung 56. Molekülstrukturen von **94** und **95** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen ($-x, y, 0.5-z$) sind mit $_a$ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und $-\text{winkel}$ [°]: **94**: B1–B1 $_a$ 1.593(5), B1–C1 1.569(3), B1–C2 1.606(3); C1–B1–B1 $_a$ 118.1(2), B1 $_a$ –B1–C2 128.6(2), C2–B1–C1 113.12(17). **95**: B1–B1 $_a$ 1.590(5), B1–C1 1.567(4), B1–C2 1.609(4); C1–B1–B1 $_a$ 117.7(3), B1 $_a$ –B1–C2 127.1(3), C2–B1–C1 115.05(19).

Für den Mechanismus der reduktiven Kupplung sind prinzipiell mehrere Wege denkbar (Abbildung 57). So ist zum einen eine Dimerisierung des nach einer ein-Elektronen Reduktion gebildeten Basen-stabilisierten Boryl-Radikals (**ii**) denkbar, wodurch zunächst ein Basen-stabilisiertes Diboran (**vi**) erhalten wird. Weiterführende Reduktion liefert anschließend über das Intermediat (**vii**) das Diboren (**v**). Dieser Mechanismus erscheint plausibel, da die von *Robinson* beobachteten Nebenreaktionen (*intramolekulare C–H-Insertion*, Bildung von $L\cdot(H)_2B-B(H)_2\cdot L$) auf eine Radikal-Radikal-Kupplung hindeuten. Hierbei scheint die Dimerisierung von (**ii**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein, wie die Ergebnisse von *Braunschweig* über die schnelle und selektive Reduktion von $IDip\cdot(Br)_2B-B(Br)_2\cdot IDip$ belegen. Dennoch muss auch die Bildung eines Borylenoids (**iii**) durch eine zweite ein-Elektronen Reduktion von (**ii**) als potenzieller Reaktionspfad berücksichtigt werden. Obwohl die Freisetzung eines Basen-stabilisierten Borylens (**iv**) und dessen Dimerisierung eher unwahrscheinlich erscheinen. Hinzu kommt noch die Möglichkeit einer Bildung von (**vi**) durch Reaktion von (**iii**), welches auch als Boryl-Anion angesehen werden kann, mit der Ausgangsverbindung (**i**), wodurch beide Mechanismen miteinander verschmelzen.

Die Beobachtung von Intermediaten durch spektroskopische Methoden (NMR/ESR) gelingt bisher jedoch nicht.

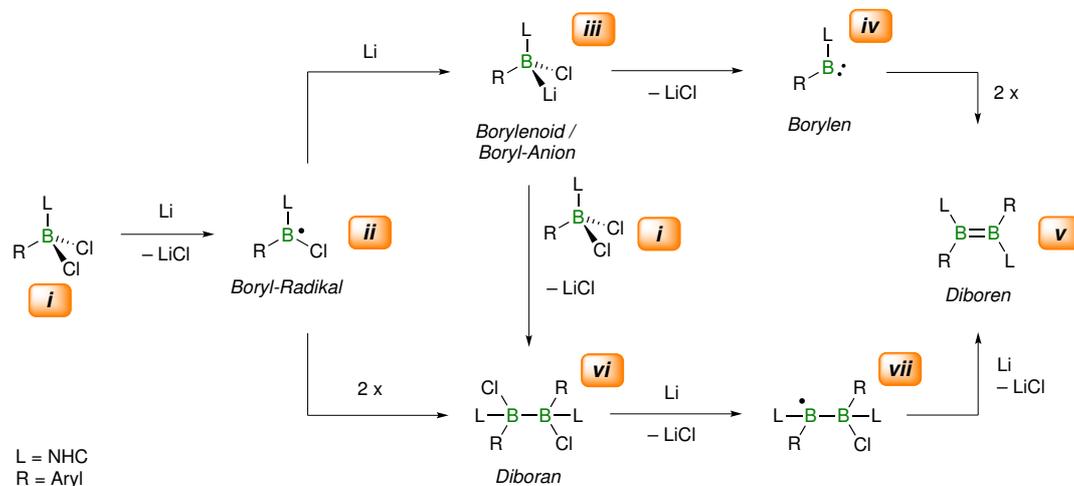


Abbildung 57. Mögliche Mechanismen der reduktiven Bildung Basen-stablisierter Diborene.

2 UV/Vis-Spektroskopie und quantenchemische Untersuchung

Eine nähere Betrachtung der elektronischen Situation in den Diborenen **94** und **95** wurde anhand experimenteller Daten (UV/Vis-Spektroskopie) sowie TD-DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311G* Niveau durchgeführt. So zeigen die UV/Vis-Spektren von **94** und **95** in Et₂O (Abbildung 58; gestrichelte Linie) jeweils drei Absorptionsbanden mit Maxima im Bereich von $\lambda_{\max} = 299\text{--}538$ nm (Tabelle 6). Die zugehörigen elektronischen Übergänge können durch TD-DFT-Rechnungen identifiziert werden. Der Spektrensimulation wurde eine Kombination der Oszillatorstärken mit Gauß-Funktionen (FWHM = 2500 cm⁻¹) zugrunde gelegt, wobei die experimentell erhaltenen und die simulierten Spektren eine gute Übereinstimmung aufweisen.

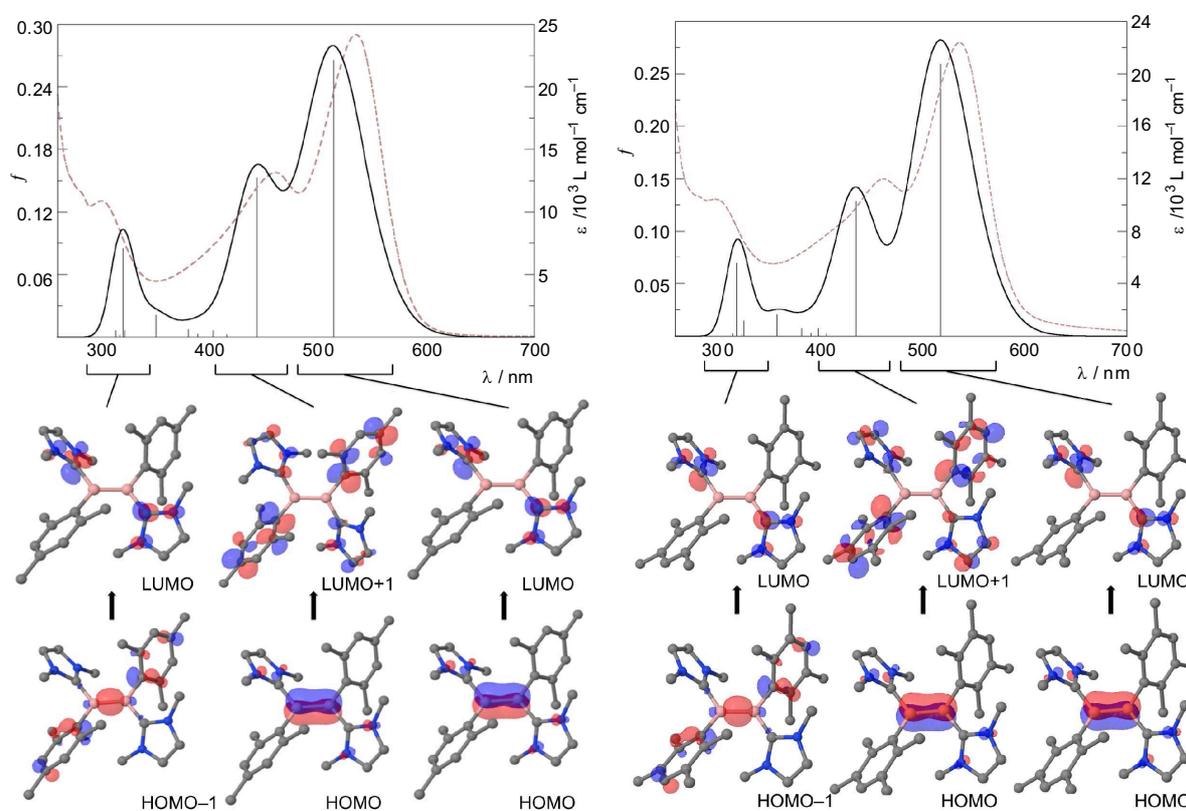


Abbildung 58. Experimentelle (in Et₂O) und berechnete UV/Vis-Spektren von **94** (links) und **95** (rechts).

Tabelle 6. Experimentell bestimmte und berechnete UV/Vis-Spektroskopie Parameter für **94** und **95**.

| | λ_{\max} [nm] | λ_{ber} [nm] | ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹] | Übergang |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|--|-------------|
| 94 | 535 | 514 | 10505 | HOMO→LUMO |
| | 461 | 444 | 5713 | HOMO→LUMO+1 |
| | 300 | 320 | 4723 | HOMO-1→LUMO |
| 95 | 538 | 514 | 4126 | HOMO→LUMO |
| | 463 | 436 | 2200 | HOMO→LUMO+1 |
| | 299 | 319 | 1914 | HOMO-1→LUMO |

Der Mehrfachbindungs-Charakter in **94** und **95** wird durch das HOMO veranschaulicht, welches ein bindendes B–B-Orbital mit π -Symmetrie ist (Abbildung 58, unten). Die σ -Komponente der B–B-Bindung ist hingegen aus dem HOMO–1 ersichtlich. Das LUMO wird hauptsächlich aus Orbitalen mit p-Charakter aufgebaut, welche vornehmlich am NHC-Ligand lokalisiert sind. Zwischen der B–B-Bindung und den π -Systemen der Aryl-Reste wird zudem keine Wechselwirkung aufgefunden, was das Fehlen einer Konjugation unterstreicht. Durch die *ortho*-ständigen Methylgruppen wird eine co-planare Anordnung verhindert, welche zu drastischeren Verschiebungen der Absorptionsbanden führen würde. Den Rechnungen zufolge gehen die Absorptionsbanden der UV/Vis-Spektren von **94** und **95** auf die Übergänge HOMO→LUMO, HOMO→LUMO+1 und HOMO–1→LUMO zurück. Die höhere Bindungsordnung zwischen den Bor-Atomen in beiden Systemen wird zusätzlich durch WBI von 1.41 (**94**) und 1.42 (**95**) belegt.

Zusätzlich wurde eine Analyse der an der Bildung der Molekülorbitale von **95** beteiligten Fragmente auf OLYP/TZP-Niveau durchgeführt (Abbildung 59). Demnach wird das bindende B–B- σ -Orbital (HOMO–1) vornehmlich durch die Kombination von zwei sp^2 -Hybriden des Bors gebildet, welche ebenfalls einen Beitrag zum anti-bindenden LUMO+1 leisten. Das HOMO befindet sich entlang der B–B-Bindung und veranschaulicht die Wechselwirkung π -artiger Fragmente, deren Orbitale hauptsächlich auf der B–NHC-Bindung lokalisiert sind. Diese Wechselwirkung führt ebenfalls zur Ausbildung des anti-bindenden, π -artigen LUMOs, welches nicht entlang der B–B-Achse, sondern rein Ligand-zentriert ist.

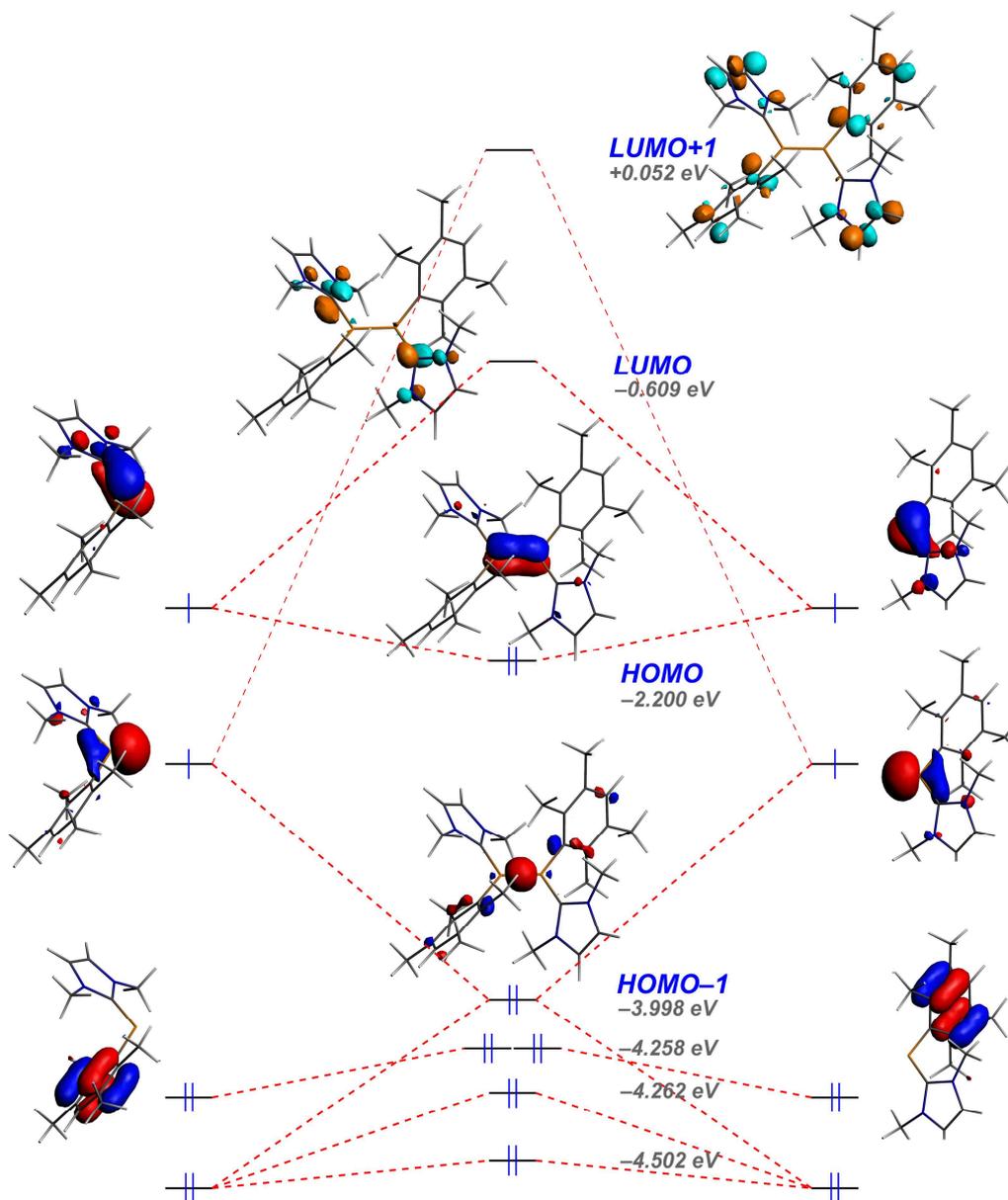
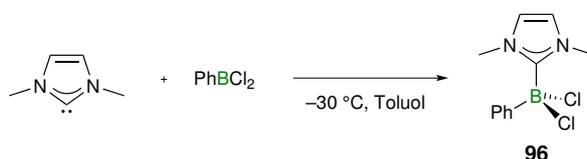


Abbildung 59. Beteiligung der einzelnen Molekülfragmente an den Molekülorbitalen von **95**.

3 Synthese von Diborenen in Abhängigkeit der Substituenten/Liganden

Die Dimerisierung zweier NHC-stabilsierter Boryl-Radikale scheint der Erfolg-bestimmende Schritt im Verlauf der Diboren-Synthese zu sein. Variationen des NHC-Liganden (d. h. der Stickstoff-gebundenen Substituenten sowie des Substitutionsmusters des Rückgrats) sowie des Bor-gebundenen Substituenten sollten in gewissem Maße möglich sein, wodurch beispielsweise eine co-planare Anordnung der Aryl-Substituenten und der B–B-Doppelbindung zugänglich werden könnte. Durch Umsetzung von IMe mit PhBCl_2 in Toluol (Schema 31) kann das Addukt $\text{IMe}\cdot\text{PhBCl}_2$ (**96**) mit einer Ausbeute von 90% erhalten werden.



Schema 31. Synthese des NHC-Boran Adduktes **96**.

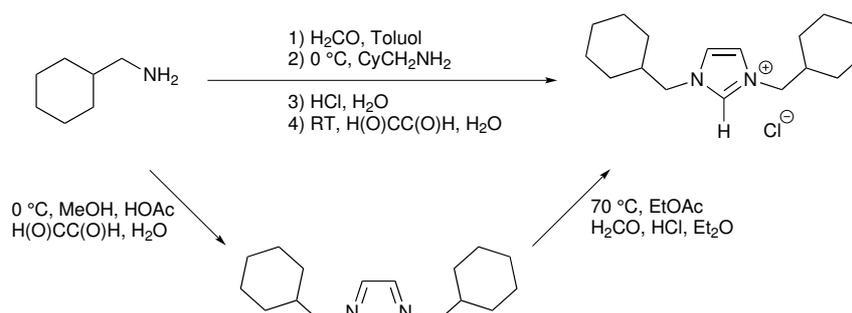
Die Reduktion von **96** scheitert jedoch und es werden lediglich komplexe Mischungen mehrerer Bor-haltiger Produkte erhalten, deren chemische Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum im negativen ppm-Bereich zu finden sind. Neben diesen nicht näher identifizierten vierfach-koordinierten Spezies wird zudem die Bildung von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (**30**) beobachtet. Somit ist eine Kombination von kleinem Aryl-Substituent mit kleinem NHC-Ligand nicht für die Synthese von Diborenen geeignet. Zur Realisierung eines Phenyl-substituierten Diborens sind demnach größere NHC-Liganden notwendig. Die Auswahl ist hierbei aufgrund der bestehenden Problematik *intramolekularer* C–H-Aktivierungen (vor allem Benzyl-ständiger Protonen) eingeschränkt, weshalb im Folgenden ein neuartiger NHC-Ligand entwickelt wird.

3.1 Synthese und Reaktivität eines neuartigen NHC

Das Phosphan $\text{P}(\text{CH}_2\text{Cy})_3$ weist flexible Substituenten auf, die zum einen die Stabilisierung niedervalenter Spezies ermöglichen, durch Drehung der Cyclohexyl-Reste um die Methylen-Einheit aber auch reaktive Zentren freigeben können.^[287] In Anlehnung an dieses Strukturmotiv wird das analoge *N*-heterocyclische Carben 1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazol-2-yliden (IBip) synthetisiert. Vergleichbare NHCs mit flexibler Orientierung der Substituenten und somit variablem sterischen Anspruch sind literaturbekannt und finden

beispielsweise in der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung oder bei der α -Arylierung von Propiophenon Anwendung.^[27, 288-289]

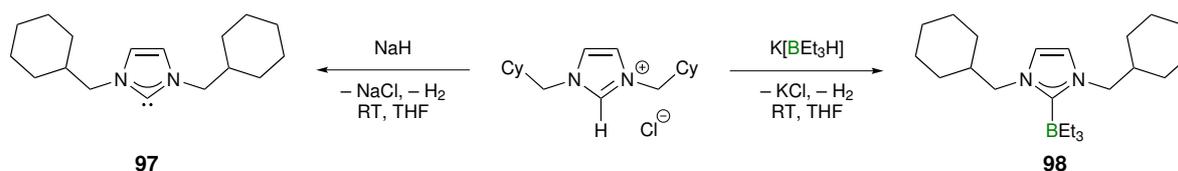
In einer typischen Eintopf-Synthese (Schema 32) kann 1,3-Di(cyclohexylmethyl)-imidazoliumchlorid als hygroskopischer, dunkelbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 93% erhalten werden, wobei dessen Identität eindeutig aus den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hervorgeht. Die Protonen der Methyleninheit bedingen aufgrund der Kopplung zum α -ständigen Cyclohexyl-Proton ein typisches Dublett-Signal ($^3J_{\text{H-H}} = 7.25 \text{ Hz}$) bei $\delta = 4.16$. Erwartungsgemäß wird das acide Proton des Imidazol-Ringes bei tiefem Feld ($\delta = 10.65$) in Form eines Triplet-Signals beobachtet ($^4J_{\text{H-H}} = 1.60 \text{ Hz}$). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 138.42$ das Signal des zwischen den beiden Stickstoff-Atomen lokalisierten Kohlenstoff-Atoms detektiert. Verunreinigungen, welche die dunkle Färbung verursachen, können NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Trotzdem gelingt es nicht, das Imidazoliumsalz in einen farblosen Feststoff zu überführen, weshalb eine alternative zweistufige Synthese entwickelt werden soll.



Schema 32. Synthese von 1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazoliumchlorid.

Die Säure-katalysierte Umsetzung zweier Äquivalente CyNH_2 mit Glyoxal liefert 1,4-Di(cyclohexylmethyl)-1,4-diazabutadien mit einer Ausbeute von 70% als farblosen Feststoff. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett-Signal ($^3J_{\text{H-H}} = 6.42 \text{ Hz}$) für die Methylen-Protonen bei $\delta = 3.41$ sowie ein breites Singulett ($\delta = 7.87$) für die Imin-Funktion. Allerdings führt auch hier die anschließende Umsetzung mit Paraformaldehyd und etherischer HCl zu einer dunkelbraunen Reaktionsmischung, weshalb 1,3-Di(cyclohexylmethyl)-imidazoliumchlorid wiederum nur als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden kann. Dieser kann durch anschließende Deprotonierung mit Natriumhydrid in THF trotzdem sauber in das Carben IBip (**97**; Schema 33) umgewandelt werden. Bereits nach einer Stunde nimmt hierbei die H_2 -Entstehung deutlich ab, wobei die Mischung zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht gerührt wird. Nach Aufarbeitung und mehrmaliger Umkristallisation aus Hexan kann

IBip (**97**) letztendlich als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 14% isoliert werden. Eine Steigerung der Ausbeute durch Destillation im Vakuum anstelle von Kristallisation oder durch Verwendung von *n*BuLi als Base gelingt nicht. NMR-spektroskopische Studien an **97** belegen eindeutig die Gegenwart des freien Carbens. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett-Signal für die CH_2 -Einheit ($\delta = 3.78$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.15$ Hz) sowie ein Singulett-Signal für die Rückgrat-Protonen ($\delta = 6.49$). Das Signal des Carben-Kohlenstoff-Atoms wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei typisch tiefem Feld ($\delta = 216.08$) gefunden.^[33, 290-291]



Schema 33. Synthese des freien NHCs IBip (**97**) sowie des NHC-Boran Adduktes **98**.

Um die Problematik der geringen Ausbeute bei der Synthese des freien Carbens zu umgehen, kann das Imidazoliumsalz auch mit $\text{K}[\text{B}(\text{Et}_3)\text{H}]$ deprotoniert werden, wodurch das NHC-Boran Addukt **98** gebildet wird. Es hat sich bereits früher gezeigt, dass sich NHC-Addukte von $\text{B}(\text{Et}_3)$ sehr gut zur Übertragung des Carben-Liganden auf Übergangsmetall-Fragmente oder Lewis-saure Hauptgruppenelement-Verbindungen eignen.^[65-67] Nach mehrfachem Kristallisieren aus Pentan wird **98** mit einer Ausbeute 72% als farbloser Feststoff erhalten, welcher bei $83\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und sich als luft- und wasserbeständig erweist. **98** ist thermisch äußerst stabil und zeigt im DSC-Spektrum bis zu einer Temperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ keine Veränderung. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung von **98** ($\delta = -12.8$) liegt im typischen Bereich bekannter $\text{B}(\text{Et}_3)$ -Addukte.

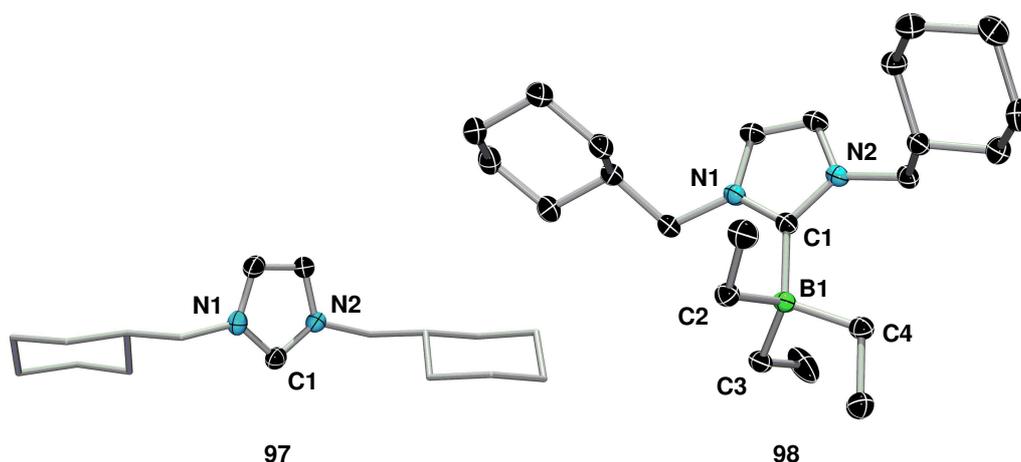
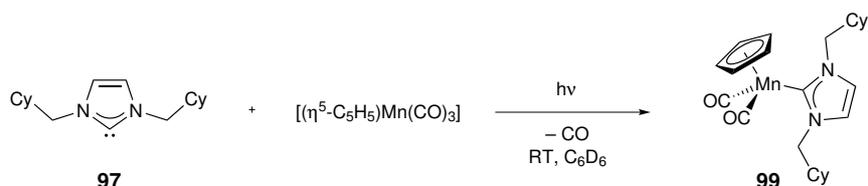


Abbildung 60. Molekülstrukturen von **97** und **98** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Die Struktur von **97** spiegelt die *trans*-Anordnung der Cyclohexylmethyl-Einheiten wieder, welche jedoch fehlgeordnet sind. Die Fehlordnung ist nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **97**: C1–N1 1.354(3), C1–N2 1.370(3); N1–C1–N2 101.54(18). **98**: B1–C1 1.6704(18), B1–C2 1.6547(19), B1–C3 1.6508(18), B1–C4 1.6548(19), C1–N1 1.3625(16), C1–N2 1.3640(15); N1–C1–N2 103.75(10), N2–C1–B1 124.98(10), B1–C1–N2 131.27(11).

Die Flexibilität der CyCH_2 -Substituenten wird durch die Molekülstrukturen von **97** und **98** im Festkörper veranschaulicht (Abbildung 60). Während diese in **97** eine *trans*-ständige Anordnung einnehmen, führt die Koordination des Carbens an BEt_3 in **98** zu einer Drehung eines CyCH_2 -Restes und somit zu einer *cis*-artigen Konfiguration. Die C–N-Abstände ausgehend vom Carben-Kohlenstoff (C1–N1 1.354(3) Å; C1–N2 1.370(3) Å) sowie der N1–C1–N2-Winkel von 101.54(18)° befinden sich im typischen Bereich von Imidazol-2-ylidenen.^[33, 290-291] Im BEt_3 -Addukt **98** ist der N1–C1–N2-Winkel (103.75(10)°) im Vergleich zu **97** etwas aufgeweitet und das zentrale Kohlenstoff-Atom C1 befindet sich in einer trigonal-planaren Anordnung ($\sum_{\text{C1}} = 360.00^\circ$). Auffälligstes Merkmal der Struktur von **98** ist der sehr lange C1–B1-Abstand (1.6704(18) Å), der bereits auf die Labilität der B–C-Bindung hinweist und sich in einem ähnlichen Bereich wie andere NHC· BEt_3 Addukte (1.678(6)–1.683(5) Å) befindet.^[65-67]

Die Photolyse einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ mit IBip (**97**) ist innerhalb von vier Stunden mit der quantitativen Bildung des NHC-Mangan-Komplexes **99** verbunden, der nach Kristallisation aus Hexan als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 69% isoliert werden kann (Schema 34). Im ^1H -NMR-Spektrum von **99** wird das Signal der NHC-Rückgrat-Protonen ($\delta = 6.40$) im Vergleich zum freien Carben ($\delta = 6.49$) bei geringfügig höherem Feld beobachtet. Das Signal des Carben-Kohlenstoffes wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **98** bei $\delta = 199.98$ detektiert, die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz der Carbonyl-Liganden bei $\delta = 235.12$.



Schema 34. Synthese des NHC-Mangan-Komplexes **99**.

Das IR-Spektrum von **99** in Toluol zeigt zwei $\nu(\text{C-O})$ -Banden bei 1911 und 1839 cm^{-1} , welche aufgrund der starken σ -Donor-Eigenschaften des NHC-Liganden im Vergleich zu Cymantren (2022 , 1933 cm^{-1})^[292] bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen zu finden sind. Erwartungsgemäß sind die erhaltenen Werte mit denen der verwandten Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ ($1898\text{--}1906$ und $1824\text{--}1834\text{ cm}^{-1}$)^[293] vergleichbar, jedoch ebenfalls geringer als in den Phosphan-substituierten Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]$ (1930 , 1860 cm^{-1}) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (1928 , 1860 cm^{-1}).^[294]

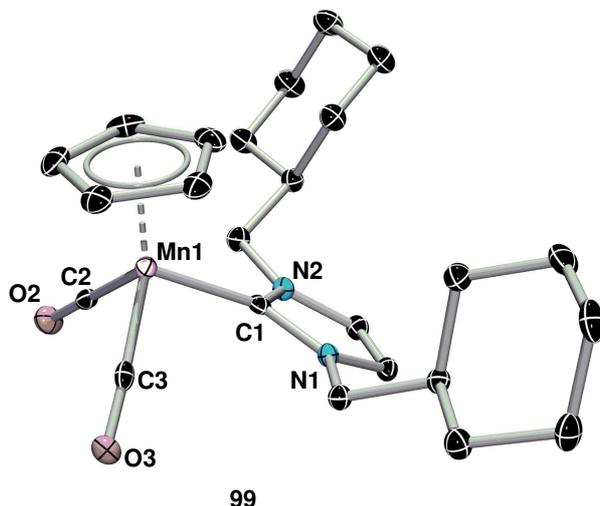
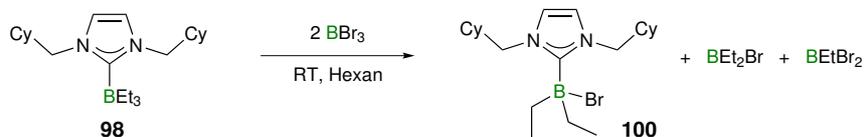


Abbildung 61. Molekülstruktur von **99** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Der Parameter für die anisotrope Fehlordnung auf beiden Mn–CO Bindungen ist für eine aussagekräftige Diskussion der Bindungslängen zu groß. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–Mn1 1.9978(18), Mn1–Cp_{centroid} 1.785, C1–N1 1.371(2), C1–N2 1.365(2); N1–C1–N2 102.86(14).

Die in Abbildung 61 gezeigte Molekülstruktur von **99** im Festkörper gibt die zueinander *cis*-ständige Anordnung der Cyclohexylmethyl-Reste wieder, welche aus sterischen Gründen von den beiden Carbonyl-Liganden wegzeigen. Die Carben-Metall-Bindung (Mn1–C1 1.9978(18) Å) liegt im typischen Bereich für derartig Spezies ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ 2.0013(18)–2.018(3) Å).^[293]

Der Carben-Ligand lässt sich zudem durch Umsetzung des BEt_3 -Adduktes **98** mit BBr_3 in Hexan bei Raumtemperatur quantitativ übertragen. Hierbei wird allerdings nicht das erwartete

BBr_3 -Addukt, sondern $\text{IBip} \cdot \text{BEt}_2\text{Br}$ (**100**) mit einer Ausbeute von 65% nach Kristallisation als farbloser Feststoff erhalten (Schema 35).

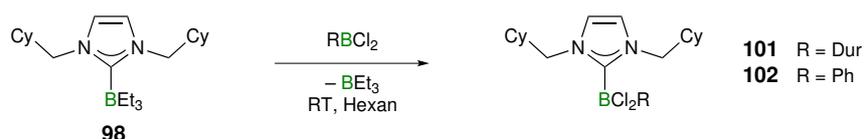


Schema 35. Synthese des NHC-Boran Adduktes $\text{IBip} \cdot \text{BEt}_2\text{Br}$.

Die Zugabe von BBr_3 zu einer Lösung von **98** in Hexan ist mit der umgehenden Abscheidung eines orangefarbenen Öls verbunden, welches mittels ^{11}B -NMR- ($\delta = -23.1$) und ^1H -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei als **100** identifiziert wird und lediglich geringfügige Verunreinigungen enthält. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt zudem noch die Gegenwart von BEt_2Br ($\delta = 82$), BEtBr_2 ($\delta = 65$) und überschüssigem BBr_3 ($\delta = 38$) an, während weitere vierfach-koordinierte Bor-Spezies nicht nachgewiesen werden können. Demnach scheint die Komproportionierung von BBr_3 mit BEt_3 durchaus eine gewichtige Rolle im Reaktionsverlauf zu spielen, wobei die Adduktbildung bevorzugt mit dem Komproportionierungsprodukt BEt_2Br stattfindet. Somit ist eine Verwendung von **98** als „NHC-Synthone“ möglich, jedoch nur unter Rücksichtnahme auf die Reaktivität der eingesetzten Substrate. Zudem müssen die Substrate einen deutlich Lewis-sauren Charakter aufweisen. So gelingt die Synthese des Komplexes **99** ausgehend von **98** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ weder unter photolytischen noch thermischen Bedingungen.

3.2 Synthese von NHC-Boran Addukten

Die Übertragung von IBip (**97**) gelingt durch Umsetzung von **98** mit DurBCl_2 bzw. PhBCl_2 bei Raumtemperatur in Hexan (Schema 36). Aus den Reaktionslösungen fallen die Addukte $\text{IBip} \cdot \text{BCl}_2\text{Dur}$ (**101**) und $\text{IBip} \cdot \text{BCl}_2\text{Ph}$ (**102**) als farblose Feststoffe aus und können nach Waschen mit Pentan in Ausbeuten von 76% bzw. 86% isoliert werden.



Schema 36. Synthese der NHC-Boran Addukte **101** und **102**.

Die NMR-spektroskopischen Parameter von **101** und **102** ähneln sich stark. So zeigen beide ^{11}B -NMR-Resonanzen im typischen Bereich für vierfach-koordinierte Bor-Zentren (**101**: $\delta = 1.7$; **102**: $\delta = 1.0$). Die Protonen des NHC-Rückgrats erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum jeweils in Form einer Singulett-Resonanz bei $\delta = 6.01$ (**101**) bzw. $\delta = 5.97$ (**102**), welche im Vergleich zum freien NHC **97** ($\delta = 6.49$) und zu IBip·BEt₃ (**98**; $\delta = 6.09$) bei höherem Feld gefunden werden. Die Dublett-Signale der Methylen-Gruppen weisen für **101** ($\delta = 3.72$; $^3J_{\text{H-H}} = 7.55$ Hz) und **102** ($\delta = 3.79$; $^3J_{\text{H-H}} = 7.60$ Hz) annähernd identische chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf.

Die Molekülstrukturen von **101** und **102** im Festkörper (Abbildung 62) werden vom großen sterischen Anspruch des IBip-Liganden und des Duryl-Restes geprägt. So sind die B1–C1-Abstände (**101**: 1.639(3) Å; **102**: 1.636(2) Å) zwar deutlich kürzer als der in der Ausgangsverbindung **98** (1.6704(18) Å) vorliegende, jedoch länger als in IMe·BCl₂Dur (**93**; 1.624(3) Å) und IMe·BCl₂Mes (**92**; 1.627(3) Å).

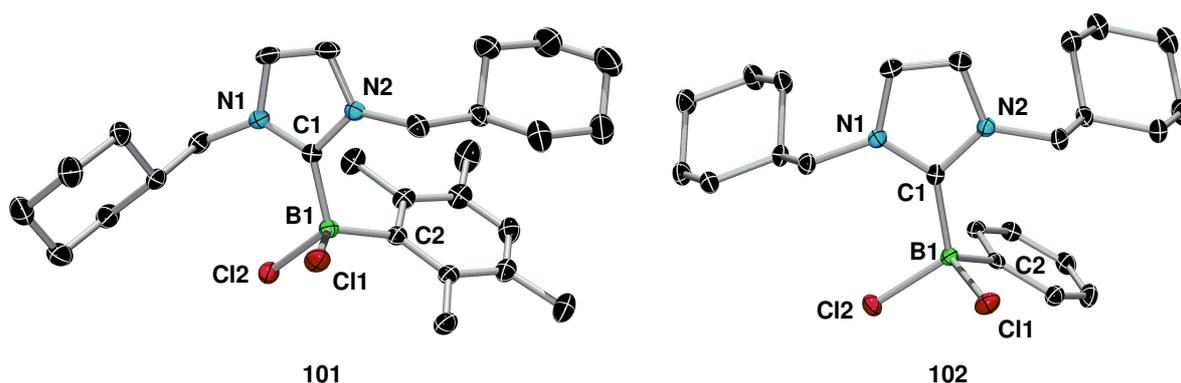


Abbildung 62. Molekülstrukturen von **101** und **102** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **101** enthält vier unabhängige Moleküle, die sich in der relativen Orientierung des Aryl-Substituenten paarweise unterscheiden. Bindungslängen und -winkel weichen jedoch nur unwesentlich voneinander ab, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet und diskutiert wird. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **101**: B1–C1 1.639(3), B1–C2 1.631(3), B1–Cl1 1.906(2), B1–Cl2 1.891(2); Cl1–B1–Cl2 108.56(13), C1–B1–Cl1 99.61(12), C2–B1–Cl1 120.34(16). **102**: B1–C1 1.636(2), B1–C2 1.606(2), B1–Cl1 1.9006(15), B1–Cl2 1.8836(16); Cl1–B1–Cl2 106.72(8), C1–B1–Cl1 104.94(9), C1–B1–Cl2 113.08(9).

Der Einfluss des großen Duryl-Substituenten ist in den Strukturparametern von **101** und **102** zu erkennen. Dieser führt zum einen zu einer signifikanten Verlängerung der B1–C2-Bindung zum Duryl-Rest in **101** (1.631(3) Å) im Vergleich zum Phenyl-substituierten Analogon **102** (1.606(2) Å). Zudem weist das Duryl-Derivat **101** (99.61(12)–120.34(16)°) eine deutlich stärkere Verzerrung der Tetraeder-Geometrie um das Bor-Zentrum auf als **102** (104.94(9)–113.08(9)°). Als auffälligster Unterschied der beiden Molekülstrukturen von **101**

und **102** ist die relative Ausrichtung der CyCH_2 -Substituenten zu nennen (Abbildung 63). Während sich in **102** beide CyCH_2 -Substituenten sowie der Phenyl-Rest auf einer Seite des Heterocyclus befinden, führt der sterische Druck des Duryl-Substituenten zur Drehung eines „Flügels“ und somit zu einer *trans*-Stellung der CyCH_2 -Gruppen in **101**. Dieser Befund deckt sich mit dem Ziel, einen möglichst inerten Liganden zu entwickeln, der reaktive Intermediate kinetisch stabilisiert und hierbei sterische Überfrachtung reaktiver Zentren vermeidet.

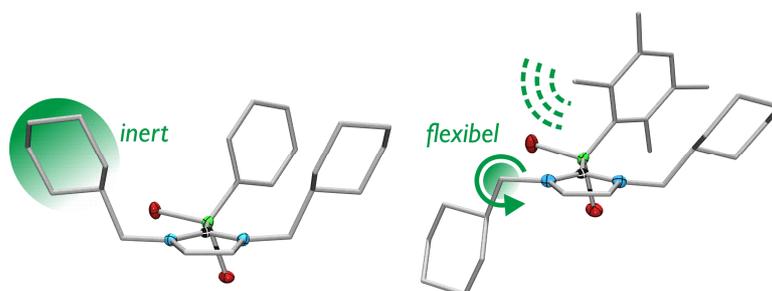
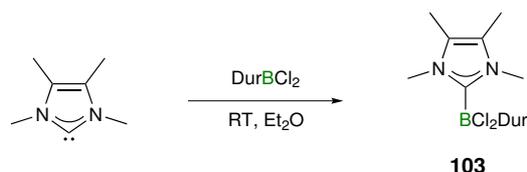


Abbildung 63. Schematische Darstellung der Ausrichtung der CyCH_2 -Substituenten des IBip-Liganden in Abhängigkeit der räumlichen Umgebung.

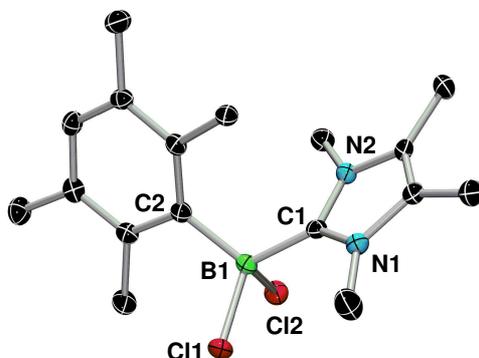
101 und **102** stellen vielversprechende Ausgangsverbindungen für die Synthese von Diborenen dar, die sich anhand ihres Aryl-Restes unterscheiden. Um in diesem Zusammenhang auch den Einfluss des NHC-Rückgrats untersuchen zu können, wird zudem das Addukt $\text{IMe}^{\text{Me}} \cdot \text{BCl}_2\text{Dur}$ (**103**) synthetisiert. Dieses ist durch Umsetzung von IMe^{Me} mit DurBCl_2 in Et_2O bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 55% zugänglich (Schema 37). Die zusätzlichen Methyl-Gruppen erhöhen hierbei die Löslichkeit von **103** in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln im Vergleich zu $\text{IMe} \cdot \text{BCl}_2\text{Dur}$ (**93**).



Schema 37. Synthese des NHC-Boran Adduktes **103**.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **103** zeigt das erwartete Signal bei tiefem Feld ($\delta = 1.9$), dessen chemische Verschiebung denen der Addukte **92** und **93** ähnelt (Tabelle 7). Auch die Festkörperstruktur von **103** ist eher unauffällig (Abbildung 64), wobei das Bor-Atom in einer verzerrt-tetraedrischen Umgebung ($99.17(13)$ – $114.53(14)^\circ$) aufgefunden wird. Die asymmetrische Einheit von **103** enthält zwei unabhängige Moleküle, welche sich in den meisten Strukturparametern marginal unterscheiden. Es sollte an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass die B–C-Abstände eine interessante Unregelmäßigkeit aufweisen. Während im ersten Molekül die B1–C1-Bindung zum Carben-Kohlenstoff ($1.633(3) \text{ \AA}$) wie in anderen

NHC-Boran Addukten länger ist als die B1–C2-Bindung (1.620(3) Å), zeigt das zweite Molekül ein gegensätzliches Verhalten (B1–C1 1.621(3) Å; B1–C2 1.636(3) Å). Die Ursache für diese Beobachtung ist bislang nicht geklärt, wobei Kristallpackungseffekte durchaus eine Rolle spielen könnten.



103

Abbildung 64. Molekülstruktur von **103** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit von **103** enthält zwei unabhängige Moleküle, deren räumliche Orientierung sich kaum unterscheidet, weshalb nur eines der Moleküle abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.633(3), B1–C2 1.620(3), B1–Cl1 1.890(2), B1–Cl2 1.932(2); C1–B1–Cl2 99.17(13), C2–B1–Cl2 114.53(14).

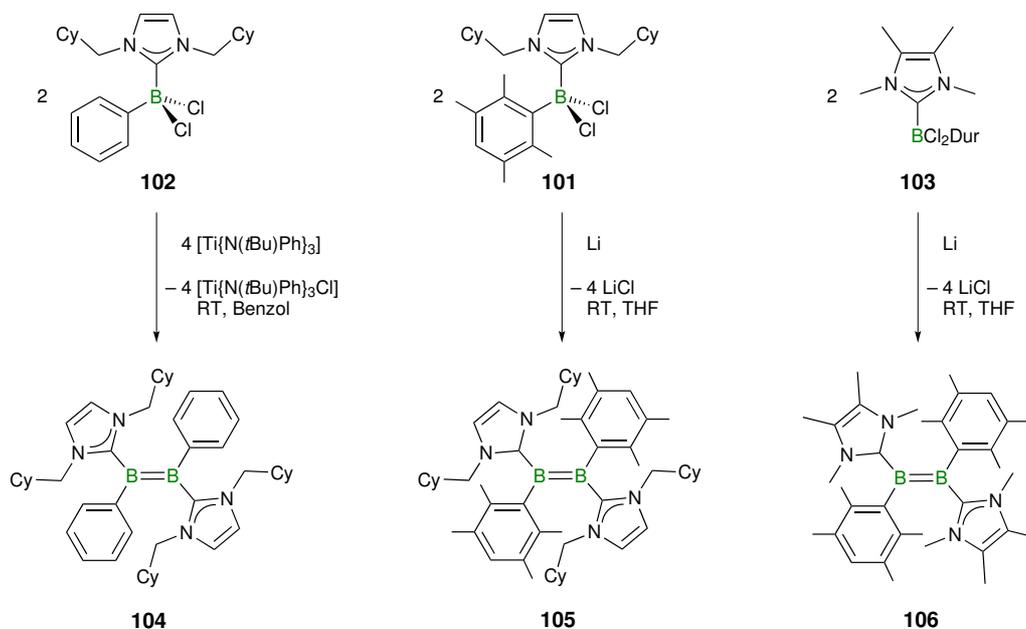
Tabelle 7. NMR- und Strukturparameter der synthetisierten NHC-Boran Addukte und anderer relevanter Verbindungen.

| Verbindung | $\delta^1\text{H}^{(a)}$ (NCH) | $\delta^{11}\text{B}^{(a)}$ | $\delta^{13}\text{C}^{(a)}$ (NCH) | $d(\text{B}-\text{C}_{\text{NHC}})$ [Å] | $d(\text{B}-\text{C}_{\text{Aryl}})$ [Å] |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|---|
| IMe·BCl ₂ Mes (92) | 5.47 | 1.32 | 121.26 | 1.627(3) | 1.616(3) |
| IMe·BCl ₂ Dur (93) | 5.42 | 1.4 | 121.11 | 1.624(3) | 1.623(3) |
| IMe·BCl ₂ Ph (96) | 5.31 | 1.80 | 119.90 | _(b) | _(b) |
| IBip (97) | 6.49 | - | 118.98 | - | - |
| IBip·BEt ₃ (98) | 6.09 | -12.84 | 119.90 | 1.6704(18) | - |
| [CpMn(CO) ₂ IBip] (99) | 6.40 | - | 121.25 | - | - |
| IBip·BBrEt ₂ (100) | 6.34 | -23.10 | 121.63 | _(b) | _(b) |
| IBip·BCl ₂ Dur (101) | 6.01 | 1.65 | 120.56 | 1.639(3) | 1.631(3) |
| IBip·BCl ₂ Ph (102) | 5.97 | 1.03 | 121.22 | 1.636(2) | 1.606(2) |
| IMe ^{Me} ·BCl ₂ Dur (103) | - | 1.85 | - | 1.633(3) 1.621(3) | 1.620(3) 1.636(3) |

(a) in C₆D₆; (b) nicht erhältlich.

3.3 Reduktion zu Diborenen

Aus den NHC-Boran Addukten **101**–**103** lassen sich durch Reduktion die Basen-stabilisierten Diborene **104**–**106** generieren (Schema 38). Allerdings verlaufen die Umsetzungen deutlich unselektiver als für **94** und **95** beobachtet, und es werden teils erhebliche Mengen unerwünschter Nebenprodukte beobachtet. So führt die Reduktion von **102** mit Lithium in THF nur in geringem Ausmaß zur Bildung des Diborens **104**, welches durch die typisch rote Farbe der Reaktionslösung sowie dessen ^{11}B -NMR-Signal ($\delta = 26.0$) nachgewiesen werden kann. Zusätzlich werden eine Reihe weiterer Resonanzen im Bereich von $\delta = 5.0$ bis $\delta = -20.0$ detektiert, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Abtrennung von **104** aus diesem Produktgemisch gelingt nicht. Im Gegensatz dazu verläuft die Reduktion von **102** mit $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$ in Benzol ^{11}B -NMR-Spektroskopie zufolge hochselektiv und liefert **104** quantitativ innerhalb von zehn Minuten. Nach mehrmaligem Kristallisieren aus Hexan um gut lösliches $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3\text{Cl}]$ zu entfernen, wird das Diboren **104** mit einer Ausbeute von 40% als roter Feststoff erhalten. Analog ist die Reduktion von **101** mit Lithium in THF mit der Bildung zahlreicher Nebenprodukte mit ^{11}B -NMR-Resonanzen im negativen ppm-Bereich behaftet. In diesem Fall führt die Verwendung anderer Reduktionsmittel jedoch nicht zu einer höheren Selektivität der Bildung des Diborens **105** ($\delta = 26.1$), sodass dessen präparative Isolierung und somit vollständige Charakterisierung scheitert.



Schema 38. Synthese der Basen-stabilisierten Diborene **104**–**106**.

Der große räumliche Anspruch des IBip-Liganden scheint, trotz der Flexibilität der Substituenten, drastischen Einfluss auf die im Verlauf der Reaktion stattfindende Dimerisierung zu nehmen. Auch im Verlauf der Reduktion von **103** mit Lithium in THF werden Nebenprodukte im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung detektiert, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß und das Diboren **106** ($\delta = 24.7$) ist mit Abstand das Hauptprodukt. Nach Kristallisation wird **106** mit einer Ausbeute von 84% als roter kristalliner Feststoff isoliert.

Die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **104** und **106** belegen weiterhin die Gegenwart von Diborenen und zeigen das erwartete Aufspaltungsmuster. So werden die Methylen-Protonen in **104** aufgrund der gehinderten Rotation des NHC-Liganden und der Cyclohexyl-Reste in Form von Dubletts von Dubletts ($^2J_{\text{H-H}} = 13.60$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.28$ Hz; und $^2J_{\text{H-H}} = 13.64$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.75$ Hz) im erwarteten Bereich ($\delta = 3.32, 4.28$) aufgefunden. Aufgrund zahlreicher Verunreinigungen können von **105** hingegen keine verlässlichen Daten erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Parameter aller dargestellten Diborene sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten der synthetisierten Diborene.

| | NHC | R | $\delta^{11}\text{B}$ | $\delta^1\text{H}$ (NCH) | $^3J_{\text{H-H}}$ (NCH) [Hz] | $\delta^{13}\text{C}$ (NCH) |
|------------|-------------------|-----|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 94 | IMe | Mes | 24.1 | 5.75, 5.84 | 1.98 | 118.34, 118.83 |
| 95 | IMe | Dur | 24.7 | 5.77, 5.86 | 1.91 | 118.38, 118.55 |
| 104 | IBip | Ph | 26.0 | 6.27 | -(<i>b</i>) | 118.56, 120.74 |
| 105 | IBip | Dur | 26.1 | -(<i>a</i>) | -(<i>a</i>) | -(<i>a</i>) |
| 106 | IMe ^{Me} | Dur | 24.7 | -(<i>c</i>) | -(<i>c</i>) | -(<i>c</i>) |

(*a*) keine verlässlichen Daten; (*b*) keine Aufspaltung detektiert; (*c*) Methylgruppen an Doppelbindung.

Vergleichbar zu den Ergebnissen von **94** und **95** zeigen die UV/Vis-Spektren (Abbildung 65) der Diborene **104–106** in Lösung drei Hauptbanden. Sowohl die relative Intensität, als auch die Energien der Absorptionsmaxima von **105** und **106** sind denen von **94** und **95** sehr ähnlich (Tabelle 9). Auffällig sind jedoch die Verschiebungen der Absorptionsmaxima von **104** sowie deren relative Intensitäten. Während die Übergänge HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+1 bei niedrigerer Wellenzahl zu finden sind als bei anderen Diborenen, wird der Übergang HOMO-1→LUMO bei höherer Energie beobachtet. Zusätzlich nimmt die Intensität des Überganges HOMO→LUMO+1 in der Phenyl-substituierten Verbindung **104** im Vergleich zu den anderen Absorptionsbanden deutlich zu. Für **94** und **95** durchgeführte Rechnungen zeigten ein vornehmlich am aromatischen Ring lokalisiertes LUMO+1, weshalb

diese Befunde auf das Fehlen der Methyl-Gruppen am Aryl-Substituenten von **104** zurückgeführt werden können.

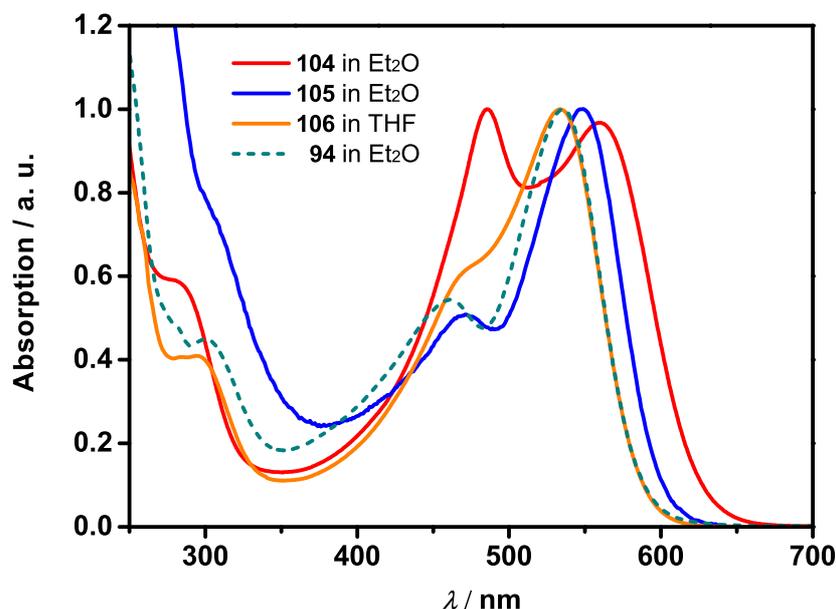


Abbildung 65. UV/Vis-Spektren der Diborene **94** und **104–106**.

Tabelle 9. Absorptionsmaxima der Diborene **94**, **95** und **104–106**

| | NHC | R | $\lambda_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}}$ [nm] | $\lambda_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1}$ [nm] | $\lambda_{\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}}$ [nm] |
|---------------------------|-------------------|-----|--|--|--|
| 94 ^(a) | IMe | Mes | 535 | 461 | 300 |
| 95 ^(a) | IMe | Dur | 538 | 463 | 299 |
| 104 ^(a) | IBip | Ph | 560 | 486 | 282 |
| 105 ^(a) | IBip | Dur | 548 | 471 | 304 |
| 106 ^(b) | IMe ^{Me} | Dur | 534 | 472 | 294 |

(a) in Et₂O; (b) in THF.

Die Gegenwart von B–B-Doppelbindungen wird zudem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an **105** und **106** belegt. Trotz zahlreicher Versuche können keine geeigneten Kristalle von **104** erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Diborene **105** und **106** (Abbildung 66) zeigen die typische planare Anordnung um die zentrale B–B-Einheit, wobei der B–B-Abstand in beiden Molekülen nahezu identisch ist (**105**: 1.603(3) Å; **106**: 1.609(3) Å). Im Vergleich zu **94** (1.593(5) Å) und **95** (1.590(5) Å) sind diese minimal aufgeweitet, was wohl mit dem größeren räumlichen Anspruch der NHC-Liganden in Zusammenhang steht. Die Bor-Zentren nehmen in **105** und **106** jeweils verzerrt-trigonale Koordinationsgeometrien ein (**105**: $\sum_{\text{B1}} = 359.99^\circ$; **106**: $\sum_{\text{B1}} = 359.91^\circ$, $\sum_{\text{B2}} = 360.00^\circ$). Die B–C-Abstände in **106** sind denen der Diborene **94** und **95** sehr ähnlich (vgl. Tabelle 10), und es wird hierbei ebenfalls eine geringe Kontraktion der B1–C_{NHC}-Bindung im Vergleich zur

Ausgangsverbindung beobachtet. Diese ist für **105** weniger stark ausgeprägt und die B1–C1-Bindung (1.603(3) Å) ist wesentlich länger als in **94**, **95** und **106**, was wiederum dem erhöhten sterischen Anspruch des IBip-Liganden zugeschrieben werden kann.

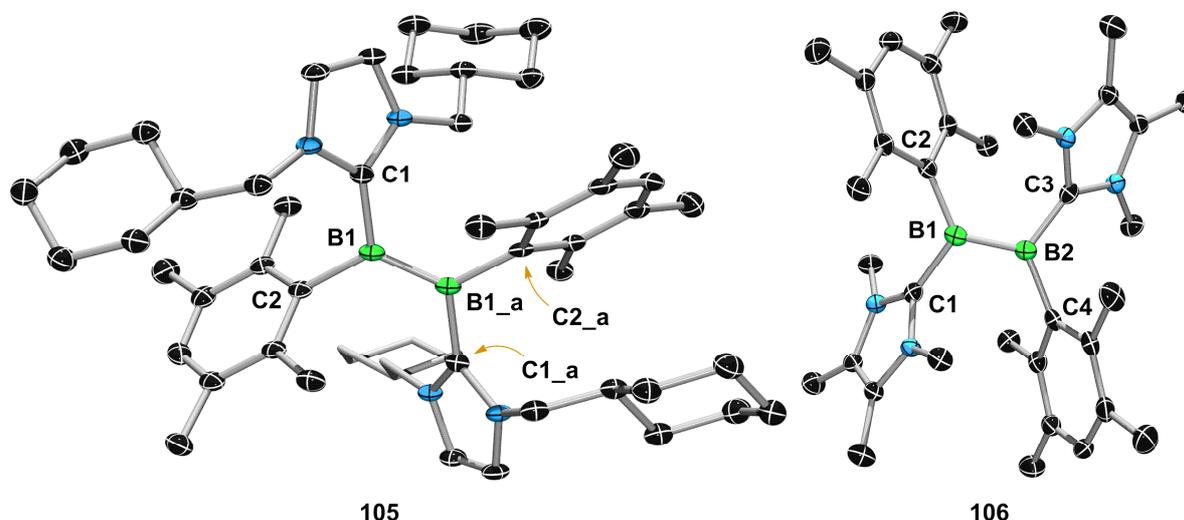


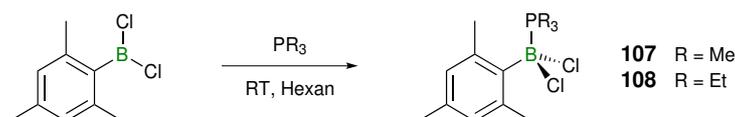
Abbildung 66. Molekülstrukturen von **105** und **106** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Positionen ($-x, y, 0.5-z$) sind mit $_a$ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **105**: B1–B1 $_a$ 1.603(3), B1–C1 1.603(3), B1–C2 1.611(2); C1–B1–B1 $_a$ 120.67(17), B1 $_a$ –B1–C2 125.86(17), C2–B1–C1 113.46(12). **106**: B1–B2 1.609(3), B1–C1 1.561(3), B1–C2 1.608(3), B2–C3 1.577(3), B2–C4 1.600(3); C1–B1–B2 117.01(19), B2–B1–C2 123.8(2), C1–B1–C2 119.1(2), C3–B2–B1 116.5(2), B1–B2–C4 125.2(2), C3–B2–C4 118.3(2).

Tabelle 10. Strukturelle Parameter der Diborene **94**, **95**, **105** und **106**.

| | NHC | R | $d(\text{B–B})$ [Å] | $d(\text{B–C}_{\text{NHC}})$ [Å] | $d(\text{B–C}_{\text{Aryl}})$ [Å] |
|------------|-------------------|-----|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 94 | IMe | Mes | 1.593(5) | 1.569(3) | 1.606(3) |
| 95 | IMe | Dur | 1.590(5) | 1.567(4) | 1.609(4) |
| 105 | IBip | Dur | 1.603(3) | 1.603(3) | 1.611(2) |
| 106 | IMe ^{Me} | Dur | 1.609(3) | 1.561(3), 1.577(3) | 1.608(3), 1.600(3) |

4 Reduktion von Phosphan-Boran Addukten

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bereits mehrfach die reduktive Kupplung von NHC-Boran Addukten zu Basen-stabilisierten Diborenen demonstriert werden. Anhand der Phosphan-Boran Addukte **107** und **108** wird im Folgenden untersucht, inwieweit dieses Konzept auf die verwandten Phosphan-Verbindungen übertragen werden kann. **107** und **108** werden als farblose Feststoffe mit Ausbeuten von 99% bzw. 83% durch Reaktion der Phosphane PMe_3 bzw. PEt_3 mit MesBCl_2 erhalten (Schema 39).



Schema 39. Synthese der Phosphan-Boran Addukte **107** und **108**.

Hierbei wurden PMe_3 bzw. PEt_3 als Phosphan-Liganden gewählt, um die räumliche Umgebung des Bor-Atoms in **107** und **108** möglichst der in **92** und **93** vorliegenden anzupassen, d. h. eine Kombination aus sterisch anspruchsvollem Aryl-Substituent und vergleichsweise kleiner Lewis-Base. Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Dublett-Signal (**107**: $^1J_{\text{B-P}} = 111 \text{ Hz}$; **108**: $^1J_{\text{B-P}} = 78 \text{ Hz}$) bei $\delta = 1.97$ (**107**) und $\delta = 2.68$ (**108**), welche die vierfach-Koordination der Bor-Zentren belegen. Während diese Kopplung auch dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **107** entnommen werden kann ($\delta = -12.5$), ist diese für **108** nicht aufgelöst und es wird lediglich ein breites Signal bei $\delta = -0.3$ detektiert.

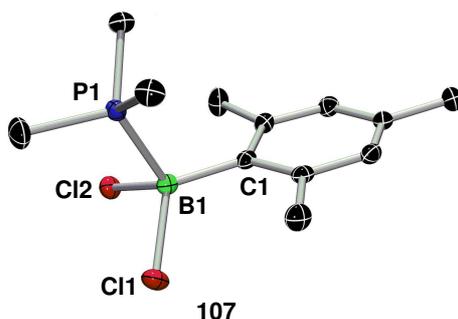
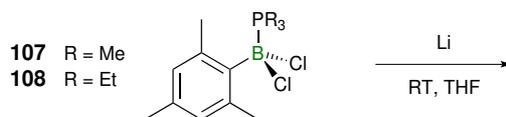


Abbildung 67. Molekülstruktur von **107** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–P1 1.9839(19), B1–C1 1.633(2), B1–C11 1.885(2), B1–C12 1.9019(19); C1–B1–C11 115.72(10), C1–B1–C12 117.61(11), C11–B1–C12 103.39(8), C1–B1–P1 110.90(10), C11–B1–P1 106.87(9), C12–B1–P1 100.82(8).

Im Festkörper zeigt **107** erwartungsgemäß ein verzerrt-tetraedrisch umgebenes Bor-Atom (100.82(8)–117.61(11)°) (Abbildung 67). Die B1–P1-Bindung (1.9839(19) Å) ist hierbei deutlich länger als die entsprechende Bindung zwischen Lewis-Säure und -Base in den NHC-Boran Addukten **92** (B1–C1 1.627(3) Å) und **93** (1.624(3) Å). Auch in **107** wird die bisher

beobachtete Alternanz der B–Cl-Bindungen (B1–Cl1 1.885(2) Å; B1–Cl2 1.9019(19) Å) ersichtlich.



Schema 40. Reduktion der Phosphan-Boran Addukte **107** und **108**.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen für NHC-Boran Addukte führen alle Versuche zur Reduktion von **107** bzw. **108** jedoch nicht zur Knüpfung einer B–B-Mehrfachbindung. Deren Umsetzungen mit Lithium in THF (Schema 40), bzw. unter Verwendung anderer Reduktionsmittel, führen selbst nach mehreren Stunden zu keinerlei Farbentwicklung. ^{11}B -NMR-Spektroskopie deutet vielmehr auf Zersetzung hin, was an dem allmählichen Verschwinden der Signale der Ausgangsverbindungen sowie der Entstehung einer Vielzahl neuer Resonanzen im negativen ppm-Bereich zu erkennen ist. Eine nähere Zuordnung oder Isolierung dieser Spezies gelingt jedoch nicht. Die detektierten ^{11}B -NMR-Signale zeigen teilweise Kopplungen mit Bor-gebundenen Wasserstoff-Atomen, weshalb von Wasserstoff-Abstraktion vom Reaktionsmedium oder einer *intramolekularen* C–H-Aktivierung auszugehen ist. Der NHC-Ligand scheint somit von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche reduktive Kupplung zu sein.

5 Synthese eines B=B-haltigen Polymers

Der Einbau anorganischer Elemente in Polymer-Ketten verspricht Zugang zu Materialien mit neuartigen Charakteristika u. a. in Bezug auf chemische Reaktivität, Halbleitereigenschaften und photophysikalisches Verhalten.^[295] Als bekannteste Beispiele seien Polysiloxane (*i*), Polyphosphazene (*ii*) und Polysilane (*iii*) genannt (Abbildung 68), wobei deren präparativer Zugang grundlegend von den klassischen Methoden organischer Polymere abweicht. So werden zum Beispiel Polysilane durch eine thermisch induzierte *Wurtz*-Kupplung von Dichlorsilanen mit Alkali-Metallen unter drastischen Reaktionsbedingungen erhalten. Dies führt jedoch teilweise auch zu einer multimodalen Verteilung der erhaltenen Kettenlängen.^[296]

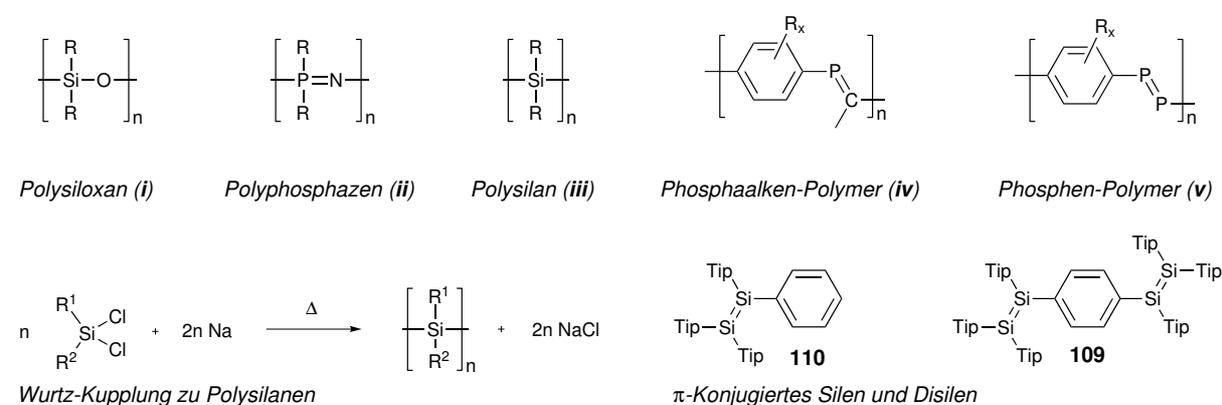
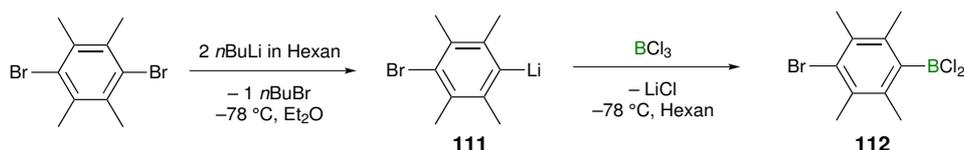


Abbildung 68. Beispiele anorganischer Polymere (*i-v*), die *Wurtz*-Kupplung zu Polysilanen sowie π -konjugierte anorganische Doppelbindungen.

Besonderes Interesse wecken Polymere mit Mehrfachbindungen in der Hauptkette, da sich der HOMO–LUMO-Abstand durch die π -Konjugation verringert, was mit außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften einhergehen kann. In diesem Zusammenhang wurden Phosphaalken- (*iv*)^[297-298] und Phosphen-basierte (*v*)^[299-300] Polymere synthetisiert, deren Konjugation durch UV/Vis-Spektroskopie belegt wurde. Auch in molekularen Modellverbindungen wurde die Konjugation von E–E-Mehrfachbindungen anhand spektroskopischer Daten belegt. So zeigt das Phenyl-verbrückte Disilen **109** ($\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$) eine deutlich rotverschobene Absorptionsbande im Vergleich zu **110** ($\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$).^[301] Bor-basierte Polymere mit B–B-Einfach- oder B–B-Mehrfachbindungen in der Hauptkette sind bisher nicht in der Literatur beschrieben. Das in dieser Arbeit genutzte Konzept der reduktiven Kupplung NHC-stabilsierter Borane wird im Folgenden an die Synthese polymerer Verbindungen angepasst.

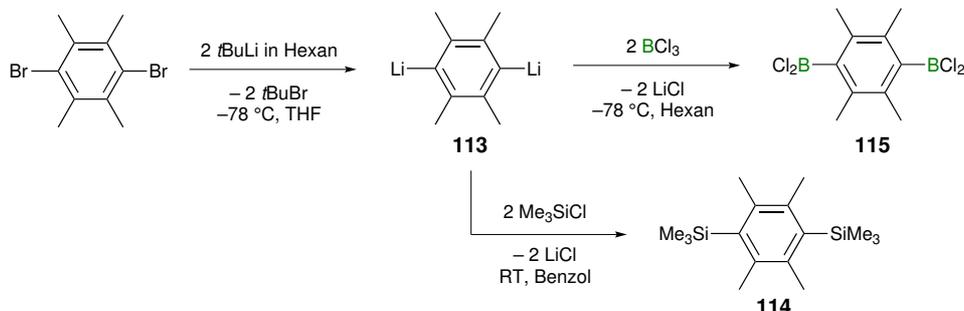
5.1 Synthese NHC-stabilsierter Bisborane

Die Umsetzung von 1,4-Dibromduran mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Et_2O führt lediglich zu einem Metall-Halogen-Austausch und der Isolierung von mono-lithiiertem **111** in Form eines farblosen, mäßig pyrophoren Feststoffes mit einer Ausbeute von 81% (Schema 41). Anschließende Umsetzung mit BCl_3 und Sublimation liefert das farblose Boran **112** mit einer Ausbeute von 74%. Die NMR-spektroskopischen Parameter sind im Einklang mit der vermuteten Zusammensetzung. So zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von **112** eine Resonanz bei $\delta = 60.8$ welche vergleichbar mit anderen Aryl-substituierten Halogenboranen ist. Das unsymmetrische Substitutionsmuster wird durch die Gegenwart zweier Signale für die chemisch nicht-äquivalenten Methyl-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum von **112** ($\delta = 1.92, 2.09$) belegt. Gleiches gilt für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten, wobei das Bor-gebundene Kohlenstoff-Atom nicht detektiert werden kann.



Schema 41. Synthese der mono-lithiierten Verbindung **111** und des Borans **112**.

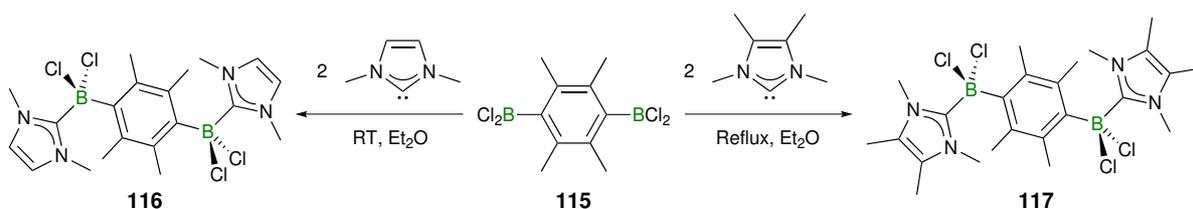
Zur Darstellung einer geeigneten Ausgangsverbindung für die Polymersynthese sind indes ein zweifach-metallierter Aromat und ein Bisboran notwendig. Hierzu wird 1,4-Dibromduran mit vier Äquivalenten $t\text{BuLi}$ in THF zur Reaktion gebracht (Schema 42). Dies führt mit einer Ausbeute von 90% zur Isolierung von **113** in Form eines pyrophoren Feststoffes, dessen Identität durch die Umsetzung mit einem Überschuss an Me_3SiCl unter quantitativer Bildung der zweifach silylierten Spezies **114** belegt wird. Aufgrund der hohen Symmetrie im Vergleich zu **112** zeigt **114** je eine Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum für die Silicium- ($\delta = 2.24$) bzw. Aromat-gebundenen Methylgruppen ($\delta = 0.41$).



Schema 42. Synthese von **113** sowie die Umsetzung mit Me_3SiCl zu **114** bzw. mit BCl_3 zum Bisboran **115**.

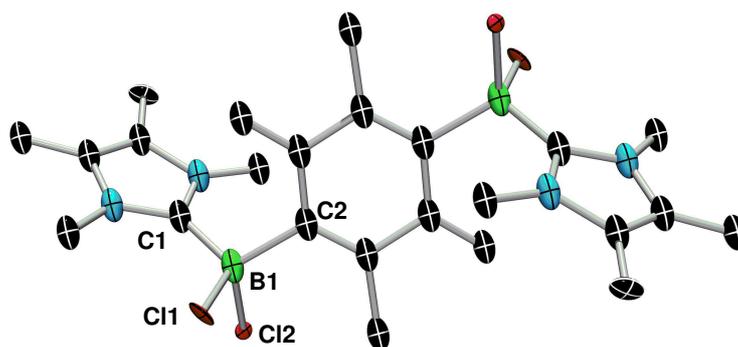
Umsetzung mit BCl_3 in Hexan liefert nach Umkristallisation **115** als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 80%. **115** bedingt eine einzelne ^{11}B -NMR-Resonanz, deren chemische Verschiebung $\delta = 60.2$ im erwarteten Bereich liegt und mit der von **112** identisch ist. Aufgrund der hohen Symmetrie wird im ^1H -NMR-Spektrum lediglich eine Resonanz ($\delta = 1.85$) für die Methyl-Gruppen beobachtet, genauso wie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Durch Umsetzung von **115** mit zwei Äquivalenten IME (Schema 43) wird ein farbloser, in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslicher Feststoff (50%) erhalten, welcher mit Hilfe von NMR-Spektroskopie in chlorierten Lösungsmitteln jedoch zweifelsfrei als **116** identifiziert wird. **116** weist eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 1.1$ auf, deren chemische Verschiebung charakteristisch für NHC-Boran Addukte ist (vgl. $\text{IME}\cdot\text{BCl}_2\text{Dur}$: $\delta = 1.4$). Die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- spektroskopischen Parameter von **116** lassen erneut auf einen symmetrischen Aufbau schließen.



Schema 43. Synthese der NHC-Boran Addukte **116** und **117**.

Ein deutlich besser lösliches Addukt **117** liefert die Verwendung des methylierten NHCs IME^{Me} . Dieses wird durch Umsetzung von **115** mit zwei Äquivalenten IME^{Me} in Ausbeuten von 96% als farbloser Feststoff erhalten. ^{11}B -NMR- ($\delta = 1.5$) sowie ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Parameter sind vergleichbar mit den für **116** erhaltenen Daten und belegen das symmetrische Substitutionsmuster von **117**. Die Molekülstruktur von **117** kann zudem im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 69), welche die verzerrt-tetraedrische Geometrie der Bor-Zentren ($99.49(9)$ – $115.39(10)^\circ$) und somit Adduktbildung belegt. Die anderen Strukturparameter sind denen im verwandten Addukt $\text{IME}^{\text{Me}}\cdot\text{BCl}_2\text{Dur}$ (**103**) sehr ähnlich, weshalb dieses als Modellverbindung für **117** angesehen werden kann, auch in Bezug auf das Reaktionsverhalten.

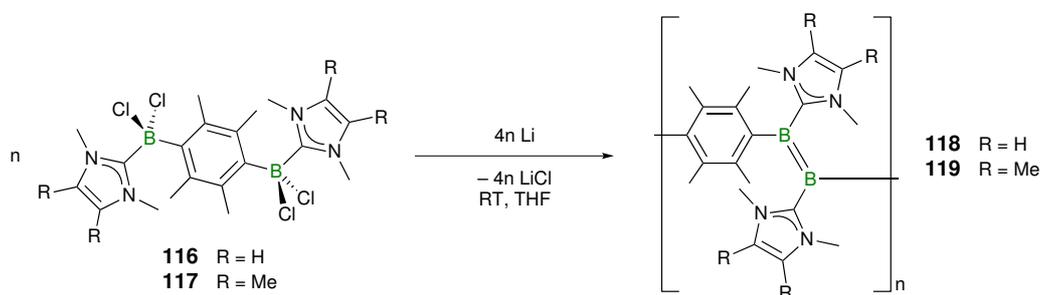


117

Abbildung 69. Molekülstruktur von **117** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül Dichlormethan, welches nicht dargestellt ist. Das Molekül ist durch die Symmetrieoperation $(-x+1, -y, -z)$ erzeugt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.633(2), B1–C2 1.619(2), B1–Cl1 1.8953(16), B1–Cl2 1.9176(16); C1–B1–Cl2 99.49(9), C2–B1–Cl2 115.39(10).

5.2 Polymersynthese und Analytik

Die Zugabe von Lithium zu farblosen Suspensionen von **116** oder **117** in THF führt erst nach mehreren Stunden zur Entwicklung der für Basen-stabilisierte Diborene typischen roten Farbe (Schema 44). Der langsame Reaktionsverlauf ist hierbei vermutlich auf die schlechte Löslichkeit der Ausgangsverbindungen zurückzuführen. Eine Beschleunigung ist durch Zugabe katalytischer Mengen an Naphthalin oder Di-*tert*-butylbiphenyl möglich, sodass mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie bereits nach 20 Stunden kein Ausgangsmaterial mehr detektiert werden kann. Ohne Zusatz eines katalytisch-aktiven Additivs ist selbst nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen noch Edukt vorhanden.



Schema 44. Synthese der Polymere **118** und **119**.

Obwohl die rote Farbe des Reaktionsgemisches auf die Bildung einer B–B-Spezies hinweist, können im Fall der Reduktion von **116** keine spektroskopischen Beweise für die Bildung des Polymers **118** erbracht werden. Der isolierte rote Feststoff kann hierbei aufgrund schlechtester

Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln nicht näher charakterisiert werden. Die Verwendung des NHCs IMe^{Me} führt wie bereits im Addukt **117** auch im Polymer **119** zu einer höheren Löslichkeit in THF.

So kann auch bereits im Verlauf der Reaktion mit Hilfe von ¹¹B-NMR-Spektroskopie ($\delta = 23.0$) die Entstehung von **119** beobachtet werden, wobei die chemische Verschiebung im Einklang mit der Gegenwart einer B–B-Doppelbindung ist. Der erhaltene Wert ist mit der Modellverbindung **106** ($\delta = 24.7$) sehr gut zu vergleichen. Auffällig ist zudem die große Halbwertbreite des ¹¹B-NMR-Signales von **119** (FWHM = 700 Hz), was ebenfalls einen polymeren Charakter nahelegt (vgl. **106**: FWHM = 300 Hz). Weiterhin werden mehrere schwächere ¹¹B-NMR-Resonanzen im Bereich $\delta = -5$ bis $\delta = -23$ detektiert, wie sie auch im Verlauf der Synthese des Diborens **106** beobachtet werden ($\delta = -6$ bis $\delta = -22$). Sowohl unerwünschte Nebenprodukte aber auch Endgruppen des Polymers (vierfach-kordinierte Bor-Spezies) würden zu solch Hochfeld-verschobenen Signalen führen, deren exakte Zuordnung jedoch nicht gelingt. Nach Aufarbeitung wird **119** als dunkelroter Feststoff erhalten, der im ¹H-NMR-Spektrum sehr breite Signale ohne erkennbares Aufspaltungsmuster zeigt, welche jedoch bei ähnlicher chemischer Verschiebung wie die der Modellverbindung **106** gefunden werden. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum liefert ebenfalls keine aussagekräftigen Resonanzen, weshalb eine Aussage über die Endgruppen oder Länge der Ketten nicht erfolgen kann. Die hohe Reaktivität des Polymers verhindert die Untersuchung durch GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) oder MALDI-TOF (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitanalysator), jedoch werden derzeit in der Arbeitsgruppe *Ian Manners* (UK, Bristol) Untersuchungen mittels DLS (Dynamische Lichtstreuung) unternommen, um eine Aussage über den dynamischen Radius in Lösung treffen zu können.

Eine Analyse des Polymers **119** mittels UV/Vis-Spektroskopie bestätigt allerdings die Gegenwart von B–B-Doppelbindungen (Abbildung 70). Das Absorptionsprofil von **119** ist denen der bekannten Diborene sehr ähnlich und zeigt die typischen, mit der B–B-Doppelbindung assoziierten Übergänge HOMO→LUMO, HOMO→LUMO+1 und HOMO–1→LUMO. Die Absorptionsmaxima von **119** unterscheiden sich nur wenig von denen der Modellverbindung **106** (Tabelle 11), weshalb eine π -Konjugation der Wiederholungseinheiten erneut ausgeschlossen werden kann. Die fehlende π -Konjugation zwischen B–B-Doppelbindung und Aryl-Substituent wurde bereits in der Modellverbindung

106 beobachtet und wurde durch die Verdrehung von aromatischem Ring und B–B- π -System veranschaulicht.

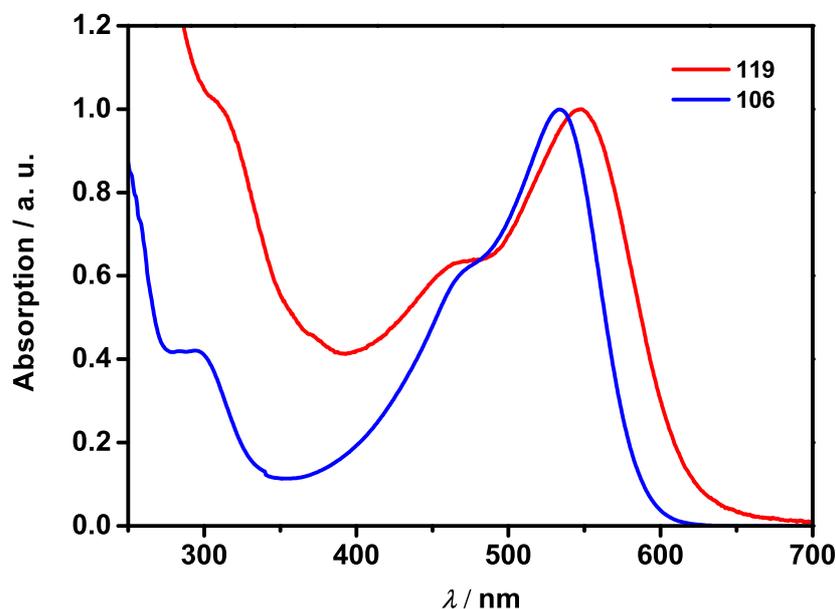


Abbildung 70. UV/Vis-Spektren des Polymers **119** und der Modellverbindung **106** (in THF).

Tabelle 11. Experimentell bestimmte Absorptionsmaxima von **119** und **106** (in THF).

| | $\lambda_{(\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO})}$ [nm] | $\lambda_{(\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1)}$ [nm] | $\lambda_{(\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO})}$ [nm] |
|------------|--|--|--|
| 119 | 548 | 468 | 312 |
| 106 | 534 | 472 | 294 |

Zusätzlich wurden quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311G*) an Fragmenten des B–B-Polymers durchgeführt. Die niederenergetischste Anregung wird im Fragment mit zwei Wiederholungseinheiten (Abbildung 71, links) erwartungsgemäß erneut dem HOMO→LUMO-Übergang zugeordnet. Das HOMO veranschaulicht zwei voneinander getrennte B–B- π -Bindungen, wohingegen das LUMO wiederum vornehmlich am NHC-Ligand lokalisiert ist. Die berechnete Wellenlänge $\lambda_{\text{ber}} = 524$ nm der Anregung weicht nur wenig vom experimentell bestimmten Wert für **119** ($\lambda_{\text{exp}} = 548$ nm) ab. Für das Fragment mit drei Wiederholungseinheiten (Abbildung 71, rechts) stimmt die berechnete Absorptionswellenlänge ($\lambda_{\text{ber}} = 559$ nm) noch besser mit der für **119** experimentell erhaltenen ($\lambda_{\text{exp}} = 548$ nm) überein. Das HOMO zeigt in Übereinstimmung mit den bisher erhaltenen Daten, drei separierte B–B- π -Bindungen. In diesem Fall wird der niederenergetischsten Absorption eine Mischung aus den Übergängen HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+2 zugrunde gelegt. Das LUMO befindet sich an den NHC-Liganden der beiden äußeren B–B-

Bindungen, wohingegen das LUMO+2 entlang der B–C_{NHC}-Achsen der mittigen B–B-Einheit lokalisiert ist.

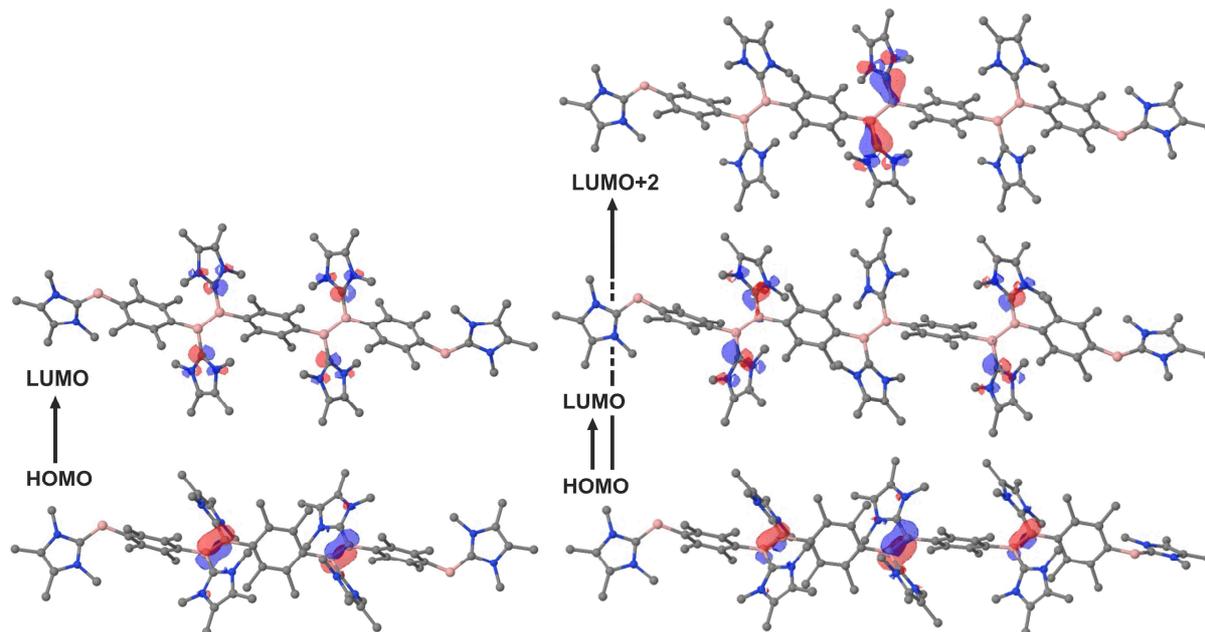


Abbildung 71. Darstellung der an den niederenergetischsten Anregungen beteiligten Orbitale in Fragmenten des B–B-Polymers.

6. Reaktivität Basen-stablierter Diborene

Der bisher begrenzte Zugang zu Basen-stabilisierten Diborenen verhinderte weiterführende Reaktivitätsstudien, weshalb keine Informationen über deren Folgechemie verfügbar sind. Im Folgenden werden anhand des Diborens **95** erste Ergebnisse zu deren Reaktivität beschrieben.

6.1 Allgemeine Reaktivität

Das Diboren **95** ist thermisch äußerst stabil und zeigt auch in Toluol-Lösung bei 150 °C keine Anzeichen von Zersetzung. Mit Lewis-Basen (PR_3 , 4-Picolin, NHC, CO) geht **95** keine Reaktionen ein (Abbildung 72). Die Umsetzung mit Wasserstoff, Hydroborierungsreagenzien oder Dienen führt ebenfalls zu keiner Reaktion. Erst durch Zugabe von protischen Reagenzien, Halogenboranen, Bromierungsreagenzien oder HCl zu Lösungen von **95** können spontane Reaktionen herbeigeführt werden, wobei diese jedoch nicht selektiv sind und lediglich zur Zersetzung in nicht weiter charakterisierte Abbauprodukte führen. Auch eine 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Me_3SiN_3 bleibt bei Raumtemperatur erfolglos und ist bei erhöhter Temperatur mit der Zersetzung von **95** verbunden.

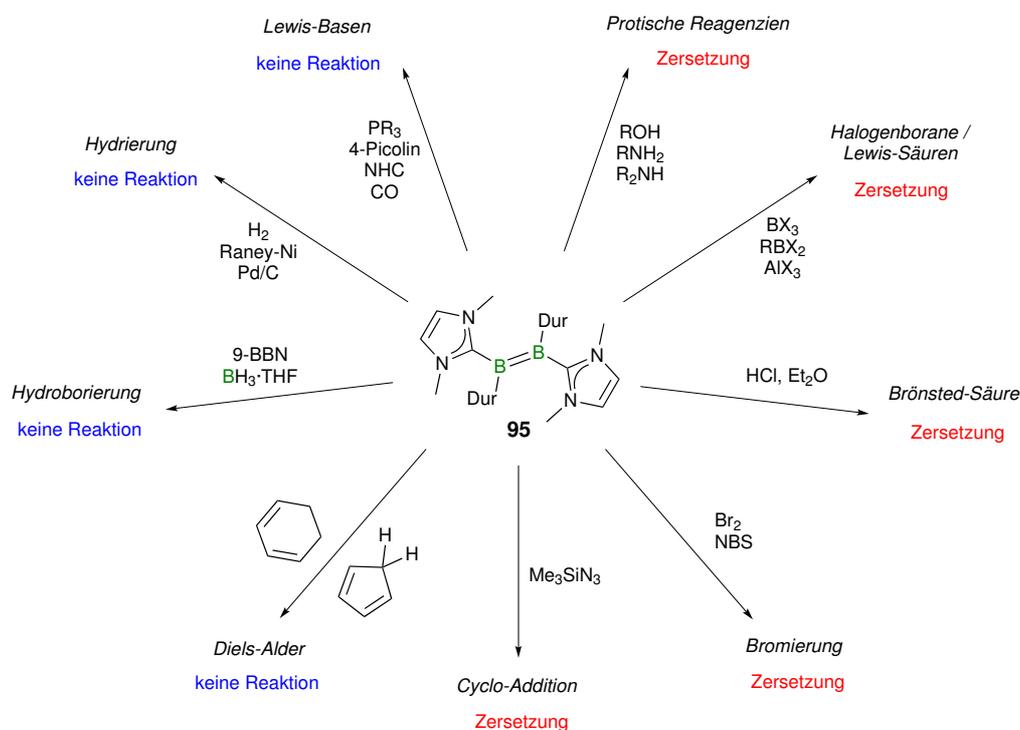
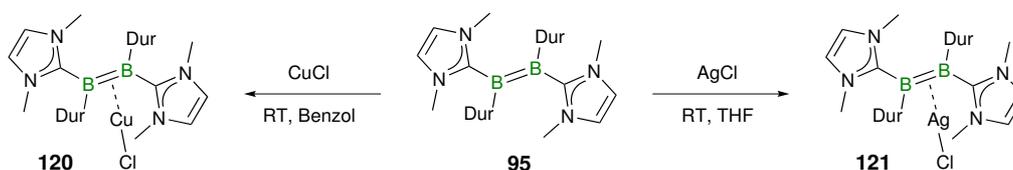


Abbildung 72. Reaktivität von **95**.

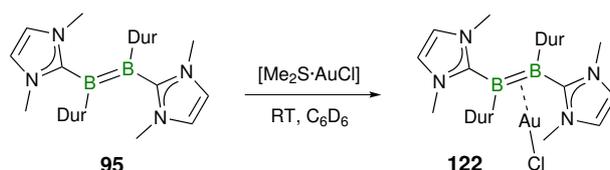
6.2 Diborene als Liganden an Übergangsmetallen

Zur Abschätzung des Koordinationsverhaltens der B–B-Doppelbindung wird die Reaktivität gegenüber Münzmetallchloriden untersucht. Die Umsetzung von **95** mit CuCl bzw. AgCl resultiert in der Bildung der η^2 -Komplexe **120** und **121** (Schema 45), welche im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett-Signal bei gleichen chemischen Verschiebungen (**120**: $\delta = 18.3$; **121**: $\delta = 18.1$) zeigen. Im Vergleich zu **95** ($\delta = 24.7$) sind diese somit geringfügig zu höherem Feld verschoben. ^{11}B -NMR-Spektroskopie zufolge verlaufen die Reaktionen hochselektiv und quantitativ, jedoch wird trotzdem die Bildung eines schwarzen, unlöslichen Niederschlages beobachtet. Auch bei Verwendung von besser löslichem $[\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{CuCl}]$ oder $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{CuCl}]$ ist die Synthese von **120** in gleichem Maße mit der Entstehung eines schwarzen Feststoffes behaftet. Für die Koordination eines zweiten Moleküls **95** an die Übergangsmetall-Zentren werden keine Anzeichen gefunden, auch bei Einsatz eines Überschusses an **95**. Offensichtlich verhindert der sterische Anspruch des Liganden die Koordination einer weiteren B–B-Einheit. Im Unterschied dazu sind neutrale und kationische Komplexe mit mehreren Olefin-Liganden bekannt, besonders im Fall kleiner oder chelatisierender Alkene.



Schema 45. Synthese der Münzmetall-Komplexe **120** und **121**.

Nach mehrmaliger Kristallisation werden **120** (32%) und **121** (28%) in Form analysenreiner gelber Feststoffe isoliert. Während **120** stabil ist, wird für **121** bei Raumtemperatur und/oder Lichteinstrahlung innerhalb von Stunden Zersetzung zu elementarem Silber beobachtet. Noch geringere Stabilität weist der analoge Gold-Komplex **122** auf, der durch Umsetzung von **95** mit $[\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{AuCl}]$ erhalten wird (Schema 46). **122** kann lediglich durch eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 13.8$ als einziges Bor-haltiges Produkt nachgewiesen werden. Eine anschließende Isolierung gelingt wegen rascher Zersetzung nicht. Möglicherweise liefert eine Oxidation der B–B-Einheit in Folge des hohen Redoxpotentials des Gold-(I)-Zentralmetalls ($E^0 = +1.69\text{ V}$) die Erklärung für die geringe Stabilität von **122**.



Schema 46. Synthese des Gold-Komplexes **122**.

Die Molekülstrukturen von **120** und **121** im Festkörper belegen eine Olefin-artige η^2 -Koordination der Diborene an die Übergangsmetall-Zentren, unter Bildung T-förmiger Komplexe. Überraschenderweise wird die Geometrie der Diboren-Liganden hierdurch kaum beeinflusst, sodass die trigonal-planare Umgebung der Bor-Atome erhalten bleibt (**120**: $\sum_{B1} = 358.7^\circ$, $\sum_{B2} = 359.2^\circ$; **121**: $\sum_{B1} = 358.2^\circ$, $\sum_{B2} = 358.7^\circ$). Die Metall–Chlor-Fragmente (Cu1–Cl1 2.1731(10) Å; Ag1–Cl1 2.4104(10) Å) stehen annähernd orthogonal zur B–B-Bindung, die in beiden Komplexen (**120**: 1.633(4) Å; **121**: 1.645(6) Å) geringfügig länger ist als im freien Diboren (**95**: 1.590(5) Å). Gleiches gilt für die B–C-Bindungen zum Carben-Kohlenstoff (**120**: B1–C1 1.593(4) Å, B2–C3 1.592(4) Å; **121**: B1–C1 1.594(6) Å, B2–C3 1.588(6) Å; **95**: B–C_{NHC} 1.567(4) Å) bzw. zum Aryl-Ring (**120**: B1–C2 1.621(4) Å, B2–C4 1.627(4) Å; **121**: B1–C2 1.629(6) Å, B2–C4 1.614(6) Å; **95**: B–C_{Aryl} 1.609(4) Å). Die Aufweitung der B–B-Bindungen ist stärker ausgeprägt als die Verlängerung der B–C-Abstände, wobei beide Effekte weitestgehend unabhängig von der Art des Zentral-Metalls sind (Tabelle 12). Erwartungsgemäß sind die B–Cu-Abstände (B1–Cu1 2.146(3) Å; B2–Cu1 2.148(3) Å) in **120** größer als in bekannten Kupfer-Boryl-Komplexen (1.980(2)–2.002(3) Å).^[302-303] Ebenso sind die B–Ag-Abstände in **121** (B1–Ag1 2.318(4) Å; B2–Ag1 2.366(4) Å) größer als in den von *Yamashita* synthetisierten Silberboryl-Komplexen (2.118(2) und 2.122(4) Å).^[303]

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen in **95**, **120** und **121** ([Å]).

| | B–B | B–C_{NHC} | B–C_{Aryl} |
|------------|------------|--------------------------|---------------------------|
| 95 | 1.590(5) | 1.567(4) | 1.609(4) |
| 120 | 1.633(4) | 1.593(4), 1.592(4) | 1.621(4), 1.627(4) |
| 121 | 1.645(6) | 1.594(6), 1.588(6) | 1.629(6), 1.614(6) |

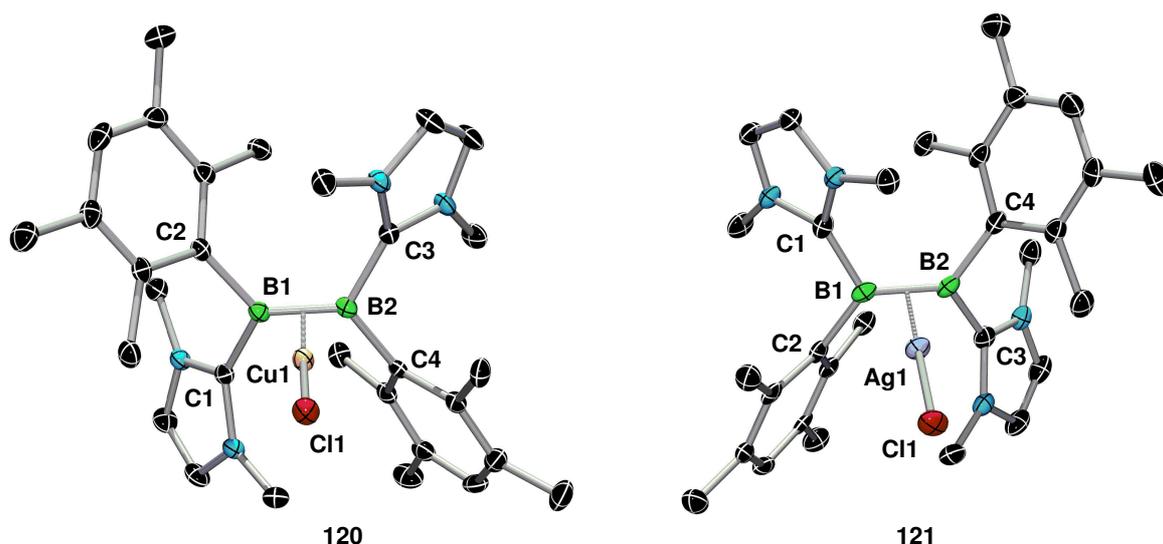


Abbildung 73. Molekülstrukturen von **120** und **121** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoff-Atome nicht dargestellt. Die asymmetrische Einheit enthält **120** als Enantiomerenpaar, wobei sich Bindungslängen und -winkel der Moleküle kaum unterscheiden. Die asymmetrische Einheit von **121** enthält zwei Moleküle Dichlormethan, die nicht abgebildet sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **120**: B1–B2 1.633(4), B1–C1 1.593(4), B1–C2 1.621(4), B2–C3 1.592(4), B2–C4 1.627(4), B1–Cu1 2.146(3), B2–Cu1 2.148(3), Cu1–Cl1 2.1731(10); B1–Cu1–Cl1 158.39(9), Cl1–Cu1–B2 156.16(9), B1–Cu1–B2 44.70(12). **121**: B1–B2 1.645(6), B1–C1 1.594(6), B1–C2 1.629(6), B2–C3 1.588(6), B2–C4 1.614(6), B1–Ag1 2.318(4), B2–Ag1 2.366(4), Ag1–Cl1 2.4104(10); B1–Ag1–Cl1 159.69(12), Cl1–Ag1–B2 159.03(11), B1–Ag1–B2 41.10(15).

Die Bindungssituation in den Diboren-Komplexen lässt sich mit Hilfe des *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modells beschreiben. [304-305] Dieses vereint die synergistischen Effekte von Ligand→Metall- σ -Hinbindung und Metall→Ligand- π -Rückbindung und wird typischerweise zur Beschreibung der isoelektronischen Olefin-Komplexe herangezogen (Abbildung 74). Beide Wechselwirkungen führen zu einer Aufweitung der C–C-Bindung, wobei in Abhängigkeit der Größe der beiden Beiträge T-förmige (vornehmlich σ -Hinbindung) oder Metallacyclopropan-artige (zusätzlich starke π -Rückbindung) Komplexe erhalten werden. Letztere zeigen zudem eine deutliche Pyramidalisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) der Kohlenstoff-Atome.

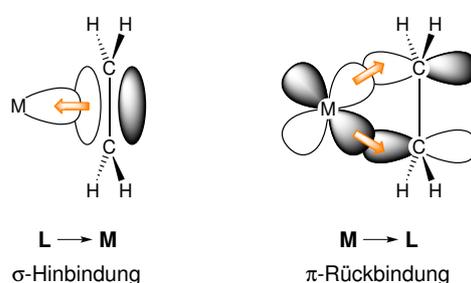


Abbildung 74. *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell zur Beschreibung der Bindungssituation in Olefin-Komplexen.

Durch Analyse der Elektronenaffinitäten (EA; $nd^{10} \rightarrow nd^{10}(n+1)s^1$) und Promotionsenergien (PE; $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p^1$) der d^{10} -Münzmetallionen können diese Beiträge abgeschätzt werden.

Die EA (Cu: 7.72; Ag: 7.59; Au: 9.22 eV) korreliert mit der σ -Akzeptor-Fähigkeit, während die PE (Cu: 8.25; Ag: 9.94; Au: 7.83 eV) mit der π -Donor-Fähigkeit der Metallionen invers korreliert.^[306] Demnach kann für die Ethylen-Komplexe der Münzmetallionen eine Stabilitätsreihe Ag < Cu < Au formuliert werden, welche zudem durch weitere experimentelle und theoretische Befunde untermauert wird.^[256, 307-314] Neben diesem kovalenten Term müssen weiterhin elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden, welche etwa 60% zu den bindenden Wechselwirkungen beitragen.^[315] Auch eine Aufteilung des kovalenten Anteils in σ - und π -Anteile wurde vorgenommen, welche hauptsächlich die σ -Hinbindung als dominierenden Faktor in den Vordergrund stellt. Vor allem für entsprechende Silber-Komplexe wurde die π -Rückbindung zumal als vernachlässigbar klein beschrieben.^[315-317]

Das für Olefin-Komplexe beschriebene Bindungsmodell lässt sich auch auf die Diboren-Komplexe **120** und **121** übertragen. Eine σ -Hinbindung des bindenden π -Orbitals (HOMO) des Diborens zum Metall führt zur Verringerung der Elektronendichte und somit zur Aufweitung der B–B-Bindung (**120**: +4.3 pm; **121**: +5.5 pm). Die Besetzung antibindender Orbitale des Diborens (LUMO, LUMO+1) in Folge einer π -Rückbindung führt zur Aufweitung der B–C_{NHC}- und B–C_{Aryl}-Abstände, wobei dieser Effekt deutlich schwächer ausgeprägt ist (Δ B–C_{NHC} 2.5–2.6 pm (**120**), 2.1–2.7 pm (**121**); Δ B–C_{Aryl} 1.2–1.8 pm (**120**), 0.5–2.0 pm (**121**)). Zusammen mit der planaren Geometrie der Bor-Zentren deuten diese Befunde eine wenig ausgeprägte, wenn überhaupt nennenswert vorhandene π -Rückbindung an. Zur vollständigen Beschreibung der Bindungsverhältnisse müssen zudem auch attraktive elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Eine nähere Analyse der vorliegenden Bindungssituation in den Diboren-Komplexen **120** und **121** erfolgt durch UV/Vis-Spektroskopie sowie TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/LanL2DZ). Das UV/Vis-Spektrum des Kupfer-Komplexes **120** in Toluol (Abbildung 75, links) zeigt zwei Absorptionsbanden ($\lambda_{\text{max}} = 417, 332$ nm; Tabelle 13) welchen mittels TD-DFT-Rechnungen die elektronischen Übergänge HOMO→LUMO und HOMO→LUMO+1 zugeordnet werden können. Die Simulation der Spektren erfolgt hierbei durch Kombination der errechneten Oszillatorstärken mit Gauß-Funktionen, wobei die experimentell bestimmten und die simulierten Spektren eine gute Übereinstimmung aufweisen.

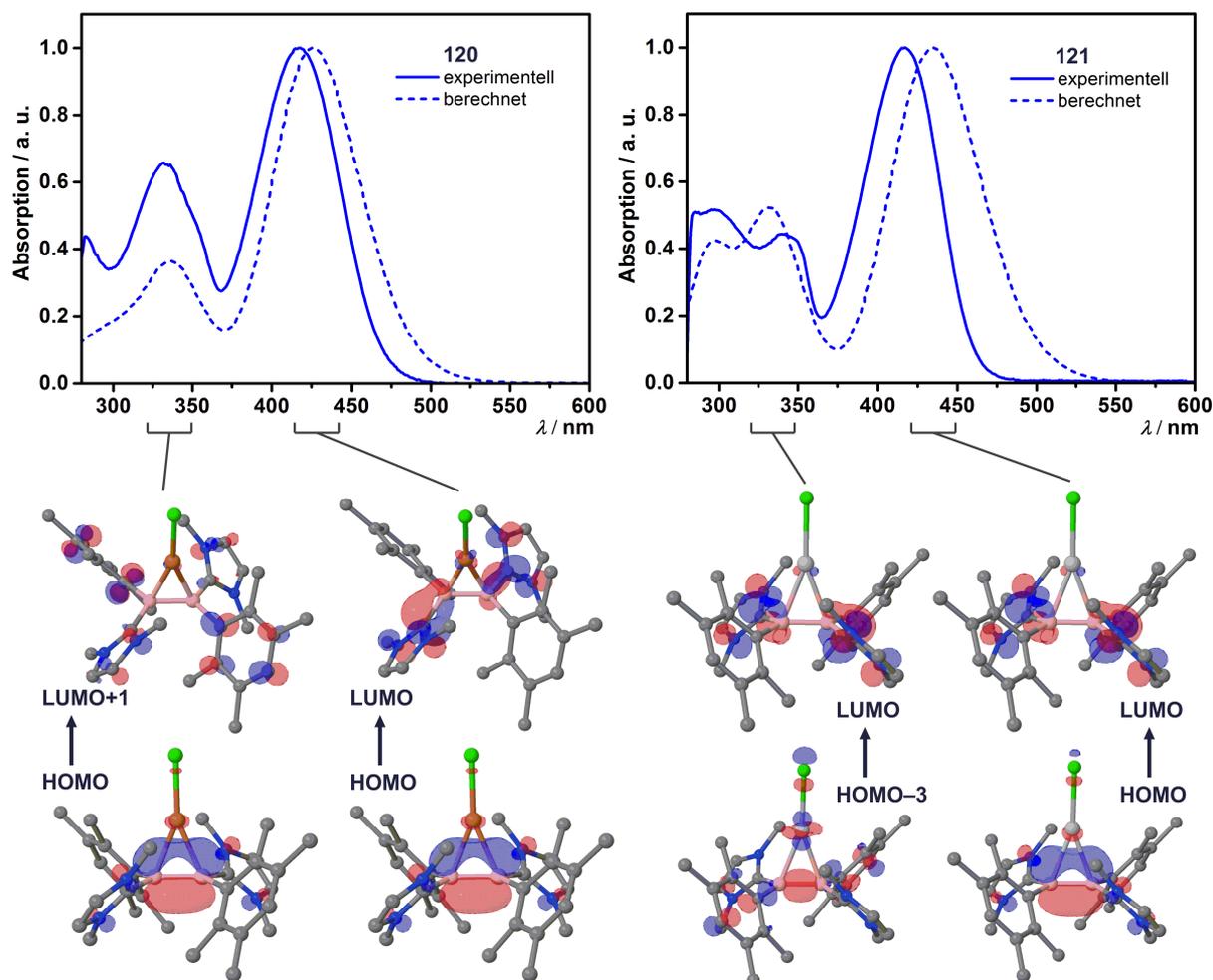


Abbildung 75. Experimentelle (in Toluol) und berechnete UV/Vis-Spektren von **120** (links) und **121** (rechts).

Tabelle 13. Experimentell bestimmte und berechnete UV/Vis-spektroskopische Parameter von **120** und **121**.

| | λ_{\max} [nm] | λ_{ber} [nm] | Übergang |
|------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------|
| 120 | 417 | 425 | HOMO→LUMO |
| | 332 | 332 | HOMO→LUMO+1 |
| 121 | 417 | 435 | HOMO→LUMO |
| | 342 | 332 | HOMO-3→LUMO |
| | 297 | 297 | -(^a) |

(^a) kein Übergang zugeordnet.

Das HOMO von **120** besitzt einen hohen B–B- π -Charakter und veranschaulicht die σ -Hinbindung zum Kupfer-Zentrum. Im Gegensatz dazu ist das LUMO hauptsächlich entlang der B–C_{NHC}-Achse sowie an den Stickstoff-Atomen lokalisiert. Auch das LUMO+1 ist eher an den Substituenten (Aryl-, NHC-) vorzufinden. Im UV/Vis-Spektrum des Silber-Komplexes **121** sind drei Absorptionsbanden ($\lambda_{\max} = 417, 342, 297$ nm) zu erkennen. Die niederenergetischste Anregung ist hierbei erneut dem HOMO→LUMO-Übergang zuzuordnen, wobei sich auch die Gestalt der beteiligten Grenzorbitale in **120** und **121** ähnelt.

Die Absorption bei $\lambda_{\max} = 342$ nm kann auf den HOMO-3→LUMO-Übergang zurückgeführt werden, wobei das HOMO-3 überraschenderweise die σ -Komponente der B-B-Bindung beinhaltet. Im Gegensatz dazu findet in **120** lediglich Anregung aus der π -Komponente der B-B-Bindung statt.

Im Gegensatz zu **95** zeigen die Münzmetall-Komplexe **120** und **121** bereits an Tageslicht eine ausgeprägte Lumineszenz. **95**, **120** und **121** wurden daraufhin mittels Emissionsspektroskopie näher untersucht. Im Emissionsspektrum des Diborens **95** (Abbildung 76, oben) in Toluol kann ebenfalls eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{\text{em}} = 657$ nm beobachtet werden. Aufgrund der geringen Intensität sowie der intensiven Farbe von **95** ist eine Bestimmung der Quantenausbeute ϕ_{fluor} und Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_{fluor} nicht möglich. In Folge der Koordination des Diborens an ein Kupfer-Zentrum zeigt das Emissionsspektrum von **120** in Toluol eine im Vergleich zu **95** hypsochrom verschobene Bande bei $\lambda_{\text{em}} = 578$ nm. Hierfür wurde eine Quantenausbeute $\phi_{\text{fluor}} = 0.18$ und eine Lebensdauer $\tau_{\text{fluor}} = 2.47$ ns bestimmt, welche im typischen Bereich für Fluoreszenzprozesse (1–100 ns) liegt. Die Durchführung der spektroskopischen Studien im polareren Lösungsmittel THF führt zu keiner Veränderung der Lage der Absorptions- und Emissionsbanden von **120** (Tabelle 14), wohingegen sich Quantenausbeute ($\phi_{\text{fluor}} = 0.11$) und Lebensdauer ($\tau_{\text{fluor}} = 1.11$ ns) verringern. Für den Silber-Komplex **121** wird in Toluol eine Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 519$ nm beobachtet, welche im Vergleich zu **120** erneut hypsochrom verschoben ist. Für die Quantenausbeute ($\phi_{\text{fluor}} = 0.77$) als auch für die Lebensdauer ($\tau_{\text{fluor}} = 6.18$ ns) können für **121** im Gegensatz zu **120** deutlich höhere Werte bestimmt werden. Erneut führt ein polareres Medium (THF) zu keiner Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Die Quantenausbeute und Lebensdauer hingegen variieren. Bemerkenswerterweise erhöhen sich beide Werte von **121** ($\phi_{\text{fluor}} = 0.95$; $\tau_{\text{fluor}} = 6.96$ ns) in Folge des polareren Lösungsmittels THF, während für **120** ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet wird.

Tabelle 14. Emissions- und Absorptionseigenschaften von **95**, **120** und **121**.

| Verbindung | Solvens | λ_{abs} [nm] | λ_{em} [nm] | ϕ_{fluor} | Stokes-Shift [cm^{-1}] | τ_{fluor} [ns] |
|------------|---------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 95 | Toluol | 541 | 657 | – ^(a) | 3300 | – ^(a) |
| 120 | Toluol | 417 | 578 | 0.18 | 6700 | 2.47 |
| 120 | THF | 413 | 578 | 0.11 | 6900 | 1.11 |
| 121 | Toluol | 417 | 519 | 0.77 | 4700 | 6.18 |
| 121 | THF | 414 | 519 | 0.95 | 4900 | 6.96 |

(a) nicht bestimmt.

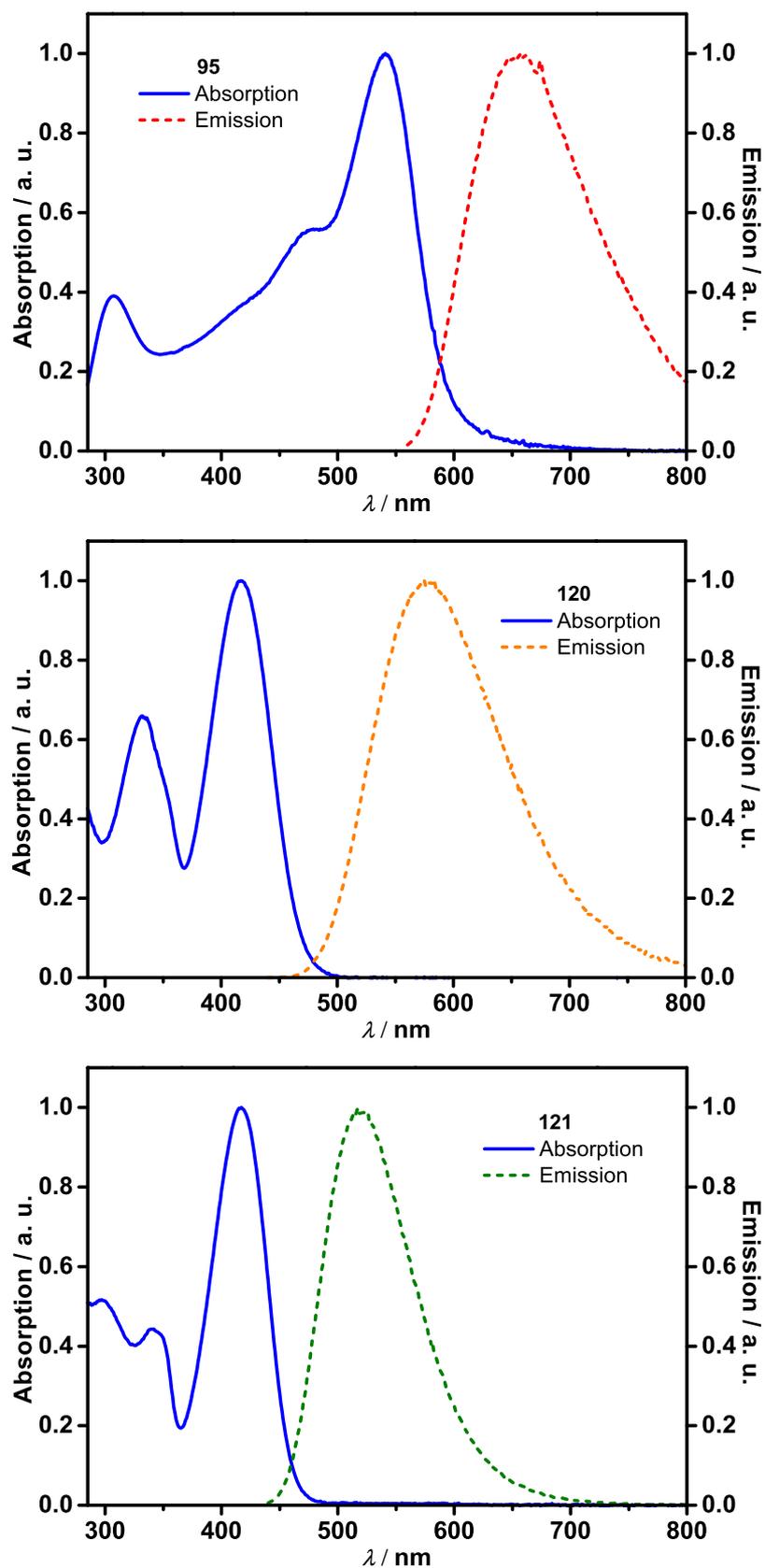


Abbildung 76. Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren von **95**, **120** und **121** in Toluol.

Für **120** ($6700\text{--}6900\text{ cm}^{-1}$) ergeben sich größere Stokes-Shifts als für **121** ($4700\text{--}4900\text{ cm}^{-1}$) und **95** (3300 cm^{-1}). Die 0–0-Übergänge (energetischer Abstand der Nullpunktschwingungsniveaus zwischen elektronischem Grundzustand und angeregtem Zustand) werden bei schrittweise höherer Energie (**95**: 590 nm; **120**: 480 nm; **121**: 460 nm) gefunden.

Die Interpretation der erhaltenen Lumineszenzparameter ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, unter anderem aufgrund des Fehlens jeglicher Art geeigneter Vergleichsverbindungen. Quantenchemische Rechnungen zur näheren Bestimmung der Natur der angeregten Zustände sind Bestandteil aktueller Arbeiten des Arbeitskreises.

IV Zusammenfassung

Durch die Umsetzung von NHCs mit Boranen oder Basenaddukten von Boranen wurde eine Reihe NHC-stabilsierter Borane mit guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert und charakterisiert (Tabelle 15). Die vierfach-koordinierten Spezies zeigten erwartungsgemäß zu hohem Feld verschobene ^{11}B -NMR-Signale. Die Untersuchung der Festkörperstruktur ausgewählter Addukte offenbarte hierbei B–C_{NHC}-Bindungen von 1.600(4)–1.6752(17) Å, welche im typischen Bereich von B–C-Einfachbindungen liegen.

Tabelle 15. Synthetisierte NHC-stabilisierte Borane.

| | Addukt | $\delta^{11}\text{B}$ | | Addukt | $\delta^{11}\text{B}$ |
|-----------|------------------------------|-----------------------|------------|---|-----------------------|
| 30 | IMe·BH ₃ | –37.2 | 79 | <i>It</i> Bu·BCl ₃ | 3.0 |
| 31 | IMe·BH ₂ Cl | –19.5 | 92 | IMe·BCl ₂ Mes | 1.3 |
| 32 | IMe·BHCl ₂ | –7.4 | 93 | IMe·BCl ₂ Dur | 1.4 |
| 33 | IMe·BCl ₃ | 2.5 | 96 | IMe·BCl ₂ Ph | 1.8 |
| 53 | IMe·BH ₂ Br | –34.0 | 98 | IBip·BEt ₃ | –12.8 |
| 54 | IMes·BH ₂ Cl | –19.1 | 100 | IBip·BEt ₂ Br | –23.1 |
| 65 | IMe·BBr ₂ Ph | –4.9 | 101 | IBip·BCl ₂ Dur | 1.7 |
| 66 | IMes·BBr ₂ Ph | –3.9 | 102 | IBip·BCl ₂ Ph | 1.0 |
| 75 | IMe·BF ₃ | –0.3 | 103 | IMe ^{Me} ·BCl ₂ Dur | 1.9 |
| 76 | IMe·BBr ₃ | –16.0 | 116 | (IMe·BCl ₂) ₂ Dur | 1.1 |
| 77 | IMe·BI ₃ | –74.7 | 117 | (IMe ^{Me} ·BCl ₂) ₂ Dur | 1.5 |
| 78 | <i>It</i> Bu·BF ₃ | –0.2 | | | |

In Abhängigkeit vom jeweils vorliegenden Substitutionsmuster am Bor-Atom zeigten die Addukte verschiedene Reaktivitäten. So lieferte die Photolyse von NHC·BH₃ mit Carbonyl-Komplexen die σ -Boran-Komplexe **34**–**39** (Abbildung 77). Mit Ausnahme des Molybdän-Komplexes **36**, welcher sich bei Raumtemperatur rasch zersetzte, konnten alle Spezies als Feststoffe isoliert und charakterisiert werden.

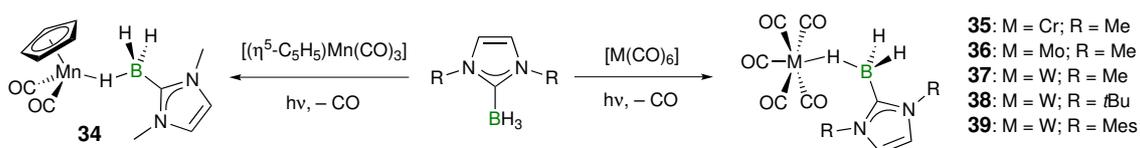


Abbildung 77. Synthese der σ -Boran-Komplexe **34**–**39**.

In diesen Systemen führt die end-on Koordination der B–H-Bindung der NHC·BH₃-Fragmente an die Metall-Zentren zur Ausbildung von B–H–M drei-Zentren zwei-Elektronen Bindungen, wobei die π -Rückbindung vom Metall in ein antibindendes σ^* -Orbital der B–H-Bindung vernachlässigbar klein ist. Eine oxidative Addition der B–H-Bindung unter Bildung Basen-stabilsierter Boryl-Komplexe konnte nicht beobachtet werden.

Solche Struktur motive konnten hingegen durch die Umsetzung mit den analogen Methyl-substituierten Komplexen erhalten werden. Während die Photolyse von NHC·BH₃ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ unter Eliminierung von Methan sowohl in der Bildung von σ -Boran-, als auch Boryl-Komplexen resultierte (**47–50**, Abbildung 78), konnten bei der Bestrahlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ (R = H, Me) lediglich die Basen-stabilisierten Boryl-Komplexe **51** und **52** beobachtet werden. Der Mechanismus für die Bildung der Boryl-Komplexe verläuft vermutlich über die end-on Koordination der B–H-Bindungen an das Übergangsmetall-Zentrum und nachfolgende σ -Bindungsmetathese. Eine selektive Darstellung von **52** gelang ebenfalls durch Salzeliminierung ausgehend von **31**, wodurch die Ausbeuten erheblich gesteigert werden konnten.

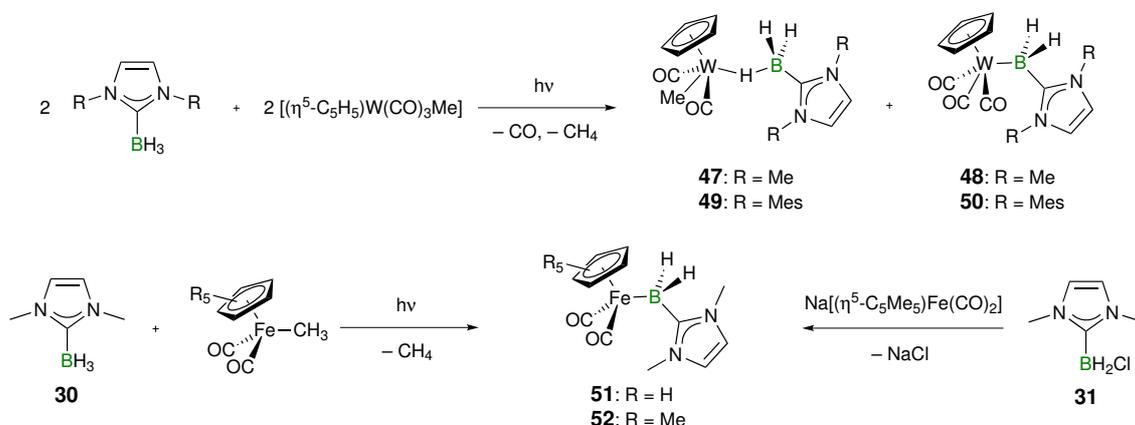


Abbildung 78. Synthese NHC-stabilsierter Boryl-Komplexe.

An Basen-stabilisierten Dihalogenboranen wurden Versuche zur Generierung von Borylen-Spezies unternommen. So resultierte die Reduktion von **32** mit $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ selektiv in der Bildung von **55** und **56**, welche durch eine *syn*-selektive [2+1]-Cycloaddition von $\text{IME}\cdot\text{BH}$ mit Naphthalin gebildet werden (Abbildung 79). Der vorgeschlagene Mechanismus wurde durch DFT-Rechnungen unterstützt, wobei ein endgültiger Beweis noch aussteht. Weitere Abfangreaktionen mit anderen Substraten zum Nachweis eines Borylen-Intermediates blieben erfolglos. Ebenfalls konnte das Borylen-Fragment in **55** bzw. **56** nicht freigesetzt bzw. übertragen werden.

Ein analoges Basen-stabilisiertes Boriran **57** konnte durch Umsetzung von **32** mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ erhalten werden. Wie in **55** und **56** liegt auch in **57** das Bor-Atom in einer stark verzerrt-tetraedrischen Geometrie vor, wobei sich Bindungslängen und –winkel innerhalb der BCC-Dreiringe ähneln. Im Fall von **57** konnte die Beteiligung einer intermediären Borylen-Spezies nicht bestätigt werden. Vielmehr verläuft die Bildung von **57** über sukzessive *inter-* und *intramolekulare* nukleophile Substitutionen. Die Umsetzung von **57** mit der starken Lewis-Säure Pentaphenylborol lieferte zudem erste Hinweise auf die Abstraktion des NHCs von **57** und Bildung eines freien Borirans.

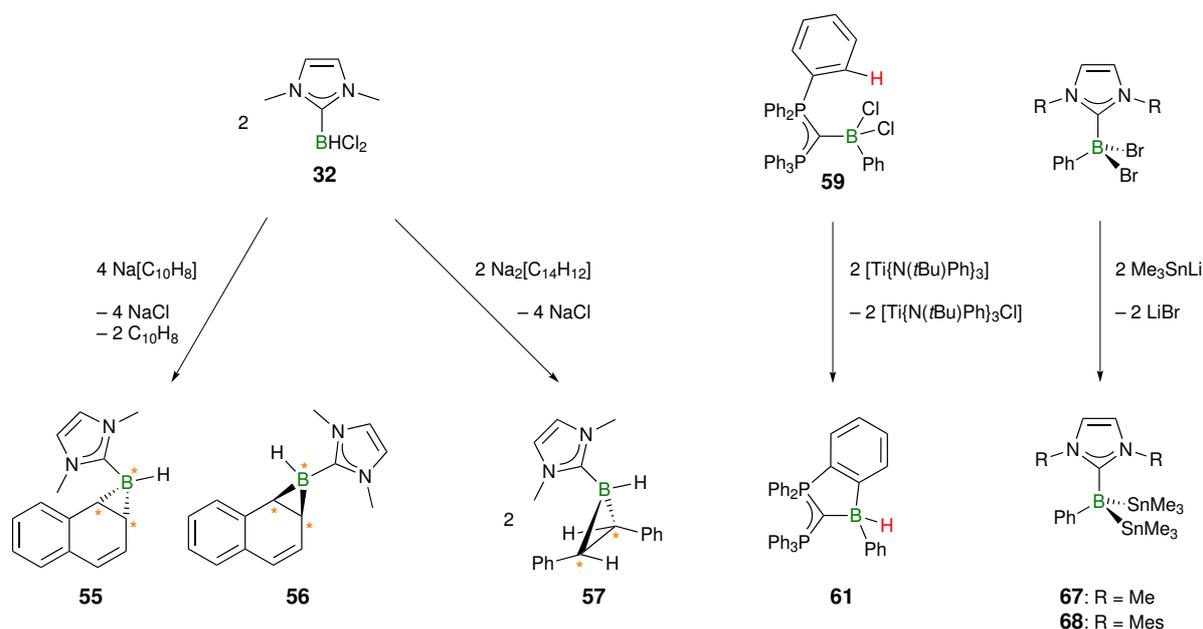


Abbildung 79. Versuche zur Synthese Basen-stablierter Borylene.

Des Weiteren konnten mehrere Carbodiphosphan-Addukten verschiedener Borane dargestellt, sowie deren Reduktionsverhalten untersucht werden. Während die Reduktion von **59** zur *intramolekularen* Insertion der generierten niedervalenten Bor-Spezies in die *ortho*-ständige C–H-Bindung eines Phenyl-Substituenten führte, konnte im Verlauf der Reduktion des cyclischen Carbodiphosphan-Adduktes **64** lediglich Zersetzung beobachtet werden. Carbodiphosphorane eignen sich somit nicht zur Stabilisierung Borylen-artiger Spezies bzw. Intermediate. Auch eine photolytisch-induzierte B–Sn-Bindungsspaltung welche anhand der Addukte **67** und **68** untersucht wurde, führte nicht zur selektiven Bildung einer niedervalenten Bor-Spezies. Zwar erweisen sich **67** und **68** sowohl in Lösung, als auch im Feststoff als photochemisch aktiv, allerdings konnten auch in Anwesenheit geeigneter Abfangreagenzien keine Bor-haltigen Produkte detektiert bzw. isoliert werden.

Durch Umsetzungen von Trihalogenboranen mit IMe konnten die Addukte **33** und **75–77** erhalten werden. Zusätzlich gelang die Isolierung von $ItBu \cdot BF_3$ (**78**) und $ItBu \cdot BCl_3$ (**79**), während die analogen Reaktionen von $ItBu$ mit BBr_3 bzw. BI_3 in der Bildung der cyclischen Spezies **81** und **83** resultierten (Abbildung 80). Bei tiefer Temperatur konnte hierbei zunächst die Bildung von **80** spektroskopisch nachgewiesen werden, wohingegen die analoge Iod-Verbindung **82** nicht detektierbar war. Diese unterschiedliche Reaktivität ist vermutlich auf eine sterische Überfrachtung des Bor-Zentrums durch große Halogen-Atome und *tert*-Butyl-Substituenten zurückzuführen.

Die Koordination eines NHC-stabilisierten Bor-Atoms an drei Übergangsmetall-Zentren konnte durch Salzeliminierungsreaktion von $IMes \cdot BBr_3$ mit $Na[Co(CO)_4]$ realisiert werden. Das Bor-Atom in **84** weist eine tetraedrische Koordination mit einer elektronenpräzisen Bindungssituation auf. Aufgrund von spektroskopischen, kristallographischen und theoretischen Studien lässt sich **84** als Basen-stabilerter μ_3 -Borid-Komplex beschreiben, welcher hierbei ein bisher fehlendes Bindeglied zwischen tetraedrischen μ_3 -Borylenen (nicht-klassische Bindungssituation) und planaren μ_3 -Boriden (elektronenpräzise Bindungssituation) darstellt. Eine Übertragung dieses Ansatzes auf andere NHCs gelang bislang nicht.

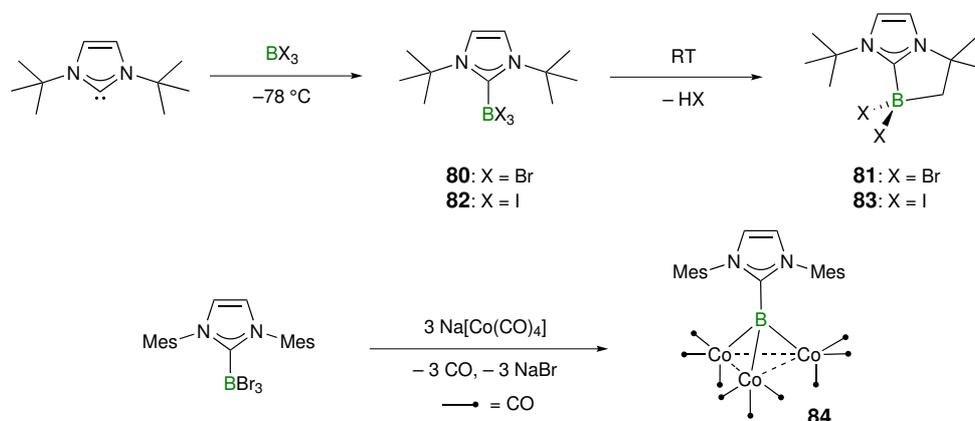


Abbildung 80. Reaktivität Basen-stabilerter Trihalogenborane.

Des Weiteren konnte ein selektiver Zugang zu Basen-stabilisierten Diborenen entwickelt werden, der über die Reduktion von geeigneten NHC-Boran Addukten verläuft. Hierdurch konnten **94** und **95** mit sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Abbildung 81). Diese wurden sowohl in Lösung, als auch im Festkörper vollständig charakterisiert und die vorliegende Bindungssituation mittels DFT-Rechnungen näher untersucht. Das HOMO der Diborene repräsentiert hierbei die π -Bindung der B–B-Doppelbindung, wohingegen das HOMO–1 die σ -Komponente der Bindung darstellt.

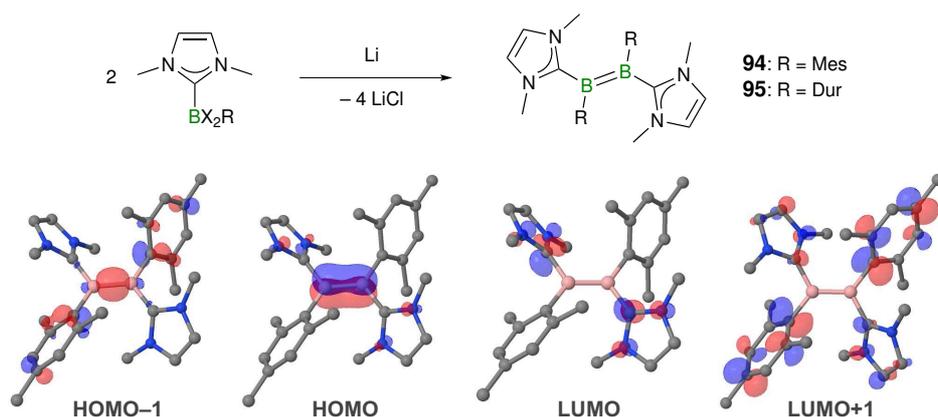


Abbildung 81. Synthese der Basen-stabilisierten Diborene **94** und **95** (oben) und grafische Darstellung der Molekülorbitale von **94** (unten).

Für die Bildung der Diborene wurde ein Mechanismus postuliert, welcher die Dimerisierung zweier Basen-stabilsierter Boryl-Radikale $NHC \cdot BCiR'$ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beschreibt. Das Substitutionsmuster der NHC-Boran Vorstufen wurde zudem am NHC (Rückgrat-/Stickstoff-Substituenten) sowie am aromatischen Bor-Substituenten variiert. Hierzu wurde das Carben IBip (**97**; Abbildung 82) entwickelt, welches flexible und gleichzeitig chemisch inerte Stickstoff-Substituenten trägt. Die Reduktion der Addukte lieferte die Diborene **104–106**, welche teilweise charakterisiert werden konnten. Die dargestellten Diborene zeigen im Festkörper B–B-Abstände von 1.590(5)–1.609(3) Å, was den vorliegenden Doppelbindungscharakter eindeutig belegt.

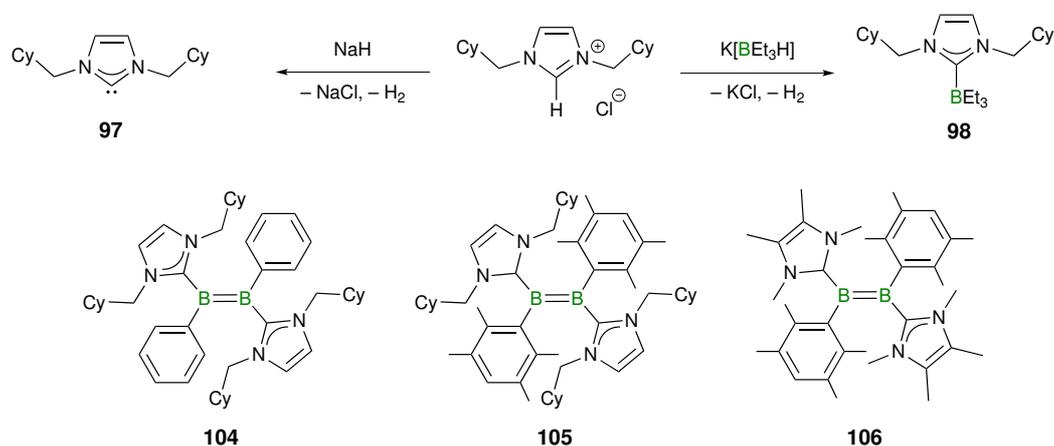


Abbildung 82. Synthese von IBip (**97**) und $IBip \cdot BEt_3$ (**98**) sowie die Basen-stabilisierten Diborene **104–106**.

Die erstaunlich hohe Selektivität der reduktiven Kupplungen ermöglichte zudem Versuche zur Darstellung polymerer Spezies mit B–B-Doppelbindungen in der Hauptkette. Hierfür wurde das Bisboran **115** synthetisiert und durch Umsetzung mit verschiedenen NHCs in die entsprechenden bis-NHC-Addukte überführt. Deren Reduktion lieferte dunkelrote Feststoffe, wobei **119** (Abbildung 83) mit Hilfe von ^{11}B -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie

charakterisiert werden konnte. Die im UV/Vis-Spektrum erhaltenen Absorptionen sind mit denen molekularer Diborene vergleichbar und weisen auf nicht konjugierte B–B-Doppelbindungen hin. Diese Befunde konnten durch DFT-Rechnungen an Fragmenten des Polymers **119** bestätigt werden.

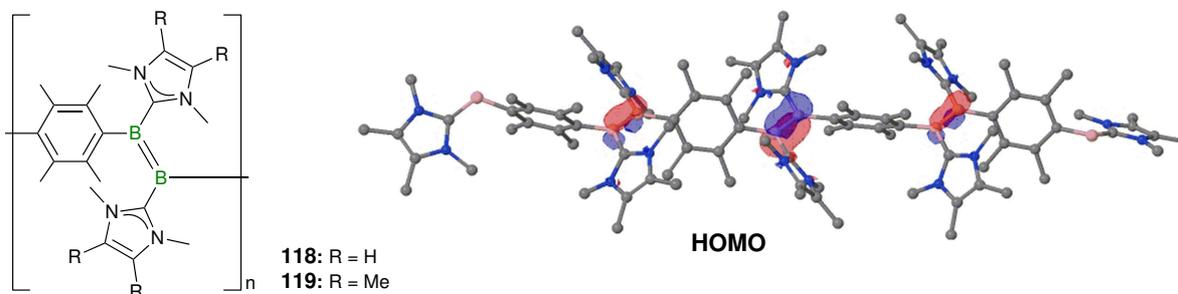


Abbildung 83. Synthetisierte Polymere **118** und **119** (links) und grafische Darstellung des HOMO eines Fragmentes von **119** (rechts).

Anhand von **95** wurde das Koordinationsverhalten der B–B-Doppelbindung gegenüber Münzmetallhalogeniden exemplarisch untersucht (Abbildung 84). Während der Kupfer- (**120**) und der Silber-Komplex (**121**) isoliert wurden, konnte das Gold-Derivat **122** aufgrund von rascher Zersetzung lediglich spektroskopisch nachgewiesen werden. Die side-on Koordination an die Übergangsmetall-Zentren führt zu einer Aufweitung der B–B-Bindung und der B–C-Abstände in den T-förmigen Komplexen. Hierbei dominiert die σ -Hinbindung von Diboren-Ligand zum Metall-Zentrum deutlich und der Anteil einer π -Rückbindung ist vergleichsweise gering. Zudem müssen elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Des Weiteren wurde das Lumineszenzverhalten von **120** und **121** untersucht. Diese zeigen eine ausgeprägte Fluoreszenz im gelben (**120**; $\lambda_{em} = 578$ nm) bzw. grünen (**121**; $\lambda_{em} = 519$ nm) Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts. Auch für das freie Diboren **95** konnte eine Emission bei $\lambda_{em} = 657$ nm detektiert werden, wobei deren Intensität deutlich schwächer ist.

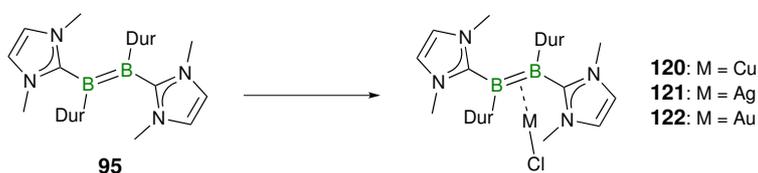


Abbildung 84. Synthese der Diboren-Münzmetall-Komplexe **120–122**.

V Summary

The high yield isolation and characterization of a series of NHC-stabilized boranes was accomplished by reacting free NHCs with boranes or Lewis-base adducts of boranes (Table 1). As expected, the tetra-coordinated species showed ^{11}B NMR signals shifted to higher field with respect to their free borane precursors. Selected adducts have also been studied by X-ray diffraction, which unveiled B–C_{NHC}-bonds of 1.600(4)–1.6752(17) Å in the typical range for B–C-single-bonds.

Table 1. NHC-stabilized boranes prepared in this work.

| | adduct | $\delta^{11}\text{B}$ | | adduct | $\delta^{11}\text{B}$ |
|-----------|--------------------------|-----------------------|------------|---|-----------------------|
| 30 | IMe·BH ₃ | –37.2 | 79 | ItBu·BCl ₃ | 3.0 |
| 31 | IMe·BH ₂ Cl | –19.5 | 92 | IMe·BCl ₂ Mes | 1.3 |
| 32 | IMe·BHCl ₂ | –7.4 | 93 | IMe·BCl ₂ Dur | 1.4 |
| 33 | IMe·BCl ₃ | 2.5 | 96 | IMe·BCl ₂ Ph | 1.8 |
| 53 | IMe·BH ₂ Br | –34.0 | 98 | IBip·BEt ₃ | –12.8 |
| 54 | IMes·BH ₂ Cl | –19.1 | 100 | IBip·BEt ₂ Br | –23.1 |
| 65 | IMe·BBr ₂ Ph | –4.9 | 101 | IBip·BCl ₂ Dur | 1.7 |
| 66 | IMes·BBr ₂ Ph | –3.9 | 102 | IBip·BCl ₂ Ph | 1.0 |
| 75 | IMe·BF ₃ | –0.3 | 103 | IMe ^{Me} ·BCl ₂ Dur | 1.9 |
| 76 | IMe·BBr ₃ | –16.0 | 116 | (IMe·BCl ₂) ₂ Dur | 1.1 |
| 77 | IMe·BI ₃ | –74.7 | 117 | (IMe ^{Me} ·BCl ₂) ₂ Dur | 1.5 |
| 78 | ItBu·BF ₃ | –0.2 | | | |

These adducts show different reactivity patterns depending on the substituents at the boron atom. Thus, photolysis of NHC·BH₃ in the presence of carbonyl complexes afforded σ -borane-complexes **34–39** (Figure 1), which were isolated as crystalline solids except for the molybdenum species **36** that was prone to rapid decomposition at ambient temperature.

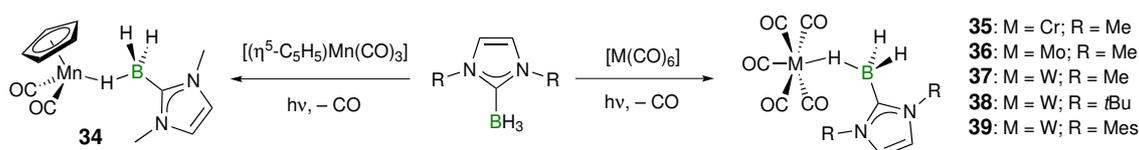


Figure 1. Synthesis of σ -borane complexes **34–39**.

Coordination of the NHC·BH₃ moieties occurs in an end-on fashion of one B–H bond to the metal centers *via* B–H–M three-center-two-electron bonds. Here, π -back-donation from the metal centers to an antibonding σ^* orbital of the B–H bond is most likely negligible. Formation of base-stabilized boryl complexes resulting from the oxidative addition of the B–H bond to the metal was not observed.

However, such species were obtained from related reactions with methyl-substituted complexes. Hence, the photolysis of NHC·BH₃ with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ yielded σ -borane, as well as base-stabilized boryl complexes (**47–50**; Figure 2) accompanied by CH₄ elimination. By contrast, irradiation of **30** with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ (R = H, Me) only produced the boryl complexes **51** and **52**. On the basis of these results, we suggest that the formation of base-stabilized boryl complexes most likely proceeds *via* end-on coordination of the B–H bond followed by σ -bond metathesis. **52** could also be obtained selectively by salt elimination reaction using **31**, which enabled significantly improved isolated yields.

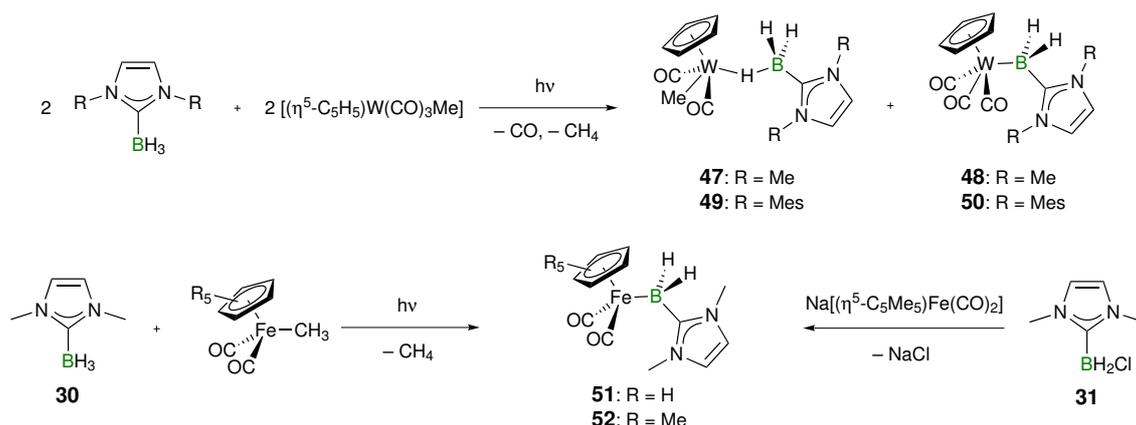


Figure 2. Synthesis of NHC-stabilized boryl complexes.

Attempts to generate borylene species used the base-stabilized dihalogenated boranes as precursors. Accordingly, reduction of **32** with Na[C₁₀H₈] resulted in the selective formation of **55** and **56** (Figure 3), in which the three-membered BCC-rings are formed by *syn*-selective [2+1] cycloaddition of IMe·BH: with naphthalene. Even though DFT-calculations further supported this mechanism, definite evidence still remains to be provided. All efforts to verify the presence of borylene intermediates by trapping-reactions failed. Also, the cleavage of the B–C bonds in **55** or **56** and the release of the borylene fragment could not be accomplished.

The reaction of **32** with $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ provided access to the related base-stabilized borirane **57**. Similar to **55** and **56**, the four-coordinated boron atom in **57** features a highly distorted tetrahedral geometry, while bond lengths and angles within the BCC-rings are comparable for all three boriranes. Nevertheless, obviously no borylene intermediate is involved in the formation of the BCC-ring. The formation of **57** is rather comprised of a sequence of two successive *inter*- and *intramolecular* nucleophilic substitution reactions. Reaction of **57** with the strong Lewis-acid pentaphenylborole provided first evidence for a successful abstraction of the NHC from **57** and the generation of a free borirane.

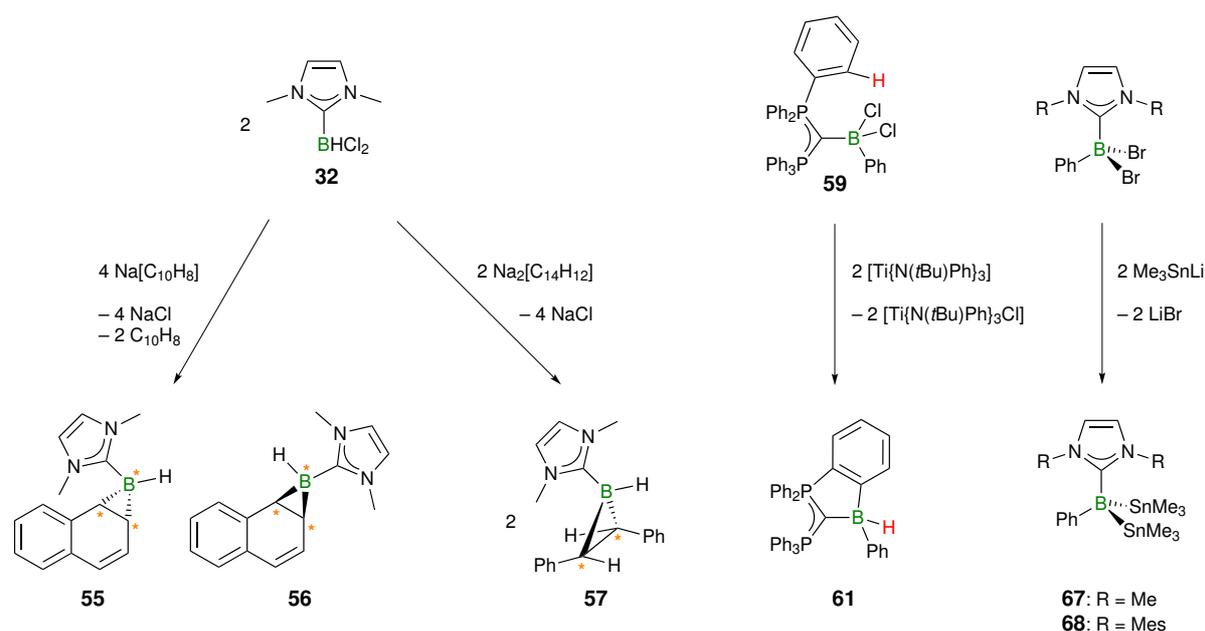


Figure 3. Attempted syntheses of base-stabilized borylenes.

Another class of adducts is based on carbodiphosphoranes. Several examples have been prepared and their reactivity towards reducing agents has been studied. Thus, reduction of **59** unveiled an *intramolecular* insertion of a subvalent boron species into the C–H bond at the *ortho*-position of the phenyl-substituent to afford **61** (Figure 3). By contrast, reduction of **64** featuring a cyclic carbodiphosphorane ligand only led to signs of decomposition. Evidently carbodiphosphoranes do not stabilize borylene-like species or intermediates efficiently. **67** and **68** served to evaluate the photolytically induced B–Sn bond cleavage. Both compounds proved to be photoactive in solution, as well as in the solid state. However, even in the presence of various trapping reagents, no boron-containing products were isolated or observed.

Furthermore, reaction of trihaloboranes with IMe resulted in the formation of adducts **33** and **75–77**. Similarly, BF_3 and BCl_3 produced **78** and **79** as colorless solids upon treatment with *ItBu*, while the cyclic species **81** and **83** were obtained from the reaction of *ItBu* with BBr_3 or BI_3 (Figure 4). While in the course of the synthesis of **81** an adduct **80** was verified spectroscopically at low temperature, no iodine analog (**82**) was detectable. The differences in reactivity are presumably a result of steric overcrowding at the boron center due to large halides and sterically demanding *tert*-butyl substituents at the NHC.

Salt elimination reaction of $\text{IMes}\cdot\text{BBr}_3$ with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ facilitated the realization of a NHC-stabilized boron atom coordinated to three transition metal centers. The boron atom in **84** is coordinated in a tetrahedral environment with an electron-precise bonding situation. Spectroscopic, crystallographic and theoretical studies favour a description of **84** as a base-stabilized μ_3 -boride complex. This structural motif can be considered the missing link between tetrahedral μ_3 -borylenes (non-classical bonding situation) and planar μ_3 -borides (electron-precise bonding situation). Expanding this synthetic approach to other NHCs was not successful.

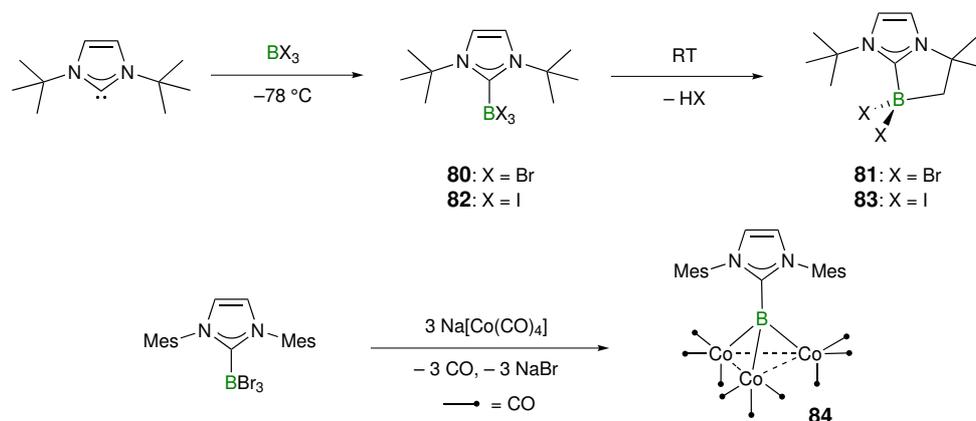


Figure 4. Reactivity of base-stabilized trihaloboranes.

The second part of this work dealt with the selective synthesis of base-stabilized diborenes by the reductive coupling of suitable NHC-borane adducts. Accordingly, diborenes **94** and **95** have been isolated in excellent yields (Figure 5) and were fully characterized in solution, as well as in the solid state. DFT calculations served to evaluate the bonding situation in **94** and **95**. Hence, the HOMO of the base-stabilized diborenes represents the B–B π -bonding, and the HOMO–1 describes the σ -bond.

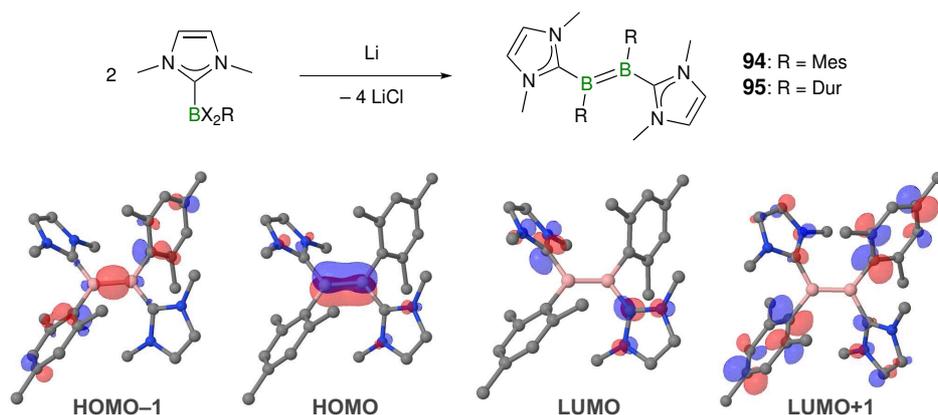


Figure 5. Syntheses of base-stabilized diborenes **94** and **95** (top), and graphical representation of the molecular orbitals of **94** (bottom).

The dimerization of two base-stabilized boryl radicals $\text{NHC}\cdot\text{BClR}'$ was suggested as the rate determining step in the mechanism of the diborene formation. In addition, the substitution pattern of the NHC-borane precursors was varied at the NHC (backbone and nitrogen substituents) and at the aromatic boron substituent. This resulted in the development of the new carbene IBip (**97**; Figure 6), which features flexible and chemical inert nitrogen substituents. Reduction of the adducts yielded the diborenes **104–106**, which could be characterized in part. In the solid state, all obtained diborenes show B–B distances of 1.590(5)–1.609(3) Å, verifying the double bond character in these systems.

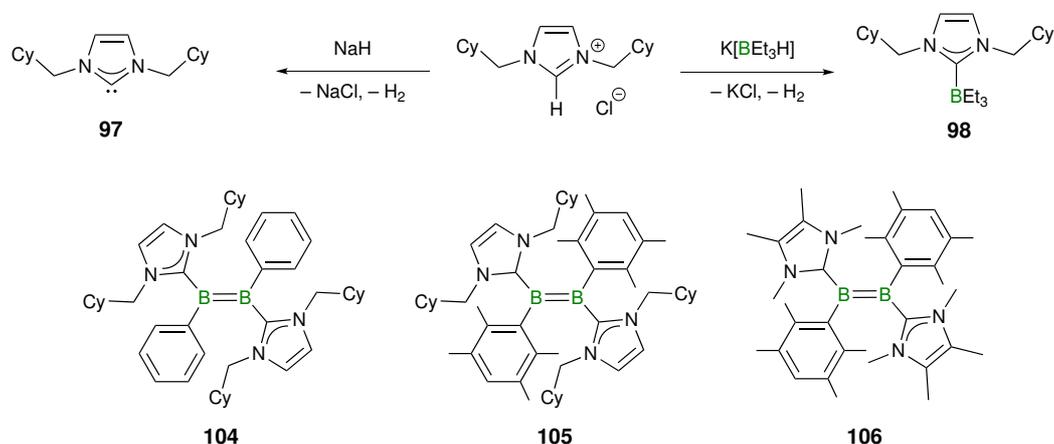


Figure 6. Syntheses of IBip (**97**) and IBip·BEt₃ (**98**), and the base-stabilized diborenes **104–106**.

The high selectivity of the reductive coupling provided a possibility to prepare polymeric species with B–B double bonds in the main chain. To this end, the bis-borane **115** was synthesized and converted into its bis-NHC adducts by treatment with different NHCs. The reduction of these adducts afforded dark red solids with **119** (Figure 7) being characterized by ¹¹B NMR and UV/Vis spectroscopy. The absorption profile of **119** is comparable to those

obtained for molecular base-stabilized diborenes, which suggests separated, non-conjugated B=B bonds. These findings were further supported by DFT calculations on fragments of **119**.

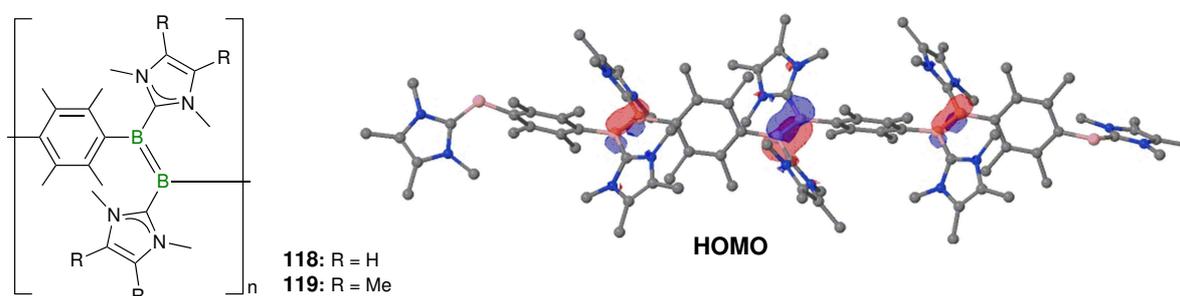


Figure 7. Polymers **118** and **119** (left), and graphical representation of the HOMO of a fragment of **119** (right).

95 was used to evaluate the coordination behaviour of the B–B double bond towards coinage metal halides (Figure 8). While the copper (**120**) and the silver complex (**121**) could be isolated, the gold derivative **122** was subject to rapid decomposition and was only detected by ^{11}B NMR spectroscopy. The side-on coordination to the metal centers entails a lengthening of the B–B and B–C bonds in the T-shaped complexes with respect to the free ligand. σ -Bonding from the ligand to the metal is much more important to describe the bonding situation than π -backbonding from the metal center to the diborene. In addition electrostatic interactions have to be taken into account. The luminescence behavior of **120** and **121** was studied by emission spectroscopy. The complexes show intense fluorescence in the yellow (**120**; $\lambda_{\text{em}} = 578$ nm) or green (**121**; $\lambda_{\text{em}} = 519$ nm) region of the visible light. It should also be noted that the free ligand **95** also features an emission at $\lambda_{\text{em}} = 657$ nm, albeit with much lower intensity.

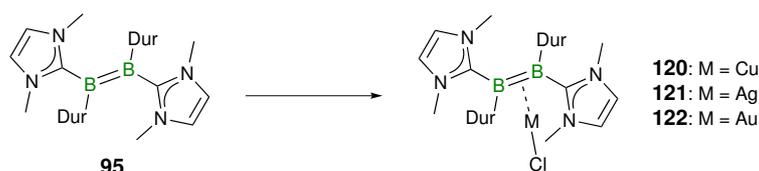


Figure 8. Syntheses of coinage metal complexes **120**–**122**.

VI Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden die Reaktionen unter einer Argonatmosphäre mit trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurden übliche Schlenk- und Glovebox-Techniken angewandt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in *J. Young*-NMR-Rohren durchgeführt. Folgende Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert, destilliert, entgast und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) aufbewahrt: Benzol (Kalium); Toluol (Natrium); Pentan, Hexan, THF, Diethylether (Na/K-Legierung); Methylenchlorid (Phosphorpentoxid). Deuterierte Lösungsmittel (C_6D_6 , $C_6D_5CD_3$, CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, THF- d_8) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) getrocknet und aufbewahrt. Photolyse-Experimente wurden mit einer Hg/Xe-Bogenlampe der Firma *Oriel* mit IR-Filter durchgeführt. Das Strahlungsspektrum betrug 210–600 nm.

1.2 Analytik

Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie in Lösung wurden an folgenden Geräten durchgeführt: *Bruker Avance 200 Spektrometer* (1H : 200.13 MHz, ^{11}B : 64.20 MHz), *Bruker Avance 400 Spektrometer* (1H : 400.13 MHz, ^{11}B : 128.38 MHz, ^{19}F : 376.51 MHz $^{13}C\{^1H\}$: 100.61 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 161.98 MHz) und *Bruker Avance 500 Spektrometer* (1H : 500.13 MHz, ^{11}B : 160.46 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.76 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 202.46 MHz, $^{119}Sn\{^1H\}$: 186.50 MHz). Sofern nicht anders angegeben, betrug die Messtemperatur 296 K. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm und bezieht sich auf TMS (1H , $^{13}C\{^1H\}$), $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), Cl_3CF (^{19}F), 85% H_3PO_4 ($^{31}P\{^1H\}$) oder Me_4Sn ($^{119}Sn\{^1H\}$). Als Standard der 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektren diente das Restprotonensignal des Lösungsmittels (1H) bzw. das Lösungsmittelsignal selbst ($^{13}C\{^1H\}$). Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube Instrument (Elementar Analysensysteme GmbH)* oder an einem

CHNS-932 (Leco) unter Zugabe von Vanadiumpentoxid angefertigt. Gaschromatographische Analysen wurden mit einem GC/MS-System der Firma *Agilent Technologies (GC 7890 A, MSD 5975 C)* durchgeführt. IR-Spektren wurden in Lösung in einer Küvette mit NaCl-Fenstern mit einem *JASCO FT/IR-6200* Gerät aufgenommen. UV/Vis-Spektren wurden unter Schutzgasatmosphäre in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen.

Die Messungen der Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem *Edinburgh Instrument FLSP920* Spektrometer mit einer 450 W Xenon-Lampe, einem Doppelmonochromator für die Anregungs- und Emissionswege sowie einem Photomultiplier (PMT-R928) als Detektor von Dr. A. Steffen durchgeführt. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden anhand der Standard-Korrekturen des Herstellers für die Anregungsquelle, das Reflektions-Verhalten der Ulbricht-Kugel, sowie die Empfindlichkeit des Detektors vollständig korrigiert. Mittels „time-correlated single photon counting“ (TCSPC) unter Verwendung einer gepulsten ps-Laserdiode (420 nm, 5 mW) wurden die Lumineszenz-Lebensdauern bestimmt. Die Emission wurde im rechten Winkel zur Anregungsquelle detektiert. Die „instrument response function“ (IRF) wurde durch Messung des reinen Lösungsmittels als Streuprobe bestimmt (IRF = 200 ps bei 420 nm). Das resultierende Abklingen der Intensität ist eine Faltung der Lumineszenz-Verringerung mit der IRF. Iterative Entfaltung der IRF mit einer Abklingfunktion und eine nicht-lineare Regressionsanalyse wurden zur Betrachtung der gefalteten Daten herangezogen. Die absolute Quantenausbeute wurde nach *Friend* bestimmt.^[318] Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 420$ nm wurde zunächst die Reflektion der Probe sowie deren Emission bestimmt. Aus dem Verhältnis von reflektierten und emittierten Photonen (Ulbricht-Kugel) kann die absolute Quantenausbeute errechnet werden.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt: IMe ,^[319] ItBu ,^[320] $\text{IMe}\cdot\text{CO}_2$,^[100] $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$,^[321] IMesHCl ,^[322] IMes ,^[323] IDipHCl ,^[322] IDip ,^[323] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$,^[324] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$,^[325] $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$,^[326] $\text{IMes}\cdot\text{BBr}_3$,^[92] $\text{IDip}\cdot\text{BBr}_3$,^[91] PhBBr_2 ,^[327] Me_3SnLi ,^[328] $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$,^[187] PhBCl_2 ,^[327] DurBCl_2 ,^[329] MesBCl_2 ,^[330] IMe^{Me} ,^[331] $\text{LiN}(t\text{Bu})\text{Ph}$,^[332] $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3\text{Cl}]$,^[332] $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$,^[210] $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$,^[333] $\text{ItBu}\cdot\text{BH}_3$,^[334] $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Cl})\text{PPh}_3]\text{Cl}$,^[335] $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$,^[336] $\{\text{C}[(\text{PPh}_2)_2\text{C}_3\text{H}_6]\}$,^[214] DurBr_2 .^[337]

Mitarbeiter der Arbeitsgruppe *Braunschweig* stellten folgende Chemikalien zur Verfügung: PMe_3 , PEt_3 , $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$, $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$, $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$, BI_3 , $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$.

BBr_3 wurde über Quecksilber gerührt und anschließend von nicht-flüchtigen Bestandteilen mittels Vakuum-Transfer befreit. Nicht genannte Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben und in erhaltener Qualität/Reinheit eingesetzt.

2 Synthese und Charakterisierung

IMe·BH₃ (30):

Ausgehend von IMe: BH₃·SMe₂ (2 M in Et₂O; 4.54 mL, 9.07 mmol) wird tropfenweise zu einer gerührten Lösung von IMe (870 mg, 9.07 mmol) in Hexan (20 mL) gegeben. Der augenblicklich ausfallende Feststoff wird nach 1 h abfiltriert und mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen. IMe·BH₃ (30) wird im HV getrocknet und als farbloser Feststoff erhalten (1.00 g, 9.05 mmol, 99%).

Ausgehend von IMe·CO₂: Eine Suspension von IMe·CO₂ (900 mg, 6.42 mmol) und BH₃·SMe₂ (2 M in Et₂O; 5.00 mL, 10.0 mmol) in Toluol (15 mL) wird für 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden unlösliche Bestandteile entfernt und zur verbleibenden Lösung wird Hexan (15 mL) gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im HV wird **30** (460 mg, 4.14 mmol, 64%) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.95 (q, 3H, ¹J_{H-B} = 88 Hz, BH₃), 3.10 (s, 6H, NCH₃), 5.62 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -37.2 (q, ¹J_{B-H} = 88 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 35.30 (NCH₃), 118.95 (NCHCHN).

IMe·BH₂Cl (31):

Ausgehend von IMe: Eine Lösung von IMe (9.00 mmol, 865 mg) in Toluol (10 mL) wird tropfenweise zu einer gerührten Lösung von BH₂Cl·SMe₂ (1.10 g, 9.96 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Ein gelber Feststoff entsteht und nach 30 min Rühren bei RT wird Hexan (20 mL) hinzugegeben. Der Feststoff wird abgetrennt und anschließend mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet (1.18 g, 8.17 mmol, 91%).

Ausgehend von IMe·BH₃: HCl (10.9 mmol, 2.09 mL, 5.2 M in Et₂O) wird bei RT zu einer Lösung von IMe·BH₃ (995 mg, 9.05 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) getropft. Entstehendes H₂ wird abgeleitet und die klare Lösung für weitere 20 min gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im HV getrocknet (1.30 g, 9.00 mmol, 99%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.10 (s, 6H, NCH₃), 3.45 (br q, 2H, ¹J_{H-B} = 109 Hz, BH₂), 5.52 (s, 2H, NCHCHN). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -19.5 (t, ¹J_{B-H} = 109 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 35.35 (NCH₃), 120.08 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für C₅H₁₀BClN₂: C 41.59, H 6.98, N 19.40; gef.: C 42.02, H 7.01, N 19.41.

IMe·BHCl₂ (32):

BHCl₂·SMe₂ (2.91 g, 20.1 mmol) wird bei -78 °C tropfenweise zu einer kräftig gerührten Lösung von IMe (1.93 g, 20.1 mmol) in Toluol (40 mL) gegeben. Ein orangefarbener Feststoff fällt aus und die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt. Nach 1 h wird der Feststoff abgetrennt und mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol oder CH₂Cl₂/Et₂O bei -30 °C wird IMe·BHCl₂ (**32**) als farbloser Feststoff erhalten (2.45 g, 13.7 mmol, 68%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.12 (s, 6H, NCH₃), 4.68 (br q, 1H, ¹J_{H-B} = 136 Hz, BH), 5.37 (s, 2H, NCHCHN). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -7.4 (d, ¹J_{B-H} = 136 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 35.88 (NCH₃), 120.82 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für C₅H₉BCl₂N₂: C 33.58, H 5.07, N 15.66; gef.: C 33.60, H 5.25, N 15.43.

IMeBCl₃ (33):

Eine Lösung von IMe (300 mg, 3.12 mmol) in Toluol (15 mL) wird bei RT zu einer Lösung von BCl₃ (422 mg, 3.60 mmol) in Toluol (15 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und aus CH₂Cl₂ bei -30 °C kristallisiert. Man erhält IMeBCl₃ (**33**) in Form eines farblosen Feststoffs (423 mg, 1.98 mmol, 63%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.29 (s, 6H, NCH₃), 5.26 (s, 2H, NCHCHN). **¹¹B-NMR** (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 2.5 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 38.66 (NCH₃), 121.86 (NCHCHN).

2.1 NHC·BH₃: σ-Boran-Komplexe

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (**34**):

Eine Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (450 mg, 2.18 mmol) und $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ (240 mg, 2.18 mmol) in Toluol (20 mL) wird bei RT in einem Schlenk-Rohr mit Blasenzähler bestrahlt. Nach 18 h wird gasförmiges CO durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entfernt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die erhaltene dunkelrote Lösung mit Hexan (10 mL) überschichtet. Nach 12 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können rote Kristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (**34**) abgetrennt und im HV getrocknet werden (540 mg, 1.87 mmol, 86%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): $\delta = -5.55$ (br, 3H, BH₃), 3.21 (s, 6H, NCH₃), 4.39 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 5.74 (s, 2H, NCHCHN). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): $\delta = -47.0$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 83$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): $\delta = 35.33$ (NCH₃), 81.15 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 119.97 (NCHCHN), 225.38 (CO). **IR** (Toluollösung): 1947 (s), 1858 (s, $\nu(\text{CO})$) cm⁻¹. **El. Anal.** (%) ber. für C₁₂H₁₆BMnN₂O₂: C 50.39, H 5.64, N 9.79; gef.: C 50.71, H 5.66, N 10.14.

$[(\text{CO})_5\text{Cr}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (**35**):

Eine Suspension von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (250 mg, 1.14 mmol) und $\text{IME}\cdot\text{BH}_3$ (130 mg, 1.14 mmol) in Toluol (20 mL) wird für 20 h in einem Schlenk-Rohr mit Blasenzähler unter kräftigem Rühren bestrahlt. Gasförmiges CO wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen aus der dunkelgelben Reaktionsmischung entfernt welche daraufhin eine dunkelrote Farbe annimmt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und die klare Lösung mit Hexan (10 mL) überschichtet. Nach 2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können orangefarbene Kristalle von **35** abgetrennt, mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden (128 mg, 424 μmol , 37%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.16$ (br q, 3H, $^1J_{\text{H-B}} = 81.3$ Hz, BH₃), 2.89 (s, 6H, NCH₃), 5.48 (s, 2H, NCHCHN). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): $\delta = -42.5$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 84.8$ Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): $\delta = 35.18$ (NCH₃), 120.35 (NCHCHN), 217.38 (CO), 230.92 (CO). **IR** (Toluollösung): 1933 (s), 1905 (m), 1874 (w), 1857 (m,

$\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BCrN}_2\text{O}_5$: C 39.70, H 3.67, N 9.42; gef.: C 40.25, H 3.76, N 9.28.

$[(\text{CO})_5\text{Mo}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (36):

Eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (370 mg, 1.40 mmol) und $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (154 mg, 1.40 mmol) in Toluol (20 mL) wird für 16 h in einem Schlenk-Rohr mit Blasenähler unter kräftigem Rühren bestrahlt. Gasförmiges CO wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen aus der dunkelbraunen Reaktionsmischung entfernt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und die klare braune Lösung mit Hexan (10 mL) überschichtet. Nach 2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kann ein dunkelgelber Feststoff abgetrennt werden, der neben den Ausgangsverbindungen das Produkt **36** sowie weitere Verunreinigungen enthält. Eine weitere Isolierung des Produktes gelingt aufgrund von Zersetzung bei RT nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -44.3$ (br q).

$[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (37):

Eine Suspension von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (400 mg, 1.14 mmol) und $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (130 mg, 1.14 mmol) in Toluol (20 mL) wird für 4 h in einem Schlenk-Rohr mit Blasenähler unter kräftigem Rühren bestrahlt. Gasförmiges CO wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen aus der dunkelgelben Reaktionsmischung entfernt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und die klare Lösung mit Hexan (10 mL) überschichtet. Nach 2 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können orangefarbene Kristalle von **37** abgetrennt, mit Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden (361 mg, 832 μmol , 73%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.45$ (br q, 3H, $^1J_{\text{H-B}} = 78.8$ Hz, BH_3), 2.87 (s, 6H, NCH_3), 5.45 (s, 2H, NCHCHN). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -47.1$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 83.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.20$ (NCH_3), 120.28 (NCHCHN), 191.17 (CO), 199.01 (CO). **IR** (Toluollösung): 2072 (m), 1923 (s), 1900 (s), 1857 (m, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{WBN}_2\text{O}_5$: C 27.68, H 2.56, N 6.46; gef.: C 28.16, H 2.60, N 6.63.

$[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{tBu})]$ (38):

Eine Suspension von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (300 mg, 853 μmol) und $\text{tBu}\cdot\text{BH}_3$ (165 mg, 853 μmol) in Toluol (4 mL) wird für 5 h in einem Schlenk-Rohr mit Blasenähler unter kräftigem Rühren bestrahlt. Gasförmiges CO wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen aus der dunkelgelben Reaktionsmischung entfernt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und die klare Lösung mit Hexan (3 mL) versetzt. Nach 3 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können orangefarbene Kristalle von **38** abgetrennt, mit Hexan (3 x 1 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden (335 mg, 647 μmol , 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.75$ (br q, 3H, BH_3), 1.31 (s, 18H, CH_3), 6.22 (s, 2H, NCHCHN). $^{11}\text{B-NMR}$ (64.20 MHz, C_6D_6): $\delta = -45.6$ (br s).

$[(\text{CO})_5\text{W}(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMes})]$ (39):

Eine Suspension von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (33.7 mg, 95.8 μmol) und $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$ (30.6 mg, 95.8 μmol) in Toluol (0.6 mL) wird für 14 h in einem Schlenk-Rohr unter kräftigem Rühren bestrahlt. Gasförmiges CO wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen aus der dunkelgelben Reaktionsmischung entfernt. Unlösliche Bestandteile werden abgetrennt und die klare Lösung mit Hexan (2 mL) versetzt. Nach 3 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ können gelbe Kristalle von **39** abgetrennt, mit Hexan (2 x 1 mL) gewaschen und im HV getrocknet werden (8.20 mg, 12.7 μmol , 13%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.58$ (br q, 3H, $^1J_{\text{H-B}} = 79.0$ Hz, BH_3), 1.89 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.08 (s, 6H, *p*- CH_3), 5.82 (s, 2H, NCHCHN), 6.75 (s, 4H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -47.0$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 80.1$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.67$ (*o*- CH_3), 21.02 (*p*- CH_3), 121.47 (NCHCHN), 129.77 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 134.41 (NCCCH), 140.12 (NCCCHC), 191.16 (CO), 198.98 (CO). **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{O}_5\text{W}$: C 48.63, H 4.24, N 4.36; gef.: C 49.10, H 4.20, N 4.21.

Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (34) mit Diphenylsilan (40):

Zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IME})]$ (30.7 mg, 107 μmol) in C_6D_6 wird Ph_2SiH_2 (19.9 mg, 107 μmol) gegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung färbt sich innerhalb

von 12 h dunkelgelb. Mittels NMR-Spektroskopie werden $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ sowie der Silan-Komplex **40** detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.58$ (br d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 4.61$ Hz, MnHSi), 3.94 (s, 5H, ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)), 6.52 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 4.63$ Hz, SiH), 7.67 (m, 12H, PhH).

Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (34**) mit Catecholboran (**41**):**

Zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (38.2 mg, 133 μmol) in C_6D_6 wird Catecholboran (15.9 mg, 133 μmol) gegeben. Mittels NMR-Spektroskopie wird der Fortschritt der Reaktion verfolgt, sodass nach 48 h neben **34** und $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ der Catecholboran-Komplex **41** detektiert werden kann.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.15$ (s, 1H, MnHB), 3.91 (s, 5H, ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)), 6.76 (m, 2H, OCCHCH), 6.98 (m, 2H, OCCH). $^{11}\text{B-NMR}$ (64.20 MHz, C_6D_6): $\delta = 47.0$ (br s, MnHB).

Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (34**) mit 4-Methylpyridin (**42**):**

Zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{IMe})]$ (32.0 mg, 111 μmol) in C_6D_6 wird 4-Methylpyridin (10.3 mg, 111 μmol) gegeben. Die dunkelrote Reaktionslösung färbt sich augenblicklich dunkelgelb. Mittels NMR-Spektroskopie werden $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ sowie der Methylpyridin-Komplex **42** detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.11$ (s, 3H, CH_3), 3.92 (s, 5H, ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)), 6.58 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.98$ Hz, NCHCH), 8.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.98$ Hz, NCH).

2.2 NHC·BH₂X: Basen-stabilisierte Boryl-Komplexe

Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ mit $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$:

Eine Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (346 mg, 994 μmol) und $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (109 mg, 994 μmol) in Toluol (20 mL) wird für 5 d in einem Schlenk-Rohr unter kräftigem Rühren bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird von unlöslichen Bestandteilen befreit und das Lösungsmittel des Filtrates im HV entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wird mit Hexan (5 mL) gewaschen und im HV getrocknet.

¹¹B-NMR (64.20 MHz, C₆D₆): $\delta = -46.4$ (q, $^1J_{\text{B-H}} = 79.2$ Hz, WHB), -30.1 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 87.8$ Hz, WB).

Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ mit $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$:

In einem *J. Young*-NMR-Rohr werden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (26.0 mg, 74.7 μmol) und $\text{IMes}\cdot\text{BH}_3$ (24.0 mg, 75.2 μmol) in THF (0.6 mL) gelöst und für 5 h bestrahlt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird entfernt und das Lösungsmittel des dunkelgelben Filtrates im HV entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Hexan (1 mL) gewaschen und im HV getrocknet.

¹¹B-NMR (64.20 MHz, C₆D₆): $\delta = -46.5$ (br s, WHB), -29.5 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 86.4$ Hz, WB).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_2\cdot\text{IMe})]$ (51):

Eine Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ (80.0 mg, 417 μmol) in Hexan (4 mL) wird zu $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (46.2 mg, 420 μmol) in einem Quarzglas-Schlenkrohr gegeben. Die Suspension wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und unter Rühren bei RT bestrahlt. Nach 3 h werden unlösliche Bestandteile der Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nicht umgesetztes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ wird im HV bei 30 °C entfernt und der verbleibende Rückstand mit Hexan (2 x 5 mL) extrahiert. Nach 16 h

bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann der aus der Hexanlösung ausgefallene gelbe Feststoff abgetrennt und im HV getrocknet werden (13.1 mg, $45.9\text{ }\mu\text{mol}$, 11%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.64$ (br q, 2H, $^1J_{\text{H-B}} = 118\text{ Hz}$, BH_2), 3.20 (s, 6H, NCH_3), 4.59 (s, 5H, CH), 5.69 (s, 2H, NCHCHN). **$^{11}\text{B-NMR}$** (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -30.9$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 110\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100.61 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.44$ (NCH_3), 83.96 (CH), 119.71 (NCHCHN), 222.67 (CO). **IR** (Toluollösung): 1951 (m), 1894 (m, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BFeN}_2\text{O}_2$: C 50.41, H 5.29, N 9.80; gef.: C 49.90, H 5.01, N 9.65.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_2\cdot\text{IMe})]$ (52):

Ausgehend von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$: Eine Lösung von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ (81.0 mg, $561\text{ }\mu\text{mol}$) in Et_2O (12 mL) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (152 mg, $563\text{ }\mu\text{mol}$) in Et_2O (10 mL) getropft. Die orangefarbene Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der erhaltene Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) extrahiert. Die klaren Hexanlösungen werden vereinigt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gelagert. Der kristallisierte gelbe Feststoff kann abgetrennt und im HV getrocknet werden (145 mg, $407\text{ }\mu\text{mol}$, 73%).

Ausgehend von $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ (22.3 mg, $85.1\text{ }\mu\text{mol}$) und $\text{IMe}\cdot\text{BH}_3$ (9.38 mg, $85.3\text{ }\mu\text{mol}$) werden in C_6D_6 in einem *J. Young*-NMR-Rohr gelöst. Die Lösung wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und für 16 h bei RT bestrahlt. ^1H - und ^{11}B -NMR Spektroskopie belegen die Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BH}_2\cdot\text{IMe})]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.91$ (s, 15H, CCH_3), 2.15 (br q, 2H, $^1J_{\text{H-B}} = 108\text{ Hz}$, BH_2), 3.31 (s, 6H, NCH_3), 5.70 (s, 2H, NCHCHN). **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.86$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 108.14\text{ Hz}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.35$ (CCH_3), 35.62 (NCH_3), 93.39 (CCH_3), 119.53 (NCHCHN), 224.42 (CO). **IR** (Toluollösung): 2395 (m), 2301 (m, $\nu(\text{BH})$), 1923 (s), 1886 (s, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BFeN}_2\text{O}_2$: C 57.35, H 7.08, N 7.87; gef.: C 56.93, H 7.08, N 7.83.

IMe·BH₂Br (53):

BH₂Br·SMe₂ (1.60 g, 10.3 mmol) wird in Toluol (30 mL) gegeben und eine Lösung von IMe (10.0 mmol, 961 mg) in Toluol (10 mL) bei –30 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für weitere 20 min gerührt. Der ausgefallene gelbliche Feststoff wird abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ bei –30 °C wird IMe·BH₂Br (**53**) als farbloser Feststoff erhalten (1.06 g, 5.61 mmol, 56%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.15 (br q, 2H, ¹J_{B-H} = 89.0 Hz, BH₂), 3.68 (s, 6H, NCH₃), 7.30 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CDCl₃): δ = –33.96 (t, ¹J_{B-H} = 90 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 36.60 (NCH₃), 122.80 (NCHCHN).

IMes·BH₂Cl (54):

Bei –45 °C wird zu einer Lösung von IMes (890 mg, 2.92 mmol) in Toluol (30 mL) eine Lösung von BH₂Cl·SMe₂ (331 mg, 3.00 mmol) in Toluol (15 mL) getropft. Nach Erwärmen auf RT innerhalb von 30 min wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt und mit kaltem Hexan (2 x 5 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan (4/1, 10 mL) bei –30 °C kann IMes·BH₂Cl (**54**) als farbloser Feststoff erhalten werden (900 mg, 2.55 mmol, 87%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.07 (s, 18H, C_{ar}CH₃), 3.12 (br s, 2H, BH₂), 5.52 (s, 2H, NCHCHN), 6.71 (s, 4H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = –19.12 (br s, FWHM = 261.8 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 17.89 (o-C_{ar}CH₃), 21.08 (p-C_{ar}CH₃), 121.30 (NCHCHN), 129.42 (C_{ar}H), 134.50 (NCCCH), 135.07 (NCCCH), 139.47 (NCCCHC).

2.3 NHC·BRX₂: Basen-stabilisierte Borylene

IME·(BH)C₁₀H₈ (**55** und **56**):

Eine frisch hergestellte THF-Lösung von Na[C₁₀H₈] (5.86 mL, 1.68 mmol, 0.286 M) wird bei -78 °C langsam zu einer gerührten Lösung von IME·BHCl₂ (150 mg, 839 μmol) in THF (15 mL) getropft. Die Lösung nimmt eine rote Farbe an und nach beendeter Zugabe wird auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Die nun dunkelgelbe Reaktionsmischung wird bei 25 °C im HV vom Lösungsmittel sowie freiem C₁₀H₈ befreit. Der Rückstand wird mit Toluol (4 x 5 mL) extrahiert und das Volumen der vereinten Lösungen im Vakuum auf die Hälfte verringert. Nach 2 d bei -30 °C können die beiden Diastereoisomere **55** und **56** in Form eines gelben Feststoffes abgetrennt und im HV getrocknet werden (175 mg, 741 μmol, 88%).

El. Anal. (%) ber. für C₁₅H₁₇BN₂: C 76.30, H 7.26, N 11.86; gef.: C 76.02, H 7.00, N 11.62.

Die Trennung der beiden Diastereoisomere gelingt durch häufiges Umkristallisieren aus Toluol bei -30 °C.

Isomer **55**: ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.90 (br q, 1H, ¹J_{H-B} = 117.13 Hz, BH), 1.95 (br q, 1H, ²J_{H-B} = 6.72 Hz, BCHCH), 2.50 (br t, 1H, ²J_{H-B} = 8.08 Hz, BCHC), 2.95 (s, 6H, NCH₃), 5.40 (s, 2H, NCHCHN), 5.68 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.35 Hz, BCHCHCH), 6.27 (ddd, 1H, J = 0.80, 5.48, 9.43 Hz, BCHCHCH), 6.78-6.79 (m, 1H, C_{ar}H), 6.90 (dt, 1H, J = 7.35, 1.33 Hz, C_{ar}H), 7.08 (dt, 1H, J = 7.38, 1.43 Hz, C_{ar}H), 7.39-7.41 (m, 1H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -37.3 (d, ¹J_{B-H} = 117.57 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 35.06 (NCH₃), 116.13 (BCHCHCH), 119.36 (NCHCHN), 121.77 (C_{ar}H), 125.45 (C_{ar}H), 125.77 (C_{ar}H), 127.67 (C_{ar}H), 132.04 (C_q), 135.31 (BCHCHCH), 143.60 (C_q). UV/Vis (Toluollösung): 336.5 nm, ε = 6917 mol L⁻¹ cm⁻¹.

Isomer **56**: ¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.90 (br q, 1H, ¹J_{H-B} = 119 Hz, BH), 1.52-1.56 (br m, 1H, BCHCH), 1.84-1.87 (br m, 1H, BCHC), 2.91 (s, 6H, NCH₃), 5.43 (s, 2H, NCHCHN), 6.31 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.40 Hz, BCHCHCH), 6.85-6.88 (m, 1H, BCHCHCH), 7.06-7.10 (m, 1H, C_{ar}H), 7.15-7.19 (m, 1H, C_{ar}H), 7.25 (dt, 1H, J = 7.38, 1.47 Hz, C_{ar}H), 7.39-7.43 (m, 1H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -33.4 (d, ¹J_{B-H} = 119.34 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 35.30 (NCH₃), 118.22 (BCHCHCH), 119.58

(NCHCHN), 122.54 ($C_{ar}H$), 125.74 ($C_{ar}H$), 126.00 ($C_{ar}H$), 126.78 ($C_{ar}H$), 132.96 (C_q), 137.06 (BCHCHCH), 145.01 (C_q). **UV/Vis** (Toluollösung): 343.5 nm, $\epsilon = 10428 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

IMe·(BH)C₁₄H₁₂ (57):

Bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine frisch hergestellte THF-Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ (2.15 mL, 280 μmol , 0.13 M) zu einer gerührten Lösung von IMe·BHCl₂ (50.0 mg, 280 μmol) in THF (10 mL) getropft. Die rote Lösung wird nach beendeter Zugabe auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Im HV wird das Lösungsmittel der dunkelgelben Reaktionsmischung entfernt. Der klebrige Rückstand wird mit Et₂O (3 x 5 mL) extrahiert und für 16 h bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird mit Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und im HV getrocknet (58.0 mg, 202 μmol , 72%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.80$ (br q, 1H, $^1J_{H-B} = 116 \text{ Hz}$, BH), 1.94 (dd, 1H, $^2J_{H-B} = 4.30 \text{ Hz}$, $^3J_{H-H} = 5.80 \text{ Hz}$, BCH), 2.63 (dd, 1H, $^2J_{H-B} = 7.70 \text{ Hz}$, $^3J_{H-H} = 5.80 \text{ Hz}$, BCH), 2.89 (s, 6H, NCH₃), 5.46 (s, 2H, NCHCHN), 6.69-6.72 (m, 2H, $C_{ar}H$), 6.87-6.92 (m, 1H, $C_{ar}H$), 7.03-7.08 (m, 2H, $C_{ar}H$), 7.10-7.15 (m, 1H, $C_{ar}H$), 7.37-7.41 (m, 2H, $C_{ar}H$), 7.59-7.62 (m, 2H, $C_{ar}H$). **¹H{¹¹B}-NMR** (400.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.80$ (dd, 1H, $^2J_{H-H} = 4.30$, 7.70 Hz, BH), 1.94 (dd, 1H, $^2J_{H-B} = 4.30 \text{ Hz}$, $^3J_{H-H} = 5.80 \text{ Hz}$, BCH), 2.63 (dd, 1H, $^2J_{H-B} = 7.70 \text{ Hz}$, $^3J_{H-H} = 5.80 \text{ Hz}$, BCH), 2.89 (s, 6H, NCH₃), 5.46 (s, 2H, NCHCHN), 6.69-6.72 (m, 2H, $C_{ar}H$), 6.87-6.92 (m, 1H, $C_{ar}H$), 7.03-7.08 (m, 2H, $C_{ar}H$), 7.10-7.15 (m, 1H, $C_{ar}H$), 7.37-7.41 (m, 2H, $C_{ar}H$), 7.59-7.62 (m, 2H, $C_{ar}H$). **¹¹B-NMR** (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = -25.0$ (d, $^1J_{B-H} = 116.46 \text{ Hz}$). **¹³C{¹H}-NMR** (100.61 MHz, C₆D₆): $\delta = 35.14$ (NCH₃), 119.53 (NCHCHN), 121.21 ($C_{ar}H$), 122.44 ($C_{ar}H$), 124.23 ($C_{ar}H$), 125.76 ($C_{ar}H$), 128.57 ($C_{ar}H$), 129.34 ($C_{ar}H$), 152.67 ($C_{ar}C$), 153.28 ($C_{ar}C$). **UV/Vis** (Toluollösung): 328.0 nm. **El. Anal.** (%) ber. für C₁₉H₂₁BN₂: C 79.18, H 7.34, N 9.72; gef.: C 79.00, H 7.21, N 9.60.

Reaktion von IMe·(BH)C₁₄H₁₂ (57) mit Pentaphenylborol:

Zu einer Lösung von IMe·(BH)C₁₄H₁₂ (15.0 mg, 52.1 μmol) in C₆D₆ (0.6 mL) wird PPB (46.3 mg, 104 μmol) gegeben. Die dunkelblaue Reaktionsmischung wird auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der Fortschritt der Reaktion mittels ¹¹B-NMR Spektroskopie verfolgt. Nach 8 h ist die

blaue Farbe des Pentaphenylborols verschwunden, stattdessen nimmt die Reaktionsmischung eine gelbe Farbe an.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -40.2$ (br s), -6.9 (s, IMe·PPB), 22.4 (br s).

$\text{HCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**58**)

$\text{BHCl}_2\cdot\text{SMe}_2$ (495 mg, 3.42 mmol) wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer kräftig gerührten Lösung von $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (1.84 g, 3.43 mmol) in Toluol (30 mL) gegeben. Ein blaugelber Feststoff fällt aus während die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt wird. Der Feststoff wird abgetrennt und aus CH_2Cl_2 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erneut kristallisiert. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und kristallines $\text{HCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**58**) mit Et_2O (3 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet (505 mg, 815 μmol , 24%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.5$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 162$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.5$ (s).

$\text{PhCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**59**)

PhBCl_2 (105 mg, 661 μmol) wird tropfenweise zu einer kräftig gerührten Lösung von $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (355 mg, 662 μmol) in Toluol (15 mL) gegeben und über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff entfernt und dieser mit Et_2O (2 x 5 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird $\text{PhCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**59**) als farbloser Feststoff erhalten (301 mg, 433 μmol , 65%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.5$ (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.8$ (s).

$\text{PhBr}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**60**)

PhBBR_2 (340 mg, 1.37 mmol) wird tropfenweise zu einer kräftig gerührten Lösung von $\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (735 mg, 1.37 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben und über Nacht gerührt. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff entfernt und dieser mit Et_2O (2 x

5 mL) und Pentan (10 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird $\text{PhBr}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**60**) als farbloser Feststoff erhalten (666 mg, 849 μmol , 62%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): δ = keine Signal aufgrund geringer Löslichkeit.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): δ = 24.9 (s).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): δ = -2.9 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ = 24.9 (s).

Reduktion von $\text{PhCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (**59** zu **61**)

Zu einer Suspension von $\text{PhCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}$ (16.5 mg, 23.7 μmol) in C_6D_6 (0.6 mL) wird $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$ (23.4 mg, 47.5 μmol) gegeben. Die zunächst grüne Lösung färbt sich binnen weniger Minuten dunkelrot.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): δ = -3.2 (s, FWHM = 210 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): δ = 18.4 (d, $^2J_{\text{P-P}}$ = 52 Hz), 35.9 (d, $^2J_{\text{P-P}}$ = 52 Hz).

$\text{PhCl}_2\text{B}\cdot\{\text{C}[(\text{PPh}_2)_2\text{C}_3\text{H}_6]\}$ (**64**)

Eine Lösung von $\{\text{C}[(\text{PPh}_2)_2\text{C}_3\text{H}_6]\}$ (80.5 mg, 190 μmol) in Toluol (5 mL) wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit PhBCl_2 (30.0 mg, 189 μmol) versetzt. Nach 20 min wird die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und mit Hexan (5 mL) versetzt. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen farblosen Feststoff entfernt. Dieser wird mit Et_2O (3 x 1 mL) und Pentan (4 mL) gewaschen und im HV getrocknet (51.9 mg, 89.0 μmol , 47%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, CD_2Cl_2): δ = 13.1 (s).

IME· BBr_2Ph (**65**):

IME (380 mg, 3.95 mmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer gerührten Lösung von PhBBr_2 (915 mg, 3.69 mmol) in Toluol (15 mL) getropft. Die

Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und mit Hexan (10 mL) versetzt. Der gebildete orangefarbene Feststoff wird abgetrennt und mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Zweimaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ bei -30 °C liefert IMe·BBr₂Ph (**65**) als farblosen kristallinen Feststoff, der im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wird (1.05 g, 3.05 mmol, 83%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.98 (s, 6H, NCH₃), 5.29 (s, 2H, NCHCHN), 7.12-7.16 (m, 1H, C_{ar}H), 7.25-7.28 (m, 2H, C_{ar}H), 8.18-8.19 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -4.9 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 38.79 (NCH₃), 121.90 (NCHCHN), 127.32 (m-C_{ar}H), 129.34 (p-C_{ar}H), 134.67 (o-C_{ar}H).

IMes·BBr₂Ph (**66**):

IMes (430 mg, 1.41 mmol) wird portionsweise zu einer gerührten Lösung von PhBBr₂ (350 mg, 1.41 mmol) in Hexan (15 mL) gegeben. Die klare Lösung wird über Nacht gerührt und der ausgefallene Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt. Umkristallisation aus siedendem CH₂Cl₂/Et₂O (1/1, 15 mL) liefert bei -30 °C IMes·BBr₂Ph (**66**) in Form eines farblosen Feststoffes (310 mg, 561 μmol, 40%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.03 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 2.05 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 5.71 (s, 2H, NCHCHN), 6.55 (br s, 4H, C_{ar}HCH₃), 6.86-6.92 (m, 3H, C_{ar}H), 7.83-7.86 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -3.9 (s).

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.07 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 2.30 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 6.79-6.83 (m, 6H, C_{ar}H), 6.86-6.91 (m, 1H, C_{ar}H), 7.02 (s, 2H, NCHCHN), 7.32-7.36 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.2 (s). ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.93 (C_{ar}CH₃), 21.13 (C_{ar}CH₃), 124.43 (NCHCHN), 125.83 (C_{ar}), 126.13 (C_{ar}), 129.28 (C_{ar}), 134.70 (C_{ar}), 134.78 (C_{ar}), 135.38 (C_{ar}), 140.17 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für C₂₇H₂₉BBr₂N₂: C 58.73, H 5.29, N 5.07; gef.: C 58.93, H 5.30, N 5.12.

IMe·B(SnMe₃)₂Ph (67):

IMe·BBr₂Ph (331 mg, 963 μmol) wird in THF (30 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Während der tropfenweisen Zugabe einer Lösung von Me₃SnLi (0.35 M in THF, 5.5 mL, 1.93 mmol) färbt sich die Reaktionsmischung leuchtend rot. Es wird langsam auf RT erwärmt was zu einer Braunfärbung der klaren Lösung führt. Nach Filtration über Celite wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der bleibende gelbliche Rückstand mit Hexan (3 x 5 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wird IMe·B(SnMe₃)₂Ph (67) als blassgelber Feststoff erhalten (280 mg, 541 μmol, 56%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 18H, ²J_{H-Sn} = 36.96, 38.61 Hz), 2.85 (s, 6H, NCH₃), 5.51 (s, 2H, NCHCHN), 7.01-7.06 (m, 1H, C_{ar}H), 7.19-7.23 (m, 2H, C_{ar}H), 7.24-7.29 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = –22.9 (s, ¹J_{B-Sn} = 467.6, 478.4 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = –7.50 (s, SnCH₃), 37.69 (NCH₃), 120.18 (NCHCHN), 120.68 (p-C_{ar}H), 123.39 (m-C_{ar}H), 134.44 (o-C_{ar}H). ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, C₆D₆): δ = –52.3 (q, ¹J_{Sn-B} = 484.3 Hz). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₇H₃₁BN₂Sn₂: C 39.90, H 6.11, N 5.47; gef.: C 39.96, H 5.68, N 5.37.

IMes·B(SnMe₃)₂Ph (68):

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von IMes·BBr₂Ph (377 mg, 683 μmol) in THF (30 mL) wird tropfenweise Me₃SnLi (1.37 mmol, 3.67 mL, 0.37 M in THF) gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf RT wird noch 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der braune schleimige Rückstand wird mittels Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt (Laufmittel: Hexan/CH₂Cl₂ = 10/1). IMes·B(SnMe₃)₂Ph (68) wird als beigefarbener Feststoff erhalten (25.2 mg, 35.0 μmol, 5%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 18H, ²J_{H-Sn} = 36.24, 37.96 Hz), 2.00 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 2.04 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 5.61 (s, 2H, NCHCHN), 6.55 (s, 4H, C_{ar}H), 6.74-6.82 (m, 3H, C_{ar}H), 7.33-7.38 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = –20.3 (s, ¹J_{B-Sn} = 485.5 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 1.42 (s, SnCH₃), 19.11 (C_{ar}CH₃), 20.84 (C_{ar}CH₃), 122.43 (NCHCHN), 123.58 (C_{ar}), 126.03 (C_{ar}), 129.84 (C_{ar}), 134.92 (C_{ar}), 135.72 (C_{ar}), 138.27 (C_{ar}), 139.35 (C_{ar}). ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (186.50 MHz, C₆D₆): δ = –51.1 (q, ¹J_{Sn-B} =

485.5 Hz). **El. Anal.** (%) ber. für $C_{33}H_{47}BN_2Sn_2$: C 55.05, H 6.58, N 3.89; gef.: C 54.22, H 6.43, N 3.79.

2.4 NHC·BX₃: Ein Basen-stabilisierter μ_3 -Borid-Komplex

IMe·BF₃ (75):

BF₃·OEt₂ (1.50 g, 10.6 mmol) wird in Et₂O (15 mL) vorgelegt und eine Lösung von IMe (800 mg, 8.32 mmol) in Et₂O (10 mL) bei RT zugetropft. Der augenblicklich entstehende Feststoff wird abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Umkristallisation aus CH₂Cl₂ bei –30 °C liefert IMeBF₃ als farblosen Feststoff (1.22 g, 7.44 mmol, 89%).

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (s, 6H, NCH₃), 6.91 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (128.38 MHz, CDCl₃): δ = –0.2 (q, ¹J_{B-F} = 36.4 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 36.63 (NCH₃), 122.05 (NCHCHN). ¹⁹F-NMR (376.51 MHz, CDCl₃): δ = –140.1 (q, ¹J_{F-B} = 36.3 Hz).

IMe·BBr₃ (76):

Eine Lösung von IMe (954 mg, 9.92 mmol) in Toluol (15 mL) wird bei RT zu einer Lösung von BBr₃ (2.42 g, 9.66 mmol) in Toluol (15 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und aus CH₂Cl₂ bei –30 °C umkristallisiert. Man erhält IMeBBr₃ (76) als farblosen Feststoff (1.70 g, 4.90 mmol, 51%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.37 (s, 6H, NCH₃), 5.24 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = –16.1 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 39.86 (NCH₃), 122.21 (NCHCHN).

IMe·BI₃ (77):

Unter Lichtausschluss wird BI₃ (150 mg, 383 μmol) in Hexan (20 mL) zu einer Lösung von IMe (36.5 mg, 380 μmol) in Hexan (10 mL) getropft. Der augenblicklich ausfallende Feststoff wird abgetrennt und mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Trocknen im HV liefert IMeBI₃ (77) als blassgelben Feststoff (140 mg, 287 μmol, 76%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 3.39 (s, 6H, NCH₃), 5.09 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -74.7 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 41.64 (NCH₃), 122.18 (NCHCHN).

ItBu·BF₃ (78):

Ein Überschuss von BF₃·OEt₂ (185 mg, 1.30 mmol) wird langsam zu einer Lösung von ItBu (206 mg, 1.14 mmol) in Toluol (10 mL) getropft. Wenig farbloser Feststoff fällt aus. Nach 2 h bei RT wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels im HV liefert ItBu·BF₃ (78) als farblosen Feststoff (235 mg, 947 μmol, 83%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.50 (s, 18H, NCCH₃), 6.39 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -0.2 (q, ¹J_{B-F} = 33.6 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 30.97 (NCCH₃), 62.16 (NCCH₃), 117.28 (NCHCHN).

ItBu·BCl₃ (79):

ItBu (293 mg, 1.63 mmol) wird in Toluol (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von BCl₃ (1.83 mmol, 214 mg) in Toluol (5.32 mL) wird unter kräftigem Rühren zugetropft und die entstandene Suspension wird auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV bleibt das Rohprodukt als hellroter klebriger Feststoff zurück. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol bei -30 °C liefert analysenreines ItBu·BCl₃ (79) als farblosen Feststoff (301 mg, 1.01 mmol, 62%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.58 (s, 18H, NCCH₃), 6.33 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 3.0 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 32.42

(NCCH₃), 66.33 (NCCH₃), 120.50 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₁H₂₀BCl₃N₂: C 44.42, H 6.78, N 9.42; gef.: C 44.62, H 6.84, N 9.29.

Reaktion von *It*Bu mit BBr₃ (80** und **81**):**

Zyklische Spezies **81**: BBr₃ (2.00 g, 7.98 mmol) wird bei –78 °C zu einer Lösung von *It*Bu (1.43 g, 7.93 mmol) in Toluol (80 mL) getropft. Unter Rühren wird langsam auf RT erwärmt und das Volumen der Reaktionsmischung anschließend im Vakuum auf ca. 40 mL eingengt. Nach 12 h bei –30 °C können farblose Kristalle von **81** abgetrennt und mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen werden (2.26 g, 6.46 mmol, 81%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (s, 6H, NC(CH₃)₂), 1.50 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 2.45 (br s, 2H, BCH₂), 5.94 (d, 1H, ¹J_{H-H} = 2.00 Hz, NCHCHN), 6.27 (d, 1H, ¹J_{H-H} = 2.00 Hz, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = –6.9 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 29.78 (NC(CH₃)₂), 30.64 (NC(CH₃)₃), 60.77 (NC(CH₃)₃), 64.28 (NC(CH₃)₂), 113.21 (NCHCHN), 122.49 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₁H₁₉BBr₂N₂: C 37.76, H 5.47, N 8.01; gef.: C 37.50, H 5.41, N 7.98.

Addukt **80**: Eine Lösung von *It*Bu (34.0 mg, 189 μmol) in Toluol (0.5 mL) wird in einem *J. Young*-NMR-Rohr in flüssigem Stickstoff eingefroren. BBr₃ (50.0 mg, 200 μmol) wird zugegeben und die beginnende Reaktion wird sofort mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Zunächst kann ein scharfes Signal bei δ = –16.4 (**80**) beobachtet werden. Nach 20 min kann dieses Signal nicht mehr, stattdessen neben freiem BBr₃ ein Signal bei δ = –6.9 (**81**) beobachtet werden.

Reaktion von *It*Bu mit BI₃ (82** und **83**):**

Zyklische Spezies **83**: Zu einer Lösung von BI₃ (150 mg, 383 μmol) in Hexan (15 mL) wird bei –78 °C eine Lösung von *It*Bu (70 mg, 388 μmol) in Hexan (15 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT erwärmt und der ausgefallene Feststoff abgefrittet. Nach Waschen mit Pentan (3 x 5 mL) und Trocknen im HV wird das Produkt **83** als blassgelber Feststoff (124 mg, 279 μmol, 73%) erhalten. An Licht zersetzt sich das Produkt.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ = 1.08 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.94 (br s, 2H, BCH_2), 5.81 (d, 1H, $^1J_{\text{H-H}} = 1.90$ Hz, NCHCHN), 6.19 (d, 1H, $^1J_{\text{H-H}} = 1.90$ Hz, NCHCHN). **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.46 MHz, C_6D_6): δ = -31.4 (s). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.76 MHz, C_6D_6): δ = 29.59 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 31.09 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 61.33 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 64.95 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 113.18 (NCHCHN), 122.84 (NCHCHN).

$[\{(\text{CO})_3\text{Co}\}_3(\mu_3\text{-B}\cdot\text{IMes})]$ (84**):**

$\text{IMes}\cdot\text{BBr}_3$ (100 mg, 180 μmol) und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (122 mg, 629 μmol) werden bei -78 °C mit Toluol (15 mL) versetzt. Die zunächst farblose Suspension wird 1 h gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Filtration der dunklen Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der bleibende Rückstand mit warmem Hexan (5 x 5 mL) extrahiert. Das Volumen der vereinten Lösungen wird im Vakuum auf 10 mL verringert. Nach 2 d bei -30 °C erhält man $[\{(\text{CO})_3\text{Co}\}_3(\mu_3\text{-B}\cdot\text{IMes})]$ (**84**) als dunkelroten kristallinen Feststoff (37.5 mg, 50.4 μmol , 28%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ = 2.06 (m, 12H, o- CH_3), 2.07 (m, 6H, p- CH_3), 5.62 (s, 2H, NCHCHN), 6.76 (m, 4H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). **$^{11}\text{B-NMR}$** (160.46 MHz, C_6D_6): δ = 88.9 (br s, FWHM = 240 Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$** (125.76 MHz, C_6D_6): δ = 18.42 (o- CH_3), 20.96 (p- CH_3), 123.82 (NCHCHN), 130.51 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 134.73 (NCCCH), 135.19 (NCCCH), 140.41 (NCCCCHC), 206.22 (CO). **IR** (Hexanlösung): 2098 (w), 2071 (m), 2044 (m), 2009 (s), 1979 (w), 1963 (w, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BCo}_3\text{N}_2\text{O}_9$: C 48.42, H 3.25, N 3.76; gef.: C 47.94, H 3.57, N 3.52.

2.5 Synthese Basen-stabilisierter Diborene

IME·BCl₂Mes (92):

Eine Lösung von IMe (1.72 g, 17.9 mmol) in Et₂O (25 mL) wird bei RT zu einer Lösung von MesBCl₂ (3.44 g, 17.1 mmol) in Et₂O (25 mL) getropft und für 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Et₂O (20 mL) und Pentan (2 x 20 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus siedendem CH₂Cl₂/Et₂O wird bei –30 °C farbloses IMe·BCl₂Mes erhalten (4.28 g, 14.4 mmol, 84%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.23 (m, 3H, C_{ar}CH₃), 2.46 (m, 6H, C_{ar}CH₃), 3.12 (s, 6H, NCH₃), 5.47 (s, 2H, NCHCHN), 6.84 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.3 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 20.94 (p-C_{ar}CH₃), 24.14 (o-C_{ar}CH₃), 37.81 (NCH₃), 121.26 (NCHCHN), 130.54 (C_{ar}), 135.61 (C_{ar}), 140.97 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₄H₁₉BCl₂N₂: C 56.61, H 6.45, N 9.43; gef.: C 56.96, H 6.55, N 9.51.

IME·BCl₂Dur (93):

Eine Lösung von IMe (1.02 g, 10.6 mmol) in Et₂O (20 mL) wird bei RT zu einer Lösung von DurBCl₂ (2.27 g, 10.6 mmol) in Et₂O (20 mL) getropft und für 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Et₂O (15 mL) und Pentan (2 x 20 mL) gewaschen. Durch Umkristallisation aus siedendem CH₂Cl₂/Et₂O wird bei –30 °C farbloses IMe·BCl₂Dur erhalten (2.25 g, 7.23 mmol, 68%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.18 (m, 6H, C_{ar}CH₃), 2.36 (m, 6H, C_{ar}CH₃), 3.06 (s, 6H, NCH₃), 5.42 (s, 2H, NCHCHN), 6.93 (m, 1H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.4 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 19.79 (C_{ar}CH₃), 20.80 (C_{ar}CH₃), 37.84 (NCH₃), 121.11 (NCHCHN), 130.70 (C_{ar}), 133.63 (C_{ar}), 137.42 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₅H₂₁BCl₂N₂: C 57.92, H 6.75, N 9.01; gef.: C 57.86, H 6.75, N 8.92.

IMe·(Mes)B=B(Mes)·IMe (94):

Zu IMe·BCl₂Mes (481 mg, 1.62 mmol) und frisch geschnittenem Lithium (150 mg, 21.6 mmol) wird THF (30 mL) gegeben. Der Reaktionskolben wird im Wasserbad auf RT gehalten. Binnen Sekunden färbt sich die Reaktionslösung rot. Nach 50 min wird Hexan (30 mL) zur THF-Lösung gegeben und über Celite filtriert. Es wird mit Hexan (10 mL) nachgewaschen und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Sorgfältiges Trocknen im HV bei 50 °C liefert IMe·(Mes)B=B(Mes)·IMe (**94**) als dunkelroten Feststoff (341 mg, 754 μmol, 94%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.13 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.41 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.52 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.78 (s, 6H, NCH₃), 3.14 (s, 6H, NCH₃), 5.75 (d, 2H, NCHCHN, ³J_{H-H} = 1.98 Hz), 5.84 (d, 2H, NCHCHN, ³J_{H-H} = 1.98 Hz), 7.05 (m, 2H, C_{ar}H), 7.13 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.1 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 21.49 (p-C_{ar}CH₃), 24.99 (o-C_{ar}CH₃), 25.19 (o-C_{ar}CH₃), 35.46 (NCH₃), 36.10 (NCH₃), 118.34 (NCHCHN), 118.83 (NCHCHN), 130.50 (C_{ar}), 139.85 (C_{ar}), 141.14 (C_{ar}). UV/Vis (Et₂O-Lösung): 300.0 nm, ε = 4723 mol L⁻¹ cm⁻¹; 461.0 nm, ε = 5713 mol L⁻¹ cm⁻¹; 535.0 nm, ε = 10505 mol L⁻¹ cm⁻¹. **El. Anal.** (%) ber. für C₂₈H₃₈B₂N₄: C 74.36, H 8.47, N 12.39; gef.: C 74.52, H 8.25, N 12.29.

IMe·(Dur)B=B(Dur)·IMe (95):

Zu IMe·BCl₂Dur (554 mg, 1.78 mmol) und frisch geschnittenem Lithium (140 mg, 20.2 mmol) wird THF (30 mL) gegeben. Der Reaktionskolben wird im Wasserbad auf RT gehalten. Binnen Sekunden färbt sich die Reaktionslösung rot. Nach 50 min wird Hexan (30 mL) zur THF-Lösung gegeben und über Celite filtriert. Es wird mit Hexan (10 mL) nachgewaschen und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Sorgfältiges Trocknen im HV bei 50 °C liefert IMe·(Dur)B=B(Dur)·IMe (**95**) als dunkelroten Feststoff (361 mg, 750 μmol, 85%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 2.21 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.40 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 2.58 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.82 (s, 6H, NCH₃), 3.06 (s, 6H, NCH₃), 5.77 (d, 2H, NCHCHN, ³J_{H-H} = 1.91 Hz), 5.86 (d, 2H, NCHCHN, ³J_{H-H} = 1.91 Hz), 6.94 (s, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.7 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 20.47 (C_{ar}CH₃), 21.60 (C_{ar}CH₃), 22.12

(C_{ar}CH₃), 22.27 (C_{ar}CH₃), 35.43 (NCH₃), 36.10 (NCH₃), 118.38 (NCHCHN), 118.55 (NCHCHN), 126.95 (C_{ar}H), 131.54 (C_{ar}CH₃), 132.02 (C_{ar}CH₃), 135.40 (C_{ar}CH₃), 137.28 (C_{ar}CH₃). **UV/Vis** (Et₂O-Lösung): 299.0 nm, $\epsilon = 1914 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; 463.0 nm, $\epsilon = 2200 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; 538.0 nm, $\epsilon = 4126 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₄₂B₂N₄: C 75.02, H 8.81, N 11.66; gef.: C 74.88, H 9.10, N 11.54.

2.6 Synthese von Diborenen in Abhängigkeit der Substituenten/Liganden

IMe·BCl₂Ph (96):

IMe (307 mg, 3.19 mmol) wird in Toluol (5 mL) gelöst und bei -30 °C zu einer gerührten Lösung von PhBCl₂ (507 mg, 3.19 mmol) in Toluol (5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und mit Hexan (5 mL) versetzt. Nach 30 min wird der gebildete orangefarbene Feststoff abgetrennt und mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen. Zweimaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ bei -30 °C liefert IMe·BCl₂Ph (96) als farblosen kristallinen Feststoff, der im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wird (733 mg, 2.88 mmol, 90%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.00$ (s, 6H, NCH₃), 5.31 (s, 2H, NCHCHN), 7.16-7.23 (m, 1H, C_{ar}H), 7.28-7.35 (m, 2H, C_{ar}H), 8.03-8.10 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.8$ (s).

1,4-Di(cyclohexylmethyl)-1,4-diazabutadien

Aminomethylcyclohexan (19.3 g, 176 mmol) wird in Methanol (100 mL) gelöst und mit einem Tropfen Essigsäure versetzt. Bei 0 °C wird Glyoxal (12.4 g, 85.3 mmol, 50% in H₂O) zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h auf 50 °C erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei RT gerührt und der ausgefallene blassgelbe Feststoff anschließend abfiltriert. Das Volumen des Filtrates wird im Vakuum auf 50 mL reduziert und für 5 d bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff kann abgetrennt und im HV getrocknet werden (14.8 g, 59.7 mmol, 70%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.91-1.01 (m, 4H, Cy), 1.12-1.31 (m, 6H, Cy), 1.64-1.76 (m, 12H, Cy), 3.41 (d, 4H, ³J_{H-H} = 6.42 Hz, NCH₂), 7.87 (br s, 2H, NCHCHN). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 26.16 (Cy), 26.62 (Cy), 31.52 (Cy), 38.84 (Cy), 68.64 (NCH₂), 162.24 (NCHCHN).

1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazoliumchlorid:

Ausgehend von 1,4-Di(cyclohexylmethyl)-1,4-diazabutadien: 1,4-Di(cyclohexylmethyl)-1,4-diazabutadien (5.00 g, 20.1 mmol) wird in Ethylacetat (80 mL) auf 70 °C erhitzt. Eine Suspension von Paraformaldehyd (600 mg, 20.0 mmol) in HCl (3.94 mL, 20.5 mmol, 5.20 M in Et₂O) wird portionsweise hinzugegeben. Die dunkle Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune, schleimige Rückstand kann weder durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Umkristallisation weiter gereinigt werden.

Ausgehend von Aminomethylcyclohexan: Aminomethylcyclohexan (12.5 g, 110 mmol) wird innerhalb von 1 h zu einer gerührten Suspension von Paraformaldehyd (3.31 g, 110 mmol) in Toluol (40 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und ein weiteres Äquivalent Amin (12.5 g, 110 mmol) wird binnen 1 h hinzugegeben. Nach weiteren 10 min wird wässrige HCl (5.95 M, 18.6 mL, 111 mmol) langsam zugetropft und die Mischung auf RT erwärmt. Die langsame Zugabe von Glyoxal (16.0 g, 110 mmol, 40% in H₂O) innerhalb 1 h führt zur Bildung einer braunen Emulsion, die über Nacht gerührt wird. Unter vermindertem Druck werden alle flüchtigen Bestandteile bei 100 °C entfernt. Der klebrige Teer wird sorgfältig im HV bei 130 °C getrocknet und verfestigt sich beim Abkühlen auf RT. Bei -196 °C wird die kompakte Masse aufgebrochen und zerkleinert und der erhaltene hochgradig hygroskopische Feststoff (30.4 g, 102 mmol, 93%) kann ohne weitere Reinigung zur weiteren Synthese verwendet werden.

¹H-NMR (500.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.96-1.24 (m, 10H, Cy), 1.54-1.59 (m, 4H, Cy), 1.60-1.65 (m, 2H, Cy), 1.66-1.72 (m, 4H, Cy), 1.78-1.88 (m, 2H, Cy), 4.16 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.25 Hz, NCH₂), 7.39 (d, 2H, ⁴J_{H-H} = 1.60 Hz, NCHCHN), 10.65 (t, 1H, ⁴J_{H-H} = 1.60 Hz, NCHN). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, CDCl₃): δ = 25.38 (Cy), 25.89 (Cy), 30.05 (Cy), 38.49 (Cy), 55.82 (NCH₂), 122.32 (NCHCHN), 138.42 (NCHN).

1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazol-2-yliden (97):

Zu 1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazoliumchlorid (3.08 g, 8.83 mmol) und ölfreiem NaH (319 mg, 13.3 mmol) wird in einem Schlenkkolben THF (50 mL) gegeben. Entstehendes H₂ Gas wird über einen Blasenähler registriert und abgeleitet. Nachdem die Suspension über Nacht gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der klebrige Rückstand wird mit warmem Hexan (5 x 10 mL) extrahiert. Das Volumen der vereinigten Hexanlösungen wird im HV auf ca. 50% verringert. Nach 3 d bei -30 °C kann ein brauner Feststoff abgetrennt und erneut aus Hexan umkristallisiert werden. Das freie Carben **97** wird als farbloser Feststoff erhalten (320 mg, 1.23 mmol, 14%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.81-0.91 (m, 4H, Cy), 0.98-1.13 (m, 6H, Cy), 1.48-1.54 (m, 2H, Cy), 1.56-1.64 (m, 8H, Cy), 1.71-1.80 (m, 2H, Cy), 3.78 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.15 Hz, NCH₂), 6.49 (s, 2H, NCHCHN). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 26.15 (Cy), 26.81 (Cy), 31.05 (Cy), 39.93 (Cy), 57.58 (NCH₂), 118.98 (NCHCHN), 216.08 (NCN).

IBip·BEt₃ (98):

1,3-Di(cyclohexylmethyl)imidazoliumchlorid (8.05 g, 27.1 mmol) wird in THF (40 mL) unter leichtem Erwärmen gelöst. Beim Zutropfen von K[BEt₃H] (1.0 M in THF, 28.0 mL, 28.0 mmol) ist augenblicklich die Entwicklung von Gas zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt und der Rückstand mit Wasser (5 x 30 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Mehrfaches Kristallisieren aus Pentan bei -30 °C liefert das analysenreine farblose Produkt **98** (6.98 g, 19.5 mmol, 72%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.72-0.82 (m, 4H, Cy), 0.94-1.10 (m, 12H, Cy + BCH₂), 1.21 (t, 9H, ³J_{H-H} = 7.58 Hz, BCH₂CH₃), 1.44-1.58 (m, 10H, Cy), 1.61-1.71 (m, 2H, Cy), 3.89 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.60 Hz, NCH₂), 6.09 (s, 2H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -12.8 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 12.24 (BCH₂CH₃), 15.21 (br, BCH₂CH₃), 26.09 (Cy), 26.52 (Cy), 30.63 (Cy), 39.46 (Cy), 54.99 (NCH₂), 119.90 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für C₂₃H₄₃BN₂: C 77.08, H 12.09, N 7.82; gef.: C 77.02, H 11.93, N 7.87.

Schmelzpunkt: 83 °C.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{IBip}]$ (99**):**

Eine Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (20.0 mg, 98.0 μmol) und 1,3-Di(cyclohexylmethyl)-imidazol-2-yliden (25.5 mg, 98.0 μmol) in C_6D_6 (0.5 mL) wird durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und für 4 h bestrahlt. Die Lösung nimmt eine dunkelgelbe Farbe an und Gasentwicklung ist zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand in Hexan (2 mL) gelöst. Nach 2 d bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ kann der Carbenkomplex **99** in Form hellgelber Kristalle isoliert werden (29.5 mg, 67.4 μmol , 69%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ = 0.84-0.95 (m, 4H, Cy), 1.03-1.13 (m, 6H, Cy), 1.53-1.72 (m, 12H, Cy), 4.04 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.55\text{ Hz}$, NCH_2), 4.27 (s, 5H, CpH) 6.40 (s, 2H, NCHCHN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): δ = 26.20 (Cy), 26.67 (Cy), 30.90 (Cy), 38.84 (Cy), 57.32 (NCH_2), 82.43 (Cp), 121.25 (NCHCHN), 199.98 (NCN), 235.12 (CO). **IR** (Toluollösung): 1911 (s), 1839 (m, $\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{MnN}_2\text{O}_2$: C 66.04, H 7.62, N 6.43; gef.: C 65.96, H 7.66, N 6.36.

IBip·BEt₂Br (**100**):

IBip·BEt₃ (630 mg, 1.76 mmol) wird in Hexan (50 mL) gelöst und tropfenweise unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von BBr₃ (440 mg, 1.76 mmol) in Hexan (10 mL) versetzt. Ein orangefarbenes Öl scheidet sich ab, das nach 30 min von der überstehenden Hexanlösung abgetrennt wird. Nach Waschen mit Pentan (2 x 20 mL) wird das Öl in einer Mischung aus Et₂O (15 mL) und Pentan (5 mL) gelöst. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgetrennt und mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen wird. Nach Trocknen im HV erhält man IBip·BEt₂Br (**100**) als farblosen Feststoff (466 mg, 1.14 mmol, 65%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): δ = 0.11-0.82 (m, 4H, Cy), 0.95-1.10 (m, 6H, Cy), 1.23 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.50\text{ Hz}$, BCH_2CH_3), 1.37-1.68 (m, 16H, Cy + BCH_2), 3.92 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.57\text{ Hz}$, NCH_2), 6.34 (s, 2H, NCHCHN). $^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): δ = -23.1 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, C_6D_6): δ = 11.24 (BCH_2CH_3), 18.48 (br, BCH_2CH_3), 25.90 (Cy), 26.35 (Cy), 30.42 (Cy), 39.28 (Cy), 55.89 (NCH_2), 121.63 (NCHCHN). **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BBrN}_2$: C 61.63, H 9.36, N 6.84; gef.: C 61.57, H 9.68, N 7.00.

IBip·BCl₂Dur (101):

IBip·BEt₃ (1.05 g, 2.93 mmol) und DurBCl₂ (632 mg, 2.94 mmol) werden mit Hexan (20 mL) versetzt. Aus der kräftig gerührten Reaktionslösung beginnt nach wenigen Minuten ein farbloser Feststoff auszufallen. Nach 5 h wird der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und mit Pentan (20 mL) gewaschen. Trocknen im HV liefert IBip·BCl₂Dur (**101**) in Form eines farblosen Feststoffes (1.06 g, 2.23 mmol, 76%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.57-0.66 (m, 4H, Cy), 0.91-1.13 (m, 6H, Cy), 1.35-1.41 (m, 4H, Cy), 1.47-1.56 (m, 6H, Cy), 1.75-1.84 (m, 2H, Cy), 3.72 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.55 Hz, NCH₂), 6.01 (s, 2H, NCHCHN), 6.91 (s, 1H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.7 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 20.00 (C_{ar}CH₃), 20.97 (C_{ar}CH₃), 25.86 (Cy), 26.49 (Cy), 30.50 (Cy), 37.45 (Cy), 56.10 (NCH₂), 120.56 (NCHCHN), 130.62 (C_{ar}), 133.68 (C_{ar}), 137.45 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für C₂₇H₄₁BCl₂N₂: C 68.22, H 8.69, N 5.89; gef.: C 68.43, H 8.65, N 6.13.

IBip·BCl₂Ph (102):

Ausgehend von IBip: Zu einer Lösung von PhBCl₂ (1.00 g, 6.30 mmol) in Hexan (5 mL) wird eine Lösung von IBip (1.64 g, 6.30 mmol) in Benzol (10 mL) getropft. Nach 1 h wird das Lösungsmittel der öligen Reaktionsmischung im HV entfernt und der klebrige Rückstand mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus siedendem CH₂Cl₂/Hexan bei -30 °C wird das Produkt **102** als farbloser Feststoff erhalten (790 mg, 1.88 mmol, 30%).

Ausgehend von IBip·BEt₃: IBip·BEt₃ (500 mg, 1.40 mmol) und PhBCl₂ (222 mg, 1.40 mmol) werden in Hexan (25 mL) gelöst. Nach wenigen Minuten fällt ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Nach 2 h bei RT wird der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt, mit Pentan (20 mL) gewaschen und im HV getrocknet (503 mg, 1.20 mmol, 86%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.57-0.65 (m, 4H, Cy), 0.90-1.13 (m, 6H, Cy), 1.25-1.30 (m, 4H, Cy), 1.45-1.54 (m, 6H, Cy), 1.61-1.71 (m, 2H, Cy) 3.79 (d, 4H, ³J_{H-H} = 7.60 Hz, NCH₂), 5.97 (s, 2H, NCHCHN), 7.16-7.19 (m, 1H, C_{ar}H), 7.28-7.32 (m, 2H, C_{ar}H), 8.07-8.09 (m, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 25.80 (Cy), 26.44 (Cy), 30.29 (Cy), 38.31 (Cy), 56.24 (NCH₂), 121.22

(NCHCHN), 126.94 (C_{ar}), 127.79 (C_{ar}), 133.35 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für $C_{23}H_{33}BCl_2N_2$: C 65.89, H 7.93, N 6.68; gef.: C 65.68, H 8.12, N 6.84.

IMe^{Me}·BCl₂Dur (103):

Eine Lösung von DurBCl₂ (550 mg, 2.56 mmol) in Et₂O (15 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung von IMe^{Me} (318 mg, 2.56 mmol) in Et₂O (15 mL) versetzt. Nach 1 h wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt und mit Et₂O/Hexan (2/1, 3 x 10 mL) gewaschen. Das blassgelbe Produkt wird im HV getrocknet (480 mg, 1.41 mmol, 55%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.05 (s, 6H, NCCH₃), 2.22 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.45 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 3.15 (s, 6H, NCH₃), 6.97 (s, 1H, C_{ar}H). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.9 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 7.84 (NCCH₃), 19.99 (C_{ar}CH₃), 20.90 (C_{ar}CH₃), 33.67 (NCH₃), 124.31 (NCCH₃), 130.58 (C_{ar}), 133.65 (C_{ar}), 137.39 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für $C_{17}H_{25}BCl_2N_2$: C 60.21, H 7.43, N 8.26; gef.: C 59.96, H 7.27, N 8.18.

IBip·(Ph)B=B(Ph)·IBip (104):

Benzol (7 mL) wird zu einer Mischung von IBip·BCl₂Ph (90.0 mg, 215 μ mol) und [Ti{N(*t*Bu)Ph}₃] (212 mg, 430 μ mol) gegeben und für 10 min gerührt. Die anfangs grüne Lösung nimmt in weniger als 1 min eine dunkelrote Farbe an. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand wird in Hexan (5 mL) aufgenommen. Nach Filtration wird die Lösung für 2 d bei -25 °C gelagert. Das zusammen mit [Ti{N(*t*Bu)Ph}₃Cl] kristallisierte Produkt kann abgetrennt und durch mehrfaches Kristallisieren bei -30 °C aus Hexan isoliert werden (29.8 mg, 42.8 μ mol, 40%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.75-0.85 (m, 8H, Cy), 1.06-1.31 (m, 12H, Cy), 1.48-1.67 (m, 20H, Cy), 1.85-1.95 (m, 4H, Cy), 3.32 (dd, 4H, ²J_{H-H} = 13.60 Hz, ³J_{H-H} = 6.28 Hz, NCH₂), 4.28 (dd, 4H, ²J_{H-H} = 13.64 Hz, ³J_{H-H} = 8.75 Hz, NCH₂), 6.27 (s, 4H, NCHCHN), 6.95-6.99 (m, 2H, C_{ar}H), 7.08-7.11 (m, 4H, C_{ar}H), 7.21-7.25 (m, 4H, C_{ar}H). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 26.0 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 26.00 (Cy), 26.15 (Cy), 26.90 (Cy), 30.86 (Cy), 31.10 (Cy), 37.31 (Cy), 55.07 (NCH₂), 118.56 (NCHCHN), 120.74 (NCHCHN), 127.15 (C_{ar}), 127.78 (C_{ar}), 133.50 (C_{ar}). **UV/Vis** (Et₂O-Lösung): 282.0,

486.0, 560.0 nm. **El. Anal.** (%) ber. für C₄₆H₆₆B₂N₄: C 79.31, H 9.55, N 8.04; gef.: C 79.00, H 9.61, N 8.34.

IBip·(Dur)B=B(Dur)·IBip (105):

Frisch geschnittene Lithium Stücke (65 mg, 9.37 mmol) werden bei RT zu einer Lösung von IBip·BCl₂Dur (500 mg, 1.05 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelrot und wird für 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 3 mL) extrahiert. Nach 2 d bei -25 °C wird ein orangefarbener Niederschlag entfernt und das Volumen der verbleibenden Lösung zur Hälfte verringert. Nach weiteren 3 d bei -25 °C kann ein dunkelroter klebriger Bodensatz, der zu Teilen das Produkt enthält, abgetrennt und im HV getrocknet werden. Eine weitere Reinigung des Produktes durch Kristallisation oder Waschen gelingt nicht.

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 26.1 (br s, B=B), -14.8 (d, J_{B-H} = 88.5 Hz), -19.0 (d, J_{B-H} = 78.4 Hz), -23.5 (d, J_{B-H} = 78.0 Hz). **UV/Vis** (Et₂O-Lösung): 304.0, 471.0, 548.0 nm.

IMe^{Me}·(Dur)B=B(Dur)·IMe^{Me} (106):

Zu einer Lösung von IMe^{Me}·BCl₂Dur (210 mg, 619 μmol) in THF (15 mL) werden Lithium Stücke (25.0 mg, 3.60 mmol) gegeben. Die sich schnell rot färbende Reaktionsmischung wird für 1.5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wird der verbleibende Rückstand mit Hexan (3 x 5 mL) extrahiert. Nach 2 d bei -25 °C können aus der Lösung rote Kristalle entnommen und im HV getrocknet werden (140 mg, 261 μmol, 84%)

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.3-1.38 (m, 6H, NCCH₃), 1.49-1.50 (m, 6H, NCCH₃), 2.36 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.38 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.44 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.61 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.97 (s, 6H, NCH₃), 3.15 (s, 6H, NCH₃), 6.96 (s, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.7 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 8.24 (NCCH₃), 8.78 (NCCH₃), 20.58 (C_{ar}CH₃), 21.69 (C_{ar}CH₃), 21.93 (C_{ar}CH₃), 22.19 (C_{ar}CH₃), 31.87 (NCH₃), 33.45 (NCH₃), 120.72 (NCCH₃), 121.94 (NCCH₃), 126.56 (C_{ar}), 131.37 (C_{ar}), 131.83 (C_{ar}), 135.48 (C_{ar}), 137.23 (C_{ar}). **UV/Vis** (THF-Lösung): 294.0, 472.0, 534.0 nm. **El. Anal.** (%) ber. für C₃₄H₅₀B₂N₄: C 76.13, H 9.40, N 10.44; gef.: C 75.84, H 9.26, N 10.82.

2.7 Reduktion von Phosphan-Boran Addukten

Me₃P·BCl₂Mes (107):

Zu einer Lösung von MesBCl₂ (120 mg, 597 μmol) in Pentan (10 mL) wird tropfenweise PMe₃ (59.1 mg, 777 μmol) gegeben. Ein farbloser Niederschlag fällt aus der Reaktionsmischung aus, welche für weitere 10 min bei RT gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das farblose Produkt sorgfältig im HV getrocknet (165 mg, 596 μmol, 99%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.69 (d, 9H, ¹J_{H-P} = 11.34 Hz, PCH₃), 2.17 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2.75 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 6.86 (s, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 2.0 (d, ¹J_{B-P} = 111 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 7.72 (d, ¹J_{C-P} = 39.60 Hz), 20.73 (C_{ar}CH₃), 27.63 (C_{ar}CH₃), 131.34 (C_{ar}), 136.63 (C_{ar}), 143.19 (C_{ar}). ³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -12.5 (br q, ¹J_{P-B} = 111 Hz).

Et₃P·BCl₂Mes (108):

Zu einer Lösung von MesBCl₂ (1.00 g, 4.98 mmol) in Hexan (5 mL) wird eine Lösung von PEt₃ (580 mg, 4.91 mmol) in Hexan (2 mL) getropft. Ein farbloser Niederschlag tritt augenblicklich auf, der nach 20 min abgetrennt und mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen wird. Das farblose Produkt **108** wird im HV getrocknet (1.28 g, 4.02 mmol, 82%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.57 (dt, 9H, ³J_{H-P} = 11.34 Hz, ³J_{H-H} = 7.66 Hz, PCH₂CH₃), 1.42 (dq, 6H, ²J_{H-P} = 10.23 Hz, ³J_{H-H} = 7.66 Hz, PCH₂CH₃), 2.16 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2.81 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 6.85 (s, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 2.7 (d, ¹J_{B-P} = 78 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 6.71 (d, ²J_{C-P} = 5.36 Hz, PCH₂CH₃), 11.92 (d, ¹J_{C-P} = 33.18 Hz, PCH₂CH₃), 20.75 (C_{ar}CH₃), 28.04 (C_{ar}CH₃), 131.49 (C_{ar}), 136.67 (C_{ar}), 143.31 (C_{ar}). ³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -0.3 (br).

Reduktion $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_2\text{Mes}$:

Lithium (18.0 mg, 2.59 mmol) wird zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_2\text{Mes}$ (96.6 mg, 349 μmol) in THF (3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 2 h gerührt und der Fortschritt der Reaktion mittels ^{11}B -NMR Spektroskopie beobachtet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, es verbleibt ein farbloser Rückstand. Eine Trennung des Produktgemisches gelingt nicht.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.7$ (dd, $J = 61.3, 105.4$ Hz), -11.6 (br).

Reduktion $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_2\text{Mes}$:

Lithium (20.5 mg, 2.95 mmol) wird zu einer Lösung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{BCl}_2\text{Mes}$ (100 mg, 313 μmol) in THF (3 mL) gegeben. Die farblose Reaktionsmischung wird für 40 min gerührt und der Fortschritt der Reaktion mittels ^{11}B -NMR Spektroskopie beobachtet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, es verbleibt ein farbloser Rückstand. Eine Trennung des Produktgemisches gelingt nicht.

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -31.7$ (br q, $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$), -22.7 (dd, $J = 57.1, 102.8$ Hz).

2.8 Synthese eines B=B-haltigen Polymers

BrDurLi (111):

Eine Lösung von DurBr₂ (10.5 g, 40.0 mmol) in Et₂O (150 mL) wird auf -78 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird *n*BuLi (100 mmol, 65.8 mL, 1.52 M in Hexan) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und für 2 h gerührt. Der entstandene blassgelbe Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit Pentan (3 x 20 mL) gewaschen. Das etherfreie Produkt wird als farbloser Feststoff nach Trocknen im HV erhalten (7.10 g, 32.4 mmol, 81%).

BrDurBCl₂ (112):

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von BrDurLi (7.10 g, 32.4 mmol) in Hexan (120 mL) wird eine Lösung von BCl₃ (4.20 g, 35.7 mmol) in Hexan (15 mL) getropft. Unter kräftigem Rühren wird binnen 2 h auf RT erwärmt und weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wird über eine Umkehrfritte filtriert und mit heißem Hexan (2 x 10 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Vakuum entfernt und der blassgelbe Rückstand im dynamischen Vakuum bei erhöhter Temperatur (HeatGun) in einen in flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben sublimiert. **112** wird als farbloser Feststoff erhalten (7.02 g, 23.9 mmol, 74%).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.92 (s, 6H, C_{ar}CH₃), 2.09 (s, 6H, C_{ar}CH₃). ¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 60.8 (s). ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, C₆D₆): δ = 20.11 (C_{ar}CH₃), 21.17 (C_{ar}CH₃), 131.62 (C_{ar}), 133.59 (C_{ar}), 134.70 (C_{ar}).

DurLi₂ (113) und Dur(SiMe₃)₂ (114):

113: Eine Lösung von DurBr₂ (5.22 g, 17.9 mmol) in THF (70 mL) wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird *t*BuLi (80.6 mmol, 44.3 mL, 1.82 M in Hexan) innerhalb von 30 min zur farblosen Suspension getropft. Es bildet sich eine gelbe Lösung die 10 min nach beendeter Zugabe langsam auf RT erwärmt wird. Während des Erwärmens bildet sich ein farbloser Feststoff, die gelbe Farbe verblasst. Der Feststoff wird mit einer Umkehrfritte abgetrennt und mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Das etherfreie Produkt **113** wird nach Trocknen im HV als pyrophorer farbloser Feststoff erhalten (2.35 g, 16.1 mmol, 90%).

114: Eine Suspension von DurLi₂ in Benzol wird vorsichtig mit einem Überschuss an TMSCl versetzt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand in C₆D₆ (0.5 mL) aufgenommen.

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 0.41 (s, 18H, SiCH₃), 2.24 (s, 12H, C_{ar}CH₃).

Dur(BCl₂)₂ (115):

Eine Suspension von DurLi₂ (4.22 g, 28.9 mmol) in Hexan (80 mL) wird bei –78 °C tropfenweise mit einer Lösung von BCl₃ (8.50 g, 72.2 mmol) in Hexan (20 mL) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird langsam (2 h) auf RT erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit siedendem Hexan (2 x 20 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff aus siedendem Hexan kristallisiert. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird der Ansatz für 3 h auf 0 °C gekühlt. Der Feststoff wird abgetrennt und im HV getrocknet (6.83 g, 23.1 mmol, 80%).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.85 (s, 12H, C_{ar}CH₃). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 60.2 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 19.24 (C_{ar}CH₃), 132.86 (C_{ar}CH₃). **El. Anal.** (%) ber. für C₁₀H₁₂B₂Cl₄: C 40.63, H 4.09; gef.: C 42.13, H 4.22.

(IMe·BCl₂)₂Dur (116):

Eine Lösung von Dur(BCl₂)₂ (506 mg, 1.71 mmol) in Et₂O (30 mL) wird bei –30 °C tropfenweise mit einer Lösung von IMe (329 mg, 3.42 mmol) in Et₂O (10 mL) versetzt. Nach 2 h wird der entstandene Feststoff abgetrennt und mit Et₂O/CH₂Cl₂ (1/1, 2 x 10 mL) gewaschen. Nach erneutem Waschen mit siedendem Toluol (10 mL) kann der farblose Feststoff im HV getrocknet werden (420 mg, 861 μmol, 50%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.04 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 3.65 (s, 12H, NCH₃), 6.85 (s, 4H, NCHCHN). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.1 (s). ¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.59 (C_{ar}CH₃), 38.61 (NCH₃), 122.55 (NCHCHN), 136.96 (C_{ar}).

(IMe^{Me}·BCl₂)₂Dur (117):

Eine Lösung von Dur(BCl₂)₂ (505 mg, 1.71 mmol) in Et₂O (10 mL) wird tropfenweise mit einer Lösung von IMe^{Me} (424 mg, 3.42 mmol) in Et₂O (20 mL) versetzt. Nach 10 min bei RT wird die Reaktionsmischung für 1 h zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Et₂O (20 mL), Benzol (2 x 10 mL) und Et₂O (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im HV wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (897 mg, 1.65 mmol, 96%).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.04 (s, 12H, C_{ar}CH₃), 2.14 (s, 12H, NCCH₃CCH₃N), 3.52 (s, 12H, NCH₃). **¹¹B-NMR** (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.5 (s). **¹³C{¹H}-NMR** (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.19 (NCCH₃CCH₃N), 19.74 (C_{ar}CH₃), 34.21 (NCH₃), 125.51 (NCCH₃CCH₃N), 136.79 (C_{ar}). **El. Anal.** (%) ber. für C₂₄H₃₆B₂Cl₄N₄: C 52.99, H 6.67, N 10.30; gef.: C 52.28, H 6.74, N 9.81.

[(IMe·B)₂Dur]_n (118):

Zu einer Suspension von (IMe·BCl₂)₂Dur (**116**) (400 mg, 820 μmol) in THF (25 mL) werden Lithium-Stücke (35.0 mg, 5.04 mmol) sowie C₁₀H₈ (11.0 mg, 85.8 μmol, 10 mol% bezüglich **116**) gegeben. Nach 30 min beginnt die kräftig gerührte Reaktionsmischung eine rote Farbe anzunehmen. Nach 2 d wird überschüssiges Lithium entfernt und der entstandene rote Feststoff mit Et₂O (3 x 50 mL) gewaschen. Nach entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird **118** als dunkelroter Feststoff erhalten (270 mg).

[(IMe^{Me}·B)₂Dur]_n (119):

Zu einer Suspension von (IMe^{Me}·BCl₂)₂Dur (**117**) (1.21 g, 2.22 mmol) in THF (55 mL) werden Lithium-Stücke (98.0 mg, 14.1 mmol) sowie C₁₀H₈ (28.0 mg, 218 μmol, 10 mol% bezüglich **117**) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei RT gerührt und überschüssige Lithium-Stücke anschließend entfernt. Mittels Zentrifugation werden unlösliche Bestandteile entfernt und alle flüchtigen Bestandteile der dunkelroten Lösung entfernt. Der verbleibende Rückstand wird für 1 h in THF (20 mL) gerührt und die so entstandene Suspension in kräftig gerührtes Hexan (50 mL) getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und mit Benzol (3 x 20 mL) und Et₂O (3 x 20 mL) gewaschen. **119** wird nach Trocknen im HV als dunkelroter Feststoff erhalten (790 mg).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, THF-*d*₈): δ = 23.0 (s, FWHM = 700 Hz, B=B), -5 – -22 (m). **UV/Vis** (THF-Lösung): 312.0, 468.0, 548.0 nm.

2.9 Reaktivität Basen-stabilisierter Diborene

[{IME·(Dur)B=B(Dur)·IME}CuCl] (120):

Farbloses CuCl (34.0 mg, 343 μmol) wird zu einer Lösung von IME·(Dur)B=B(Dur)·IME (153 mg, 319 μmol) in Benzol (3 mL) gegeben. Binnen 1.5 h Rühren bei RT verschwindet die rote Farbe des Diborens. Hexan (5 mL) wird zugegeben und die Reaktionsmischung von unlöslichen Bestandteilen befreit. Nach 12 h bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheidet sich ein Feststoff ab, der abgetrennt und mit Pentan gewaschen wird (104 mg, 180 μmol , 56%). Der Feststoff wird in wenig Benzol gelöst und durch eine mit *Alox5* gefüllte Säule filtriert und mit Benzol nachgewaschen. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Kupfer-Komplex **120** als analysenreiner gelber Feststoff erhalten (32%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ = 2.06 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.21 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.29 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.69 (s, 6H, NCH_3), 2.71 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 3.31 (s, 6H, NCH_3), 5.55 (s, 4H, NCHCHN), 6.96 (s, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): δ = 18.3 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): δ = 21.48 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 21.69 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 21.78 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 22.84 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 35.94 (NCH_3), 38.48 (NCH_3), 119.69 (NCHCHN), 120.62 (NCHCHN), 129.11 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 132.74 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 133.42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 137.34 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 137.83 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$). **UV/Vis** (Toluollösung): 417.0, 332.0 nm. **El. Anal.** (%) ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{ClCuN}_4$: C 62.20, H 7.31, N 9.67; gef.: C 61.96, H 7.69, N 9.25.

[{IME·(Dur)B=B(Dur)·IME}AgCl] (121):

Zu einer Lösung von IME·(Dur)B=B(Dur)·IME (85.0 mg, 177 μmol) in THF (4 mL) wird AgCl (30.0 mg, 209 μmol) gegeben und für 4 h unter Lichtausschluss gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Hexan (1/10; 3 x 1 mL) extrahiert. Die vereinten Lösungen werden für 3 d bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der Silberkomplex **121** wird in Form gelber Kristalle erhalten und kann nach Waschen mit kaltem Pentan im Vakuum getrocknet werden (30.7 mg, 49.2 μmol , 28%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): δ = 2.02 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.18 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.26 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.62 (s, 6H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 2.66 (s, 6H, NCH_3), 3.10 (s, 6H, NCH_3), 5.77 (br s, 4H,

NCHCHN), 6.93 (s, 2H, C_{ar}H). ¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 18.1 (s). Aufgrund schneller Zersetzung bei Erwärmen auf RT und/oder Lichteinstrahlung wird kein aussagekräftiges ¹³C{¹H}-NMR Spektrum erhalten. UV/Vis (Toluollösung): 417.0, 342.0, 297.0 nm. **El. Anal.** (%) ber. für C₃₀H₄₂AgBClN₄: C 57.78, H 6.79, N 8.98; gef.: C 58.10, H 6.76, N 9.36.

[{IMe·(Dur)B=B(Dur)·IMe}AuCl] (122):

Me₂S·AuCl (10.0 mg, 34.0 μmol) und IMe·(Dur)B=B(Dur)·IMe (16.3 mg, 33.9 μmol) werden in einem *J. Young*-NMR-Rohr in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst. Die dunkelrote Farbe des Diborens verschwindet binnen 5 min und ein schwarzer Feststoff entsteht. Der Fortschritt der Reaktion wird mittels ¹¹B-NMR Spektroskopie verfolgt. Eine Isolierung des Produktes **122** gelingt nicht.

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 13.8 (s).

3 Quantenchemische Rechnungen

Rechnungen zu **55** und **56** wurden von Dr. T. Kupfer angefertigt. Hierbei wurden die Geometrien von **55** und **56** mit dem Gaussian03 Programmpaket^[338] vollständig ohne Symmetriebeschränkungen optimiert. DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau wurden unter Verwendung von 6-311+G(d,p) Basissätzen für H, B, C und N durchgeführt.^[339-341] Frequenzrechnungen bestätigten, dass die erhaltenen Geometrien Energieminima repräsentieren. Der Übergangszustand **TS** wurde unter Zuhilfenahme des „*Synchronous-Guided-Quasi-Newton*“-Ansatzes von Gaussian03 (QST3 Option)^[342-343] lokalisiert und mittels Frequenzrechnungen verifiziert. Anregungsenergien wurden in Gaussian03 mittels TD-DFT Rechnungen (B3LYP) erhalten. Abbildungen der Molekülorbitale wurden mit Molekel 5.4 angefertigt.^[344]

Rechnungen zu **84** bzw. **84'** wurden von Dr. K. Radacki angefertigt. Die Geometrieoptimierung wurde mit Turbomole 6.2^[345] auf B3LYP-Niveau^[339-341] durchgeführt. Für alle Berechnungen wurde der Def2-SVP Basissatz^[346-347] eingesetzt. WBI-Werte wurden mit der NBO 5 Software^[348] erhalten. Die ELF wurde mit dem TopMoD Programmpaket^[349] errechnet. Abbildungen der Orbitale und der ELF wurden mit Molekel 4.3^[350] angefertigt.

Rechnungen zu **94**, **95**, **106**, **119**, **120** und **121** auf B3LYP-Niveau wurden von Dr. A. Vargas angefertigt. Geometrieoptimierung, Frequenzrechnungen und die Berechnung der Anregungsenergien wurden für **94**, **95**, **106** und **119** mit 6-311G* Basissätzen, für **120** und **121** mit LanL2DZ Basissätzen mit dem Gaussian03 Programmpaket durchgeführt.^[338, 351-354] Spin-verbotene Rechnungen wurden unter erzwungener Projektion des gesamten elektronischen Spins entlang einer Referenz-Achse auf 0 durchgeführt. Frequenzrechnungen dienten zur Verifizierung der stationären Punkte. Die Berechnung Dipol-erlaubter elektronischer Anregungen erfolgte an Gasphasen optimierten Strukturen mittels TD-DFT.^[355-356] Die Simulation der UV/Vis-Spektren erfolgte mit der SWizard Software,^[357] die Abbildungen der Orbitale wurden mit Jmol^[358] erzeugt.

4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dieser Arbeit wurden von Dr. K. Radacki, Dr. A. Damme, Dr. K. Kraft und Dr. T. Kupfer durchgeführt.

4.1 Allgemeines

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem *Bruker X8 APEX II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* mit dem *ShelX*-Software-Paket verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Alle nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Diskutierte Wasserstoff-Atome wurden isotrop verfeinert. Allen Weiteren wurden idealisierte Positionen zugewiesen, welche in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen wurden. Kristallografische Daten veröffentlichter Verbindungen wurden im *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* hinterlegt.

4.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung

Tabelle 16. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **30**, **32** und **34**.

| Verbindung | 30 | 32 | 34 |
|---|--|---|--|
| CCDC-Nummer | CCDC-782754 | CCDC-800402 | CCDC-782755 |
| Empirische Formel | C ₅ H ₁₁ BN ₂ | C ₅ H ₉ BCl ₂ N ₂ | C ₁₂ H ₁₆ BMnN ₂ O ₂ |
| M [g mol ⁻¹] | 109.97 | 178.85 | 286.02 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/m | P2 ₁ /c | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> [Å] | 6.9795(4) | 7.7461(9) | 8.1688(15) |
| <i>b</i> [Å] | 6.8312(5) | 11.6927(13) | 8.2410(15) |
| <i>c</i> [Å] | 7.2125(4) | 11.3697(14) | 20.076(3) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 105.428(4) | 126.375(5) | 94.821(7) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 331.49(4) | 829.13(17) | 1346.7(4) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.102 | 1.433 | 1.411 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.066 | 0.707 | 0.974 |
| <i>F</i> (000) | 120 | 368 | 592 |
| Beugungsbereich | 3.03 to 28.28° | 2.83 to 26.05° | 2.04 to 26.11° |
| Gemessene Reflexe | 5354 | 20936 | 51745 |
| Unabhängige Reflexe | 884 | 1643 | 2668 |
| Min./Max. Transmission | 0.9914/0.9967 | 0.6229/0.7453 | 0.7588/0.8838 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 884 / 49 / 0 | 1643 / 93 / 0 | 2668 / 174 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.093 | 1.048 | 1.289 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0642, wR ² = 0.1862 | R ₁ = 0.0312, wR ² = 0.0806 | R ₁ = 0.0266, wR ² = 0.0870 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0728, wR ² = 0.1946 | R ₁ = 0.0320, wR ² = 0.0815 | R ₁ = 0.0298, wR ² = 0.0964 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.514 / -0.274 | 0.724 / -0.344 | 0.861 / -0.787 |

Tabelle 17. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **35**, **37** und **39**.

| Verbindung | 35 | 37 | 39 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | CCDC-782756 | CCDC-782757 | |
| Empirische Formel | C ₁₀ H ₁₁ BCrN ₂ O ₅ | C ₁₀ H ₁₁ BN ₂ O ₅ W | C ₂₆ H ₂₇ BN ₂ O ₅ W |
| M [g mol ⁻¹] | 302.02 | 433.87 | 642.16 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic | Triclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/n | P2 ₁ /n | P-1 |
| <i>a</i> [Å] | 7.2259(8) | 7.2065(3) | 10.2739(12) |
| <i>b</i> [Å] | 12.0415(12) | 12.2074(5) | 10.2799(12) |
| <i>c</i> [Å] | 16.0679(15) | 15.3582(6) | 14.4008(16) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 102.524(5) |
| β [°] | 109.045(5) | 97.076(2) | 97.866(5) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 111.863(4) |
| Volumen [Å ³] | 1321.6(2) | 1340.81(9) | 1337.6(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.518 | 2.149 | 1.594 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.881 | 8.631 | 4.355 |
| <i>F</i> (000) | 616 | 816 | 632 |
| Beugungsbereich | 2.16 to 28.37° | 2.14 to 26.04° | 1.49 to 26.80° |
| Gemessene Reflexe | 87815 | 21092 | 40676 |
| Unabhängige Reflexe | 3277 | 2640 | 5556 |
| Min./Max. Transmission | 0.7719/0.8719 | 0.1816/0.6255 | 0.6261/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3277 / 183 / 0 | 2640 / 183 / 6 | 5556 / 331 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.151 | 1.173 | 1.056 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0285, wR ² = 0.0882 | R ₁ = 0.0140, wR ² = 0.0356 | R ₁ = 0.0187, wR ² = 0.0424 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0326, wR ² = 0.0989 | R ₁ = 0.0145, wR ² = 0.0358 | R ₁ = 0.0206, wR ² = 0.0430 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.658 / -0.722 | 0.845 / -0.774 | 1.187 / -0.689 |

Tabelle 18. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **52**, **55** und **56**.

| Verbindung | 52 | 55 | 56 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | | CCDC-800403 | CCDC-800404 |
| Empirische Formel | C ₁₇ H ₂₅ BFeN ₂ O ₂ | C ₁₅ H ₁₇ BN ₂ | C ₁₅ H ₁₇ BN ₂ |
| M [g mol ⁻¹] | 356.05 | 236.12 | 236.12 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Triclinic | Monoclinic | Orthorhombic |
| Raumgruppe | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 16.1291(9) | 6.3585(5) | 6.0933(12) |
| <i>b</i> [Å] | 16.3453(13) | 15.3562(14) | 14.140(2) |
| <i>c</i> [Å] | 16.8070(10) | 13.6040(12) | 14.745(3) |
| α [°] | 69.990(3) | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 68.241(2) | 108.699(3) | 90.00 |
| γ [°] | 63.614(2) | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 3601.7(4) | 1258.21(19) | 1270.4(4) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.313 | 1.246 | 1.235 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.847 | 0.073 | 0.072 |
| <i>F</i> (000) | 1504 | 504 | 504 |
| Beugungsbereich | 1.34 to 28.35° | 2.06 to 26.06° | 2.00 to 26.03° |
| Gemessene Reflexe | 17754 | 54922 | 38494 |
| Unabhängige Reflexe | 17754 | 2480 | 1476 |
| Min./Max. Transmission | 0.662344/0.745687 | 0.6776/0.7453 | 0.5861/0.7453 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 17754 / 858 / 0 | 2480 / 165 / 0 | 1476 / 168 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.058 | 1.023 | 1.070 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0377, wR ² = 0.0946 | R ₁ = 0.0450, wR ² = 0.1118 | R ₁ = 0.0305, wR ² = 0.0761 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0568, wR ² = 0.1057 | R ₁ = 0.0468, wR ² = 0.1135 | R ₁ = 0.0332, wR ² = 0.0779 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.481 / -0.486 | 0.822 / -0.268 | 0.171 / -0.129 |

Tabelle 19. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **57**, **58** und **65**.

| Verbindung | 57 | 58 | 65 |
|---|--|---|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₁₉ H ₂₁ BN ₂ | C ₃₈ H ₃₃ BCl ₄ P ₂ | C ₁₁ H ₁₃ BBr ₂ N ₂ |
| M [g mol ⁻¹] | 288.19 | 704.19 | 343.86 |
| Temperatur [K] | 373(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>m</i> |
| <i>a</i> [Å] | 11.0259(5) | 33.60(5) | 7.9499(14) |
| <i>b</i> [Å] | 10.6225(6) | 10.001(18) | 9.4958(19) |
| <i>c</i> [Å] | 14.5693(7) | 19.90(4) | 8.5243(17) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 110.043(2) | 94.53(4) | 98.326(9) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 1603.05(14) | 6666(20) | 636.7(2) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 | 2 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.194 | 1.403 | 1.794 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.069 | 0.480 | 6.339 |
| <i>F</i> (000) | 616 | 2912 | 336 |
| Beugungsbereich | 2.02 to 26.79° | 1.22 to 26.76° | 2.41 to 26.76° |
| Gemessene Reflexe | 25650 | 69805 | 13042 |
| Unabhängige Reflexe | 3413 | 7014 | 1420 |
| Min./Max. Transmission | 0.6488/0.7454 | 0.6447/0.7454 | 0.1740/0.2767 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3413 / 205 / 0 | 7014 / 410 / 0 | 1420 / 90 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.019 | 1.006 | 1.062 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0404, wR ² = 0.0974 | R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1004 | R ₁ = 0.0250, wR ² = 0.0660 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0566, wR ² = 0.1066 | R ₁ = 0.1353, wR ² = 0.1235 | R ₁ = 0.0287, wR ² = 0.0676 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.273 / -0.214 | 0.507 / -0.480 | 0.853 / -0.681 |

Tabelle 20. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **67**, **76** und **77**.

| Verbindung | 67 | 76 | 77 |
|---|---|---|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₁₇ H ₃₁ BN ₂ Sn ₂ | C ₅ H ₈ BBr ₃ N ₂ | C ₅ H ₈ BI ₃ N ₂ |
| M [g mol ⁻¹] | 511.63 | 346.67 | 487.64 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 174(2) | 171(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Orthorhombic | Orthorhombic |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>Pnma</i> | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 16.0689(9) | 10.350(9) | 12.495(5) |
| <i>b</i> [Å] | 14.9445(9) | 7.207(6) | 7.095(3) |
| <i>c</i> [Å] | 17.8636(11) | 13.248(12) | 12.735(5) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 99.298(3) | 90.00 | 90.00 |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 4233.4(4) | 988.2(15) | 1128.9(8) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.605 | 2.330 | 2.869 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.358 | 12.187 | 8.255 |
| <i>F</i> (000) | 2016 | 648 | 864 |
| Beugungsbereich | 1.79 to 26.09° | 2.50 to 26.01° | 3.20 to 28.08° |
| Gemessene Reflexe | 46002 | 9758 | 27559 |
| Unabhängige Reflexe | 8293 | 1055 | 2738 |
| Min./Max. Transmission | 0.5277/0.7453 | 0.1746/0.5284 | 0.4461/0.7456 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 8293 / 413 / 0 | 1055 / 66 / 0 | 2738 / 103 / 1 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.035 | 1.070 | 1.068 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0619 | R ₁ = 0.0221, wR ² = 0.0546 | R ₁ = 0.0183, wR ² = 0.0444 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0406, wR ² = 0.0668 | R ₁ = 0.0262, wR ² = 0.0564 | R ₁ = 0.0187, wR ² = 0.0445 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 1.354 / -0.902 | 0.415 / -0.495 | 0.601 / -0.703 |

Tabelle 21. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **78**, **81** und **84**.

| Verbindung | 78 | 81 | 84 |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| CCDC-Nummer | | | CCDC-930066 |
| Empirische Formel | $C_{11}H_{20}BF_3N_2$ | $C_{11}H_{19}BBr_2N_2$ | $C_{30}H_{24}BCO_3N_2O_9$ |
| M [g mol ⁻¹] | 248.10 | 349.91 | 744.11 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Tetragonal | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | $P4_2/n$ | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| <i>a</i> [Å] | 13.859(3) | 7.9621(10) | 12.0493(15) |
| <i>b</i> [Å] | 13.859(3) | 20.604(3) | 16.429(2) |
| <i>c</i> [Å] | 13.243(3) | 26.060(4) | 15.887(2) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 90.00 | 92.513(7) | 97.892(8) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 2543.7(9) | 4271.1(10) | 3115.2(7) |
| <i>Z</i> | 8 | 12 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.296 | 1.632 | 1.587 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.107 | 5.671 | 1.634 |
| <i>F</i> (000) | 1056 | 2088 | 1504 |
| Beugungsbereich | 2.08 to 26.43° | 1.56 to 26.42° | 1.71 to 26.83° |
| Gemessene Reflexe | 20516 | 83457 | 24979 |
| Unabhängige Reflexe | 2617 | 8664 | 6649 |
| Min./Max. Transmission | 0.9526/0.9894 | 0.2347/0.7647 | 0.5483/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 2617 / 160 / 0 | 8664 / 448 / 0 | 6649 / 412 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.063 | 1.028 | 1.024 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | $R_1 = 0.0320,$ $wR^2 = 0.0803$ | $R_1 = 0.0332,$ $wR^2 = 0.0790$ | $R_1 = 0.0443,$ $wR^2 = 0.0915$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0.0372,$ $wR^2 = 0.0846$ | $R_1 = 0.0415,$ $wR^2 = 0.0838$ | $R_1 = 0.0773,$ $wR^2 = 0.1034$ |
| Max./Min. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³] | 0.319 / -0.175 | 2.544 / -0.787 | 0.739 / -0.452 |

Tabelle 22. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **92**, **93** und **94**.

| Verbindung | 92 | 93 | 94 |
|---|---|---|---|
| CCDC-Nummer | CCDC-885218 | CCDC-885219 | CCDC-885220 |
| Empirische Formel | C ₁₄ H ₁₉ BCl ₂ N ₂ | C ₁₅ H ₂₁ BCl ₂ N ₂ | C ₂₈ H ₃₈ B ₂ N ₄ |
| M [g mol ⁻¹] | 297.02 | 311.05 | 452.24 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> | <i>C</i> ₂ / <i>c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 13.6446(11) | 6.8017(12) | 11.9526(9) |
| <i>b</i> [Å] | 8.1742(6) | 15.719(3) | 12.7770(11) |
| <i>c</i> [Å] | 14.8796(13) | 15.155(3) | 17.4621(16) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 112.454(5) | 101.228(10) | 105.116(5) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 1533.8(2) | 1589.3(5) | 2574.5(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.286 | 1.300 | 1.167 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.411 | 0.400 | 0.068 |
| <i>F</i> (000) | 624 | 656 | 976 |
| Beugungsbereich | 1.61 to 26.83° | 1.89 to 26.80° | 2.38 to 26.71° |
| Gemessene Reflexe | 24093 | 25674 | 13222 |
| Unabhängige Reflexe | 3271 | 3387 | 2687 |
| Min./Max. Transmission | 0.6332/0.7454 | 0.5905/0.7454 | 0.6645/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3271 / 177 / 0 | 3387 / 187 / 0 | 2687 / 159 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.046 | 1.039 | 1.045 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0373, wR ² = 0.0808 | R ₁ = 0.0422, wR ² = 0.0891 | R ₁ = 0.0544, wR ² = 0.1193 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0597, wR ² = 0.0886 | R ₁ = 0.0721, wR ² = 0.0993 | R ₁ = 0.1128, wR ² = 0.1420 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.296 / -0.241 | 0.285 / -0.378 | 0.271 / -0.256 |

Tabelle 23. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **95**, **97** und **98**.

| Verbindung | 95 | 97 | 98 |
|---|---|--|--|
| CCDC-Nummer | CCDC-885221 | | |
| Empirische Formel | C ₃₀ H ₄₂ B ₂ N ₄ | C ₁₇ H ₂₈ N ₂ | C ₂₃ H ₄₃ BN ₂ |
| M [g mol ⁻¹] | 480.30 | 260.41 | 358.40 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Orthorhombic | Monoclinic |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> | <i>Aba2</i> | <i>P2₁/c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 27.039(13) | 9.766(2) | 13.5992(9) |
| <i>b</i> [Å] | 7.380(4) | 28.891(6) | 20.2409(14) |
| <i>c</i> [Å] | 17.747(7) | 11.111(3) | 8.5041(6) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 109.351(14) | 90.00 | 105.256(2) |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 3341(3) | 3134.9(12) | 2258.3(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 8 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 0.955 | 1.104 | 1.054 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.055 | 0.064 | 0.060 |
| <i>F</i> (000) | 1040 | 1152 | 800 |
| Beugungsbereich | 1.60 to 26.84° | 1.41 to 26.79° | 1.55 to 26.78° |
| Gemessene Reflexe | 14996 | 9176 | 32397 |
| Unabhängige Reflexe | 3564 | 3092 | 4804 |
| Min./Max. Transmission | 0.6070/0.7454 | 0.6219/0.7454 | 0.6384/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3564 / 169 / 0 | 3092 / 216 / 73 | 4804 / 235 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 0.959 | 1.043 | 1.042 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0658, wR ² = 0.1354 | R ₁ = 0.0529, wR ² = 0.1290 | R ₁ = 0.0428, wR ² = 0.1052 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1283, wR ² = 0.1533 | R ₁ = 0.0683, wR ² = 0.1380 | R ₁ = 0.0563, wR ² = 0.1135 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.214 / -0.223 | 0.221 / -0.202 | 0.301 / -0.170 |

Tabelle 24. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **99**, **101** und **102**.

| Verbindung | 99 | 101 | 102 |
|--|--|--|--|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | $C_{24}H_{33}MnN_2O_2$ | $C_{27}H_{41}BCl_2N_2$ | $C_{23}H_{33}BCl_2N_2$ |
| M [g mol⁻¹] | 436.46 | 475.33 | 419.22 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Triclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $P-1$ | $P2_1/c$ |
| a [Å] | 14.6455(14) | 13.5895(18) | 12.4128(9) |
| b [Å] | 11.5310(12) | 14.433(2) | 12.5375(9) |
| c [Å] | 13.5670(12) | 28.079(4) | 15.5158(12) |
| α [°] | 90.00 | 94.514(6) | 90.00 |
| β [°] | 102.459(5) | 102.045(6) | 111.451(2) |
| γ [°] | 90.00 | 90.140(7) | 90.00 |
| Volumen [Å³] | 2237.2(4) | 5368.3(13) | 2247.4(3) |
| Z | 4 | 8 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m⁻³] | 1.296 | 1.176 | 1.239 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.612 | 0.259 | 0.300 |
| F(000) | 928 | 2048 | 896 |
| Beugungsbereich | 1.42 to 26.78° | 1.42 to 26.90° | 1.76 to 26.76° |
| Gemessene Reflexe | 25273 | 137034 | 25974 |
| Unabhängige Reflexe | 4771 | 22478 | 4794 |
| Min./Max. Transmission | 0.6151/0.7454 | 0.6771/0.7454 | 0.5940/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 4771 / 262 / 0 | 22478 / 1169 / 0 | 4794 / 253 / 0 |
| GOF von F² | 1.041 | 1.014 | 1.032 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0364, wR ² = 0.0757 | R ₁ = 0.0454, wR ² = 0.0944 | R ₁ = 0.0320, wR ² = 0.0766 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0519, wR ² = 0.0811 | R ₁ = 0.0788, wR ² = 0.1071 | R ₁ = 0.0400, wR ² = 0.0806 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³] | 0.365 / -0.362 | 0.788 / -0.354 | 0.346 / -0.188 |

Tabelle 25. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **103**, **104** und **106**.

| Verbindung | 103 | 104 | 106 |
|---|---|---|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₁₇ H ₂₅ BCl ₂ N ₂ | C ₅₄ H ₈₂ B ₂ N ₄ | C ₃₄ H ₅₀ B ₂ N ₄ |
| M [g mol ⁻¹] | 339.10 | 808.86 | 536.40 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Orthorhombic | Monoclinic | Orthorhombic |
| Raumgruppe | <i>Pca</i> 2 ₁ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> | <i>Pca</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> [Å] | 22.8051(13) | 22.0025(12) | 23.528(2) |
| <i>b</i> [Å] | 8.9298(5) | 17.8789(10) | 7.4096(7) |
| <i>c</i> [Å] | 17.2971(9) | 14.8774(8) | 18.3055(15) |
| α [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| β [°] | 90.00 | 122.413(2) | 90.00 |
| γ [°] | 90.00 | 90.00 | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 3522.5(3) | 4940.7(5) | 3191.3(5) |
| <i>Z</i> | 8 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.279 | 1.087 | 1.116 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.366 | 0.062 | 0.064 |
| <i>F</i> (000) | 1440 | 1776 | 1168 |
| Beugungsbereich | 1.79 to 26.79° | 1.58 to 26.82° | 1.73 to 26.80° |
| Gemessene Reflexe | 64038 | 24297 | 15805 |
| Unabhängige Reflexe | 7517 | 5251 | 6523 |
| Min./Max. Transmission | 0.6102/0.7454 | 0.3760/0.7454 | 0.6416/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 7517 / 413 / 1 | 5251 / 275 / 0 | 6523 / 377 / 1 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.068 | 1.024 | 1.030 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0311, wR ² = 0.0756 | R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.1202 | R ₁ = 0.0478, wR ² = 0.1030 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0345, wR ² = 0.0777 | R ₁ = 0.0713, wR ² = 0.1376 | R ₁ = 0.0724, wR ² = 0.1133 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.379 / -0.185 | 0.372 / -0.260 | 0.306 / -0.198 |

Tabelle 26. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **107**, **117** und **120**.

| Verbindung | 107 | 117 | 120 |
|---|--|---|---|
| CCDC-Nummer | | | |
| Empirische Formel | C ₁₂ H ₂₀ BCl ₂ P | C ₂₆ H ₄₀ B ₂ Cl ₈ N ₄ | C ₃₀ H ₄₂ B ₂ ClCuN ₄ |
| M [g mol ⁻¹] | 276.96 | 713.84 | 579.29 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic | Triclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> [Å] | 8.296(5) | 8.5164(6) | 13.706(5) |
| <i>b</i> [Å] | 14.789(9) | 9.5160(7) | 25.459(6) |
| <i>c</i> [Å] | 12.161(7) | 11.1917(8) | 17.534(4) |
| α [°] | 90.00 | 105.567(2) | 90.00 |
| β [°] | 106.675(13) | 97.194(2) | 93.476(16) |
| γ [°] | 90.00 | 104.997(2) | 90.00 |
| Volumen [Å ³] | 1429.4(14) | 825.29(10) | 6107(3) |
| <i>Z</i> | 4 | 1 | 8 |
| Berechnete Dichte [mg m ⁻³] | 1.287 | 1.436 | 1.260 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.538 | 0.708 | 0.828 |
| <i>F</i> (000) | 584 | 370 | 2448 |
| Beugungsbereich | 2.23 to 26.73° | 1.93 to 26.85° | 1.41 to 26.78° |
| Gemessene Reflexe | 18165 | 15618 | 83219 |
| Unabhängige Reflexe | 3028 | 3522 | 12998 |
| Min./Max. Transmission | 0.6315/0.7454 | 0.6240/0.7454 | 0.6127/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3028 / 151 / 0 | 3522 / 187 / 0 | 12998 / 696 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.056 | 1.038 | 1.015 |
| Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0283, wR ² = 0.0724 | R ₁ = 0.0299, wR ² = 0.0768 | R ₁ = 0.0461, wR ² = 0.1076 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0344, wR ² = 0.0764 | R ₁ = 0.0344, wR ² = 0.0797 | R ₁ = 0.0758, wR ² = 0.1211 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.393 / -0.212 | 0.454 / -0.197 | 0.735 / -0.442 |

Tabelle 27. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **121**.

| Verbindung | 121 |
|--|---|
| CCDC-Nummer | CCDC-885222 |
| Empirische Formel | C ₃₁ H ₄₄ AgB ₂ Cl ₃ N ₄ |
| M [g mol⁻¹] | 708.54 |
| Temperatur [K] | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoclinic |
| Raumgruppe | C2/c |
| a [Å] | 26.786(4) |
| b [Å] | 12.3521(19) |
| c [Å] | 21.303(3) |
| α [°] | 90.00 |
| β [°] | 109.779(5) |
| γ [°] | 90.00 |
| Volumen [Å³] | 6632.8(18) |
| Z | 8 |
| Berechnete Dichte [mg m⁻³] | 1.419 |
| Absorptionskoeffizient [mm⁻¹] | 0.877 |
| F(000) | 2928 |
| Beugungsbereich | 1.62 to 26.80° |
| Gemessene Reflexe | 49337 |
| Unabhängige Reflexe | 7084 |
| Min./Max. Transmission | 0.6103/0.7454 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 7084 / 383 / 0 |
| GOF von F² | 1.008 |
| Finale R-Werte [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0451, wR ² = 0.0925 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0851, wR ² = 0.1077 |
| Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³] | 0.747 / -0.880 |

VII Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.
- [2] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39–92.
- [4] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [5] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [6] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 323–355.
- [7] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [8] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [9] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75–80.
- [10] H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2447–2450.
- [11] H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1580–1588.
- [12] H.-W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 3024–3027.
- [13] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393.
- [14] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.
- [15] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2055–2056.
- [16] H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3170–3177.
- [17] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.
- [18] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [19] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [20] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198–10199.
- [21] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196–4206.
- [22] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [23] S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141–1144.
- [24] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [25] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142–4143.
- [26] J. Castells, C. F. Lopez, F. Geijo, *Heterocycles* **1986**, *24*, 3097–3104.
- [27] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [28] R. E. Douthwaite, D. Hauessinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, *18*, 4584–4590.
- [29] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14370–14372.
- [30] A. D. Tanase, G. D. Frey, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3316–3327.
- [31] C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, A. Alexakis, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5672–5695.

- [32] H. Salem, M. Schmitt, U. Herrlich, E. Kuehnel, M. Brill, P. Naegele, A. L. Bogado, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2013**, 32, 29–46.
- [33] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940–6952.
- [34] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [35] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162–2187.
- [36] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687–703.
- [37] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810–8849.
- [38] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11–16.
- [39] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1475–1485.
- [40] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, 27, 3410–3414.
- [41] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 678–686.
- [42] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 1555–1567.
- [43] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267–1268.
- [44] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717–8724.
- [45] N. Radić, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 1168–1176.
- [46] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 1–32.
- [47] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829–857.
- [48] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.
- [49] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12326–12337.
- [50] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhoulouf Brahmī, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10294–10317.
- [51] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213.
- [52] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2041–2045.
- [53] B. Wrackmeyer, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 98–102.
- [54] B. Wrackmeyer, H. Maisel, W. Milius, A. Badshah, E. Molla, A. Mottalib, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 45–50.
- [55] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, 131, 251–265.
- [56] R. Cariou, C. Fischmeister, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2006**, 25, 2126–2128.
- [57] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 843–849.
- [58] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. Henrique Teles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1996**, 2019–2028.
- [59] P. L. Arnold, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6095–6099.
- [60] I. J. Casely, S. T. Liddle, A. J. Blake, C. Wilson, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2007**, 5037–5039.
- [61] A. C. Filippou, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3296–3300.
- [62] Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. P. Tooze, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4050–4051.
- [63] T. Ramnial, H. Jong, I. D. McKenzie, M. Jennings, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2003**, 1722–1723.
- [64] A. D. Phillips, P. P. Power, *Acta Cryst. Sec. C* **2005**, 61, o291–o293.
- [65] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.

- [66] K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5701–5709.
- [67] K. Ogata, Y. Yamaguchi, Y. Kurihara, K. Ueda, H. Nagao, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 199–209.
- [68] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [69] D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652.
- [70] Y.-L. Rao, L. D. Chen, N. J. Mosey, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11026–11034.
- [71] Y.-L. Rao, H. Amarne, S.-B. Zhao, T. M. McCormick, S. Martić, Y. Sun, R.-Y. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898–12900.
- [72] C. Baik, Z. M. Hudson, H. Amarne, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14549–14559.
- [73] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4009–4012.
- [74] X. Zheng, G. E. Herberich, *Organometallics* **2000**, *19*, 3751–3753.
- [75] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12199–12206.
- [76] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705–710.
- [77] T. Matsumoto, F. o. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [78] S.-H. Ueng, M. Makhlof Brahmī, E. t. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083.
- [79] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- [80] J. C. Walton, M. M. Brahmī, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350–2358.
- [81] T. S. De Vries, A. Prokofjevs, J. N. Harvey, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14679–14687.
- [82] M.-A. Tehfē, M. Makhlof Brahmī, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267.
- [83] J. C. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1726–1728.
- [84] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350–8360.
- [85] J. Hioe, A. Karton, J. M. L. Martin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6861–6865.
- [86] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [87] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4247–4249.
- [88] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.
- [89] A. Blumenthal, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 107–110.
- [90] T. Imamoto, T. Hikosaka, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6753–6759.
- [91] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- [92] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298–3299.
- [93] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939–2951.

- [94] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610–613.
- [95] Y. Wang, G. H. Robinson, *Science* **2011**, 333, 530–531.
- [96] H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 465–486.
- [97] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, 20, 61–203.
- [98] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 325–362.
- [99] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [100] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12834–12846.
- [101] B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7935–7942.
- [102] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154–162.
- [103] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3929–3939.
- [104] J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7190–7191.
- [105] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1650–1663.
- [106] H. Hermann, F. W. Grevels, A. Henne, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5151–5154.
- [107] P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1234–1244.
- [108] C. E. Brown, Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2530–2536.
- [109] J. K. Klassen, M. Selke, A. A. Sorensen, G. K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1267–1268.
- [110] X.-Z. Sun, D. C. Grills, S. M. Nikiforov, M. Poliakoff, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7521–7525.
- [111] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9953–9954.
- [112] D. J. Lawes, S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4134–4135.
- [113] D. R. Evans, T. Drovetskaya, R. Bau, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3633–3634.
- [114] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, P. Gantzel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15734–15735.
- [115] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995–1997.
- [116] S. Zarić, M. B. Hall, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 4646–4652.
- [117] S. W. Kirtley, M. A. Andrews, R. Bau, G. W. Grynkewich, T. J. Marks, D. L. Tipton, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7154–7162.
- [118] M. Y. Darensbourg, R. Bau, M. W. Marks, R. R. Burch, J. C. Deaton, S. Slater, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6961–6969.
- [119] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4791–4800.
- [120] M. Shimoi, S. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11704–11712.
- [121] T. Kakizawa, Y. Kawano, M. Shimoi, *Organometallics* **2001**, 20, 3211–3213.
- [122] Y. Kawano, K. Yamaguchi, S. Miyake, T. Kakizawa, M. Shimoi, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6920–6931.
- [123] Y. Kawano, M. Hashiva, M. Shimoi, *Organometallics* **2006**, 25, 4420–4426.
- [124] Y. Kawano, M. Uruichi, M. Shimoi, S. Taki, T. Kawaguchi, T. Kakizawa, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14946–14957.
- [125] S. Schlecht, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9435–9443.
- [126] H. H. Lindner, T. Onak, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1890–1894.

- [127] C. H. Bushweller, H. Beall, M. Grace, W. J. Dewkett, H. S. Bilofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2145–2149.
- [128] J. C. Bommer, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 587–593.
- [129] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *Organometallics* **1990**, *9*, 1686–1690.
- [130] P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 160–166.
- [131] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 861–862.
- [132] G. Schmid, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 129–134.
- [133] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 819–830.
- [134] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191.
- [135] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [136] Cathleen M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 4695–4712.
- [137] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Cat.* **1998**, *5*, 63–73.
- [138] T. Ishiyama, N. Miyaura, *The Chemical Record* **2004**, *3*, 271–280.
- [139] I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354.
- [140] H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.
- [141] J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Science* **2002**, *295*, 305–308.
- [142] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11.
- [143] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925.
- [144] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, 2172–2174.
- [145] I. A. I. Mkhalid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489–491.
- [146] J. M. Murphy, J. D. Lawrence, K. Kawamura, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13684–13685.
- [147] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [148] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [149] D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6509–6517.
- [150] G. J. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722.
- [151] T. R. Cundari, Y. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 70–80.
- [152] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541–2547.
- [153] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, *21*, 1146–1157.
- [154] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, *23*, 4178–4180.
- [155] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, *25*, 4605–4610.
- [156] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014–5015.
- [157] Y. Kawano, T. Yasue, M. Shimoi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11744–11750.
- [158] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 58–59.
- [159] T. Yasue, Y. Kawano, M. Shimoi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1727–1730.
- [160] D. L. Kays, S. Aldridge, *Struct. Bonding* **2008**, *130*, 29–122.
- [161] H. Braunschweig, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6128–6133.
- [162] H. Braunschweig, D. Rais, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 566–571.
- [163] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

- [164] C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381–6389.
- [165] D. Vidovic, G. A. Pierce, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 1157–1171.
- [166] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [167] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [168] P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [169] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454–455.
- [170] H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534–2535.
- [171] S. M. van der Kerk, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4765–4766.
- [172] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 61.
- [173] A. Meller, U. Seebold, W. Maringgele, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8299–8300.
- [174] A. Meller, D. Bromm, W. Maringgele, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 741–742.
- [175] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [176] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042.
- [177] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [178] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [179] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400–8403.
- [180] E. Müller, H. Fricke, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1525–1530.
- [181] K. Villeneuve, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3514–3515.
- [182] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605.
- [183] J. F. Garst, J. T. Barbas, F. E. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7159–7160.
- [184] G. D. Sargent, G. A. Lux, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7160–7162.
- [185] J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 400–406.
- [186] A. Mathias, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 942–947.
- [187] U. Azzena, G. Dettori, C. Lubinu, A. Mannu, L. Pisano, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8663–8668.
- [188] U. Azzena, G. Dettori, M. V. Idini, L. Pisano, G. Sechi, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7961–7966.
- [189] U. Azzena, M. Pittalis, G. Dettori, S. Madeddu, E. Azara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1055–1058.
- [190] U. Azzena, M. Pittalis, G. Dettori, L. Pisano, E. Azara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3892–3900.
- [191] U. Azzena, L. Pisano, S. Antonello, F. Maran, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8064–8070.
- [192] U. Azzena, G. Dettori, S. Mocci, L. Pisano, G. Cerioni, F. Mocci, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9171–9174.
- [193] E. O. Fischer, W. Röhl, N. H. T. Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2951–2964.
- [194] J. G. Smith, E. Oliver, T. J. Boettger, *Organometallics* **1983**, *2*, 1577–1582.
- [195] J. W. B. Reesor, J. G. Smith, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 940–956.
- [196] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [197] I. V. Shcherbakova, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* **1996**, 333–346.
- [198] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.

- [199] J. J. Eisch, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4436–4437.
- [200] S. E. Denmark, K. Nishide, A. M. Faucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6675–6676.
- [201] C. Balzareit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579–1581.
- [202] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210–3216.
- [203] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10903–10914.
- [204] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540.
- [205] C. Zybilla, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489–2494.
- [206] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4507–4517.
- [207] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617–622.
- [208] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [209] W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1235–1244.
- [210] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [211] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314–5315.
- [212] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038–5043.
- [213] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 555–556.
- [214] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [215] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 237–239.
- [216] M. Schmidt, F. R. Rittig, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3343–3347.
- [217] S. Popp, K. Ruth, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2012**, *C68*, o226–o230.
- [218] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammer, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491–497.
- [219] T. Haberer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 789–796.
- [220] T. Haberer, H. Nöth, *App. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525–538.
- [221] U. Braun, B. Böck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3612–3628.
- [222] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6356–6357.
- [223] D. L. Coombs, S. Aldridge, A. Rossin, C. Jones, D. J. Willock, *Organometallics* **2004**, *23*, 2911–2926.
- [224] D. L. Kays, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457–7460.
- [225] D. L. Kays, A. Rossin, J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2006**, 399–410.
- [226] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. D. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.
- [227] H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5212–5214.
- [228] J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 424–426.
- [229] K. J. Deck, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2794–2795.
- [230] K. J. Deck, P. Brenton, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 554–558.

- [231] R. Okamura, K.-i. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772–4774.
- [232] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, M. Kaupp, R. Müller, S. Östreicher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9735–9738.
- [233] H. Braunschweig, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5650–5653.
- [234] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Kraft, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5837–5840.
- [235] H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4931–4933.
- [236] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069.
- [237] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Scheschkewitz, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1658–1661.
- [238] G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 257–262.
- [239] S. G. Shore, D. Y. Jan, L. Y. Hsu, W. L. Hsu, S. Kennedy, J. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5923–5924.
- [240] R. D. Barreto, T. P. Fehlner, L. Y. Hsu, D. Y. Jan, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3572–3581.
- [241] D. Y. Jan, D. P. Workman, L. Y. Hsu, J. A. Krause, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5123–5131.
- [242] J.-H. Chung, E. P. Boyd, J. Liu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4778–4781.
- [243] D. J. H. Emslie, B. E. Cowie, K. B. Kolpin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1101–1117.
- [244] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 1116–1120.
- [245] P. Hall Clippard, J. C. Hanson, R. C. Taylor, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, *1*, 363–371.
- [246] B. Krebs, G. Schwetlik, M. Wienkenhöver, *Acta Cryst.* **1989**, *B45*, 257–261.
- [247] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **200**, *131*, 251–265.
- [248] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044–19047.
- [249] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [250] W. Cen, K. J. Haller, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 995–1000.
- [251] P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1143–1153.
- [252] B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 73–80.
- [253] M. Pizzotti, C. Zucchi, A. Chiesi-Villa, R. Boese, G. Pályi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4740–4744.
- [254] G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3863–3874.
- [255] M. Shimoi, S. Ikubo, Y. Kawano, K. Katoh, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4222–4223.
- [256] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [257] Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 434–440.
- [258] H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kupfer, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785–7787.
- [259] K. K. Pandey, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2045–2056.
- [260] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [261] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [262] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.

- [263] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9224–9226.
- [264] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069–1071.
- [265] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343–1344.
- [266] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [267] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276–1279.
- [268] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755–1757.
- [269] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471–5472.
- [270] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3987–3992.
- [271] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [272] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, c25–c27.
- [273] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 870–871.
- [274] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1082–1083.
- [275] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2715–2717.
- [276] P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 443–447.
- [277] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235–2236.
- [278] W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 368–375.
- [279] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931–1937.
- [280] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7657–7668.
- [281] A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4335–4340.
- [282] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2573–2579.
- [283] L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Chem. Phys. A* **2009**, 113, 11693–11698.
- [284] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13517–13525.
- [285] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2168–2174.
- [286] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422.
- [287] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Guethlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8605–8609.
- [288] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3690–3693.
- [289] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15195–15201.
- [290] A. J. Arduengo III., H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
- [291] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 772–780.
- [292] C. J. Price, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Organometallics* **2008**, 27, 3722–3727.
- [293] M. Batoool, T. A. Martin, A. G. Algarra, M. W. George, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2012**, 31, 4971–4979.
- [294] D. Rehder, A. KÇeci, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 103, 173–177.
- [295] I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1602–1621.
- [296] R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359–1410.
- [297] V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2389–2392.

- [298] V. A. Wright, B. O. Patrick, C. Schneider, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8836–8844.
- [299] R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2268–2269.
- [300] Rhett C. Smith, John D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 998–1006.
- [301] I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786.
- [302] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [303] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6710–6713.
- [304] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–79.
- [305] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [306] C. Elschenbroich, *Organometallics* **2003**, *4. Auflage*, Teubner Wiesbaden.
- [307] H. V. R. Dias, J. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 509–522.
- [308] J. Kaneti, L. C. P. M. de Smet, R. Boom, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11197–11204.
- [309] M. Sodupe, C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2118–2122.
- [310] M. Böhme, T. Wagener, G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 31–43.
- [311] M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Arca, *Dalton Trans.* **2006**, 5703–5716.
- [312] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725–5728.
- [313] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–632.
- [314] K. L. Stringer, M. Citir, R. B. Metz, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6996–7002.
- [315] M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3134–3142.
- [316] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558–1565.
- [317] R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12253–12260.
- [318] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230–232.
- [319] T. Schaub, U. Radius, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78–91.
- [320] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [321] D. M. Lindsay, D. McArthur, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2474–2476.
- [322] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*.
- [323] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat. Protocols* **2011**, *6*, 69–77.
- [324] J.-P. Barras, S. G. Davies, M. R. Metzler, A. J. Edwards, V. M. Humphreys, K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 157–165.
- [325] S. Aime, M. R. Chierotti, R. Gobetto, A. Masic, F. Napolitano, H. C. Canuto, S. J. Heyes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 152–157.
- [326] L. T. Mika, R. Tuba, I. Tóth, S. Pitter, I. T. Horváth, *Organometallics* **2011**, *30*, 4751–4764.
- [327] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853–854.
- [328] W. Adcock, V. S. Iyer, W. Kitching, D. Young, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3706–3710.
- [329] A. Eckert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2064–2068.
- [330] W. Schacht, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1331–1338.
- [331] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [332] A. R. Johnson, P. W. Wanandi, C. C. Cummins, W. M. Davis, *Organometallics* **1994**, *13*, 2907–2909.
- [333] M. Muuronen, J. E. Perea-Buceta, M. Nieger, M. Patzschke, J. Helaja, *Organometallics* **2012**, *31*, 4320–4330.
- [334] P. Bissinger, *Diplomarbeit* **2009**, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [335] R. Appel, F. Knoll, W. Miche, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 58–70.

- [336] R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 769–770.
- [337] I. Kaur, M. Jazdyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1261–1263.
- [338] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [339] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [340] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [341] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [342] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [343] C. Peng, H. B. Schlegel, *Israel J. Chem.* **1993**, *33*, 449–452.
- [344] U. Varetto, MOLEKEL 5.4; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Schweiz).
- [345] TURBOMOLE V6.2 2012, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; www.turbomole.com.
- [346] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [347] Def2-SVP, Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 1.2.2, Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington 99352 (USA).
- [348] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.0, Theoretical Institute, University of Wisconsin, Madison (USA), 2001.
- [349] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMoD package, Universite Pierre et Marie Curie, Paris (Frankreich), 1997.
- [350] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.0, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), 2000.
- [351] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040–1046.
- [352] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [353] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [354] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [355] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [356] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439–4449.
- [357] S. I. Gorelsky. SWizard program, revision 4.6, www.sg-chem.net.
- [358] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, www.jmol.org.

