

**JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**



**Reduktive Synthese zu neuartigen
cyclischen und acyclischen
Borverbindungen**

DISSERTATION

Christina Claes

Würzburg 2016

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

WÜRZBURG



**Reduktive Synthese zu neuartigen
cyclischen und acyclischen
Borverbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

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

vorgelegt von

Christina Claes

aus Würzburg

Würzburg 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 19.05.2016

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: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

„The outcome of any serious research
can only be to make two questions grow where only one grew before“

Thorstein Bunde Veblen

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2012 bis März 2016 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:

A facile and selective route to remarkably inert monocyclic NHC-stabilized boriranes

H. Braunschweig, C. Claes, A. Damme, A. Deißberger, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer

Chem. Commun. **2015**, *51*, 1627-1630.

Synthesis of cyclic diborenes with unprecedented *cis*-configuration

P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider

Chem. Commun. **2015**, *51*, 15917-15920.

Neutral Diboron Analogues of Archetypal Aromatic Species by Spontaneous Cycloaddition

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *angenommen*.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** bedanken. Vielen Dank Holger für einen Forschungsplatz für mich und einen Schlafplatz für Abbie in bester Gesellschaft, für die Freiheit meine Arbeit in die Richtung voranzutreiben, die ich selber als spannend empfunden habe, deine stets offene Türe für Fragen aller Art und für die Möglichkeit an Tagungen teilzunehmen.

Danken möchte ich auch meinen ehemaligen und derzeitigen Kollegen aus dem Labor 419: **Dr. Philipp Bissinger, Dr. Alexander Damme, Lukas Englert, Dr. Thomas Kupfer, Annika Gackstatter, Dr. Marc-André Légaré** und **Prof. Dr. Xiaoyu Yan**. Danke euch für die angenehme Stimmung im Labor, für zielführende Diskussionen und Hilfestellungen. Ein besonderer Dank dir Thomas für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Annehmlichkeiten deiner Gegenwart. Vielen Dank Anni, dass du meinen Laboralltag jeden Tag bereichert hast, für deine langjährige Freundschaft und für die gute musikalische Stimmung im Labor. Ich werde die Zeit mit dir sehr vermissen.

Neben meinen Labor- gilt auch ein herzlicher Dank meinen Bürokollegen **Dr. Ivo Krummenacher** und **Dr. Rian Dewhurst**. Danke euch beiden für die Aufnahme von Abbie und mir in eurem Büro, die Leckereien aus der Schweiz oder Neuseeland und das Bespaßen von Abbie, wenn ihr Mal langweilig war.

Bei meiner Forschungs-Praktikantin **Andrea Deißberger** sowie meinem Bachelor-Studenten **Sebastian Endres** möchte ich mich für das unkomplizierte und entspannte Zusammenarbeiten bedanken und für teils kritisches Hinterfragen, wodurch ich meine Arbeit aus einem anderen Blickwinkel gesehen habe.

Die Veröffentlichung von Teilen meiner Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne das Korrekturlesen und Umschreiben meines Textes von **Dr. Rian Dewhurst**, das Erstellen eines Manuskripts von **Dr. Merle Arrowsmith** und die Kooperation mit **Julian Böhnke**. Vielen Dank!

Bedanken möchte ich mich außerdem für die Hilfe bei Synthesewegen und das Beantworten von NMR-Fragen bei **Dr. Justin Wolf**, für die Hilfe bei NMR-Auswertungen sowie der Begeisterung an meinen Verbindungen bei **Dr. Rüdiger Bertermann**, für stete Gesprächsbereitschaft, Interesse am meinem Thema und abgefahrene Ideen bei **Dr. William Ewing** und für Antworten auf Fragen sowie das Überprüfen aller erhaltenen Daten der Einkristallröntgenstrukturanalysen bei **Dr. Krzysztof Radacki**.

Ein großer Dank gebührt allen Menschen, welche für mich Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt und ausgewertet haben (**Dr. Nicole Arnold, Dr. Alexander Damme, Dr. Thomas Kramer, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki** und **Christoph Schneider**), UV-Vis-

Spektren aufgenommen haben (**Dr. Philipp Bissinger** und **Hauke Kelch**), Absorptions-Emissions-Spektroskopie aufgenommen und ausgewertet haben (**Dr. Robert Edkins**, **Stefanie Griesbeck** und **Benjamin Hupp**), DFT-Rechnungen durchgeführt und ausgewertet haben (**Dr. Mehmet Ali Celik**, **Dr. William Ewing** und **Dr. Thomas Kupfer**) sowie den institutseigenen Abteilungen darunter die **NMR-Abteilung** (*Dr. Rüdiger Bertermann* und *Marie-Luise Schäfer*), die **Elementaranalyse** (*Liselotte Michels* und *Sabine Timmroth*), die **technischen Abteilungen** (*Berthold Fertig*, *Wolfgang Obert*, *Manfred Reinhardt*, *Alois Ruf* und *Alfred Schertzer*) sowie die **Sekretariate** (*Sabine Timmroth*, *Cornelia Walter* und *Birgit Zepke*).

Beim **Arbeitskreis Braunschweig** mit allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern möchte ich mich bedanken für die gute Zusammenarbeit, das Organisieren von Gruppenaktivitäten, das Bereitstellen von Edukten – hier ein besonderer Dank an *Christine Werner* für das Bereitstellen von $(-B(\text{Mes})\text{Br})_2$ und an *Alexandra Trumpp* für die Synthese von $(-B(\text{Mes})\text{OMe})_2$ – und für Diskussionen aller Art.

Ein großer Dank gebührt an dieser Stelle meiner Familie und meinen Freunden. Danke **Hiltrud**, **Dietmar** und **Carmen** für eure stete Hilfsbereitschaft und den Glauben an mein Können. Danke **Oma**, nicht nur für die finanzielle Unterstützung, sondern auch dein steter Glauben an mich und dein Verständnis für meinen überfüllten Alltag. Ein herzlicher Dank an alle meine **Freunde!** Danke für Motivation, Diskussion, Hilfestellung, Spiele, Kochen, Feierabendradler, Festivals, Zelten, Feiern oder Bootcamps und viele weitere tolle Aktivitäten. Vielen Dank für die schöne Zeit mit euch! Natürlich stände ich nicht da wo ich jetzt stehe ohne meine **Eltern**. Vielen herzlichen Dank, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mir die Freiheit gegeben habt, das zu tun was ich wollte. Danke für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht!

Danke **Flo** und **Abbie** für Alles! Vor allem für den Ausgleich den ihr mir jeden Tag aufs Neue schenkt, für die Geduld und das Nachsehen mit mir und das Zurückholen auf den Boden der Tatsachen.

Danke!

Abkürzungsverzeichnis

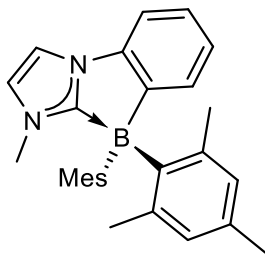
°C	Grad Celsius	ESR	Elektronenspinresonanz
α	Kippwinkel	Et	Ethyl
A	Hyperfeinkopplungskonstante	eV	Elektronenvolt
An	Anthracen	Φ	Quantenausbeute
Ar	Aryl	f	Oszillatorstärke
Ar ^{Cl}	3,5-Dichlorphenyl	FWHM	full width at half maximum (dt. Halbwertsbreite)
Ar ^F	Pentafluorphenyl	g	Gramm
Ar ^f	3,5-Bis(Trifluoromethyl)phenyl	g_{iso}	Landé-Faktor/ gyromagnetischer Faktor
atm	Atmosphäre	gef.	gefunden
ber.	berechnet	Hex	Hexyl
br	broad (dt. breit)	HOMO	highest occupied molecular orbital (dt. höchstes besetztes Molekülorbital)
Bu	Butyl	i -	<i>ipso</i>
cAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben	i	<i>iso</i>
Cat	Catechol (1,2-Dihydroxybenzol)	IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
Cp	Cyclopentadienyl	I ^t Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
CV	Cyclovoltammetrie	IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
Cy	Cyclohexyl	IMe ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
δ	chemische Verschiebung	IR	Infrarot
DFT	density functional theory (dt. Dichtefunktionaltheorie)	J	Kopplungskonstante
dt.	deutsch	K	Kelvin
Dur	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl-)	λ_{abs}	Absorptionswellenlänge
DEE	Diethylether	λ_{em}	Emissionswellenlänge
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	λ_{ex}	Anregungswellenlänge
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	λ_{max}	Absorptionswellenlänge des Maximums
DME	1,2-Dimethoxyethan	λ_{sch}	Absorptionswellenlänge einer Schulter
DMF	Dimethylformamid	L	Ligand
dmpbe	1,2-Bis(dimethylphosphino)benzol	LB	Lewisbase
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan	Lu	2,6-Lutidin
dmpm	Bis(dimethylphosphino)methan	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
dppbe	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol	M	molar
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	m -	<i>meta</i> -
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan		
E	energetische Lage		
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential		
E_{pa}	anodisches Oxidationspotential		
E_{pc}	kathodisches Reduktionspotential		
EA	Elementaranalyse		

mbar	Millibar	TEP	Tolmanscher Elektronischer Parameter
Me	Methyl		
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl-)	Ter	2,2",4,4",6,6"-hexaisopropyl-1,1':3',1"-terphenyl (2,6-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl))
MHz	Megahertz	TfO	Trifluormethansulfonat
mg	Milligramm	THF	Tetrahydrofuran
mL	Milliliter	TMS	Trimethylsilyl
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan	TMSTh	5-(Trimethylsilyl)thien-2-yl
ν	Wellenzahl	Tol	Tolyl
n	<i>normal</i> -	UV-Vis	ultraviolett-visible (dt. Ultraviolett-sichtbar)
N	Summe der Kopplungskonstanten	v br	very broad (dt. sehr breit)
Nacnac	<i>N,N'</i> -bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diketimin	vgl.	vergleiche
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben	VT-NMR	variable temperature NMR (dt. Variable Temperatur NMR)
NICS	nucleus-independent chemical shift (dt. kernunabhängige chemische Verschiebung)	z.B.	zum Beispiel
nm	Nanometer		
NMR	nuclear magnetic resonance (dt. Kernspinresonanz)		
ns	Nanosekunde		
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -		
Oct	Octyl		
<i>p</i> -	<i>para</i> -		
Ph	Phenyl		
PPB	Pentaphenylborol		
ppm	parts per million		
Pr	Propyl		
θ	Tolman-Winkel		
R	Rest		
RT	Raumtemperatur		
SIDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden		
SIMes	1,3-Dimesityldihydroimidazol-2-yliden		
τ	Lebenszeit		
τ_{av}	mittlere Lebenszeit		
τ_0	intrinsische Lebenszeit		
<i>t</i>	<i>tert</i> -		
TD-DFT	time dependent density functional theory (dt. zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie)		
			Abkürzungen der Signalmultiplizitäten der NMR-Spektren:
		d	Dublett
		dez	Dezett
		m	Multipllett
		q	Quartett
		s	Singulett
		sx	Sextett
		t	Tripllett
		v	virtuell

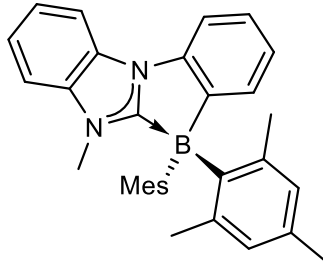
Verbindungsübersicht

1 $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{H})\text{Cl}_2$

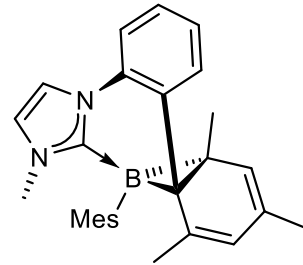
2 $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_8)$



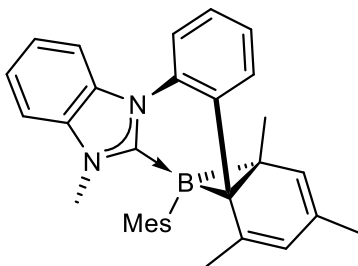
3



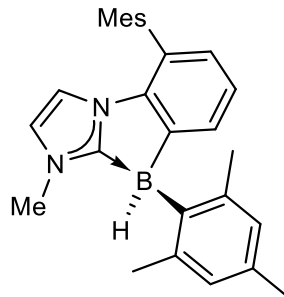
4



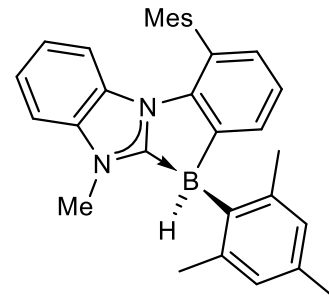
5



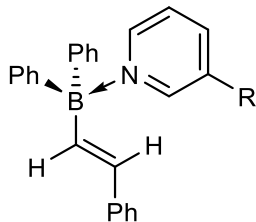
6



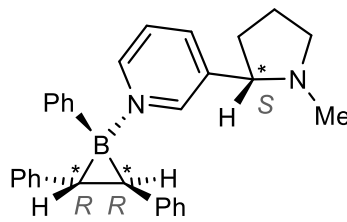
7



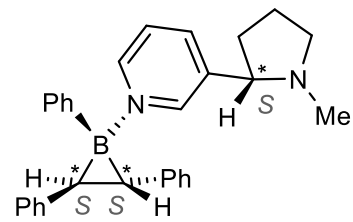
8



9



10a



10b

11 $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$

12 **Ph-Ethen**

13 ***n*Bu-Ethen**

14 ***n*Hex-Ethen**

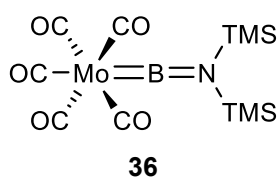
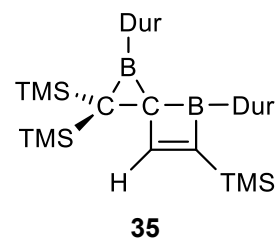
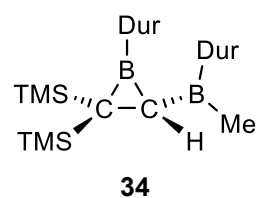
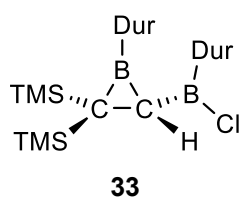
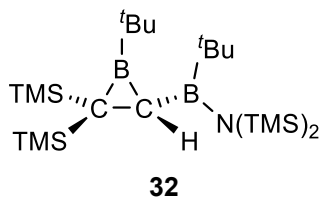
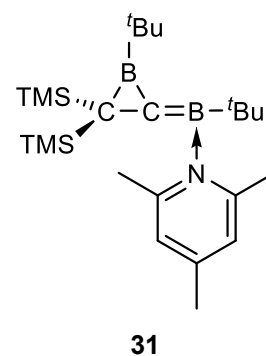
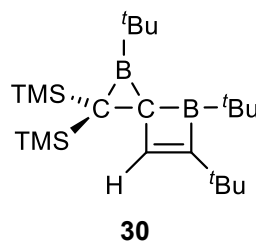
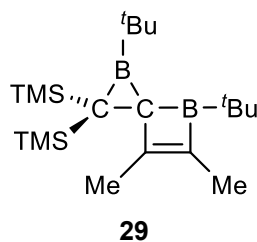
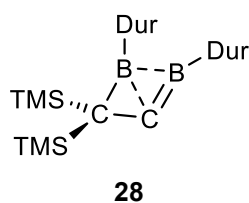
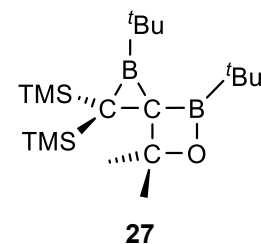
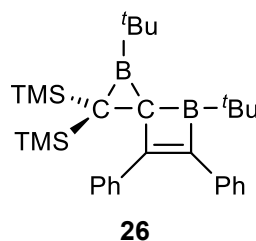
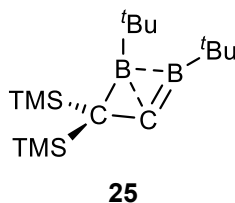
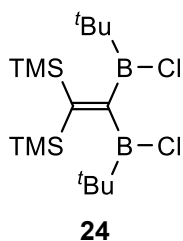
15 ***n*Oct-Ethen**

16 **PhCH₂-Ethen**

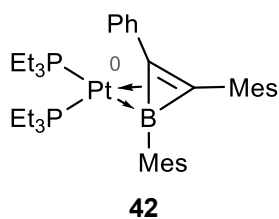
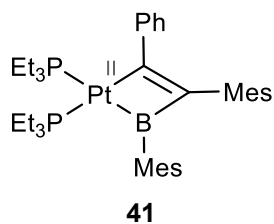
17 **PhOCH₂-Ethen**

18 $\text{SMe}_2\cdot\text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ (R = Ph)

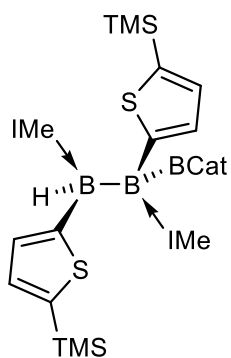
- 19 $\text{SMe}_2 \cdot \text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ ($\text{R} = n\text{Bu}$)
- 20 $\text{SMe}_2 \cdot \text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ ($\text{R} = n\text{Hex}$)
- 21 $\text{SMe}_2 \cdot \text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ ($\text{R} = n\text{Oct}$)
- 22 $\text{SMe}_2 \cdot \text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$)
- 23 $\text{SMe}_2 \cdot \text{B}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OPh}$)



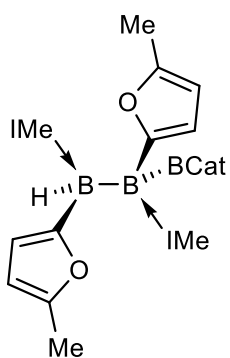
- 37 **Tolan**
- 38 $\text{TMS}_2\text{NBC}_2(\text{Ph}_2)$
- 39 $\text{MesBC}_2(\text{Ph})\text{Mes}$
- 40 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$



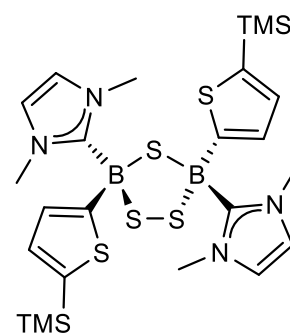
- 43 **IDipp·BBr₃**
- 44 **(-B(H₂)·IDipp)₂**
- 45 **(=B(H)·IDipp)₂**
- 46 **IMe·B(Dur)Cl₂**
- 47 **IMe·B(Mes)Cl₂**
- 48 **(=B(Dur)·IMe)₂**
- 49 **(=B(Mes)·IMe)₂**
- 50 **(=B(R)·IMe)₂ (R = Thien-2-yl)**
- 51 **(=B(R)·IMe)₂ (R = 5-Trimethylsilylthien-2-yl)**
- 52 **(=B(R)·IMe)₂ (R = 5-Methylfuran-2-yl)**
- 53 **(=B(ⁱPr)·ⁱPr)₂**
- 54 **(-B(Br₂)·IDipp)₂**
- 55 **(=B(Br)·IDipp)₂**
- 56 **(≡B·IDipp)₂**
- 57 **(≡B·SIDipp)₂**
- 58 **cAAC^{Me}**
- 59 **(=B·cAAC^{Me})₂**
- 60 **(-B(Mes)Br)₂·PEt₃**
- 61 **(=B(Mes)·PEt₃)₂**
- 62 **[(-B(Dur)·IMe)₂]·AgCl**
- 63 **[(-B(Dur)·IMe)₂]·CuCl**
- 64 **[(-B(Dur)·IMe)₂][BAr^f₄]**
- 65 **[(-B(Mes)·PEt₃)₂][BAr^f₄]**



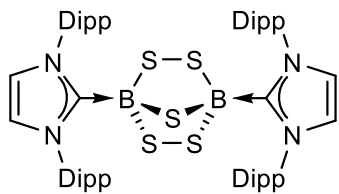
66



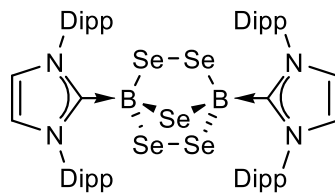
67



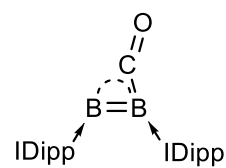
68



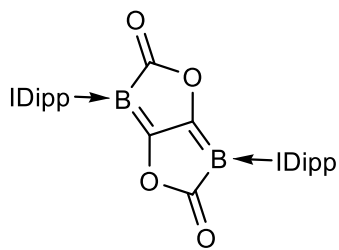
69



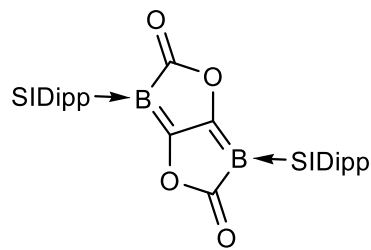
70



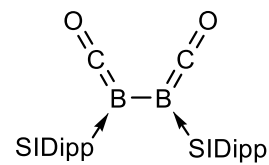
71



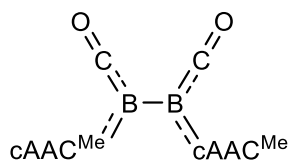
72



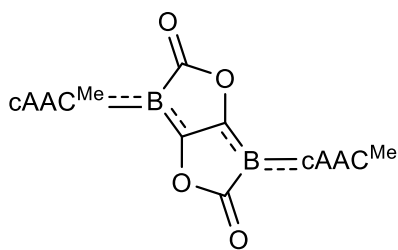
73



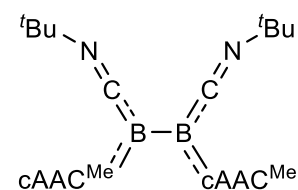
74



75

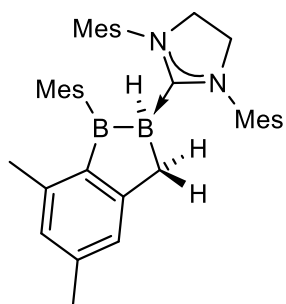


76



77

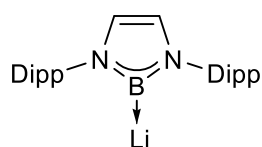




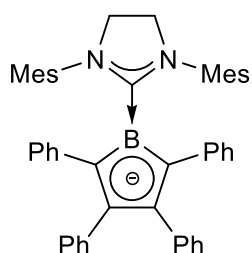
83

84 $\text{cAAC}^{\text{Cy}} \cdot \text{BBr}_3$

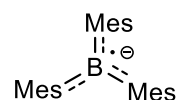
85 $\text{HB} \cdot \text{cAAC}^{\text{Cy}}_2$



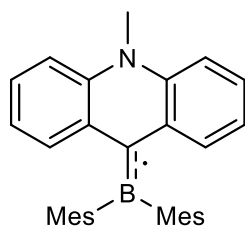
86



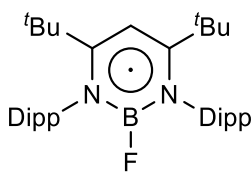
87



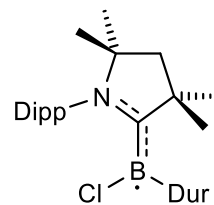
88



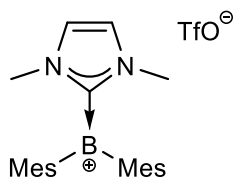
89



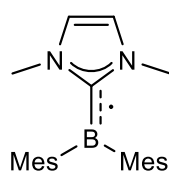
90



91



92



93

94 IMe

95 IMe^{Me}

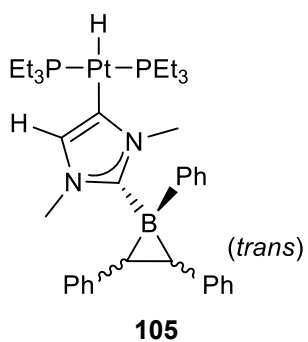
96 PhBCl_2

97 $n\text{BuBCl}_2$

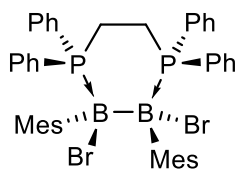
98 $\text{IMe} \cdot \text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$

99 $\text{IMe} \cdot \text{B}(n\text{Bu})\text{Cl}_2$

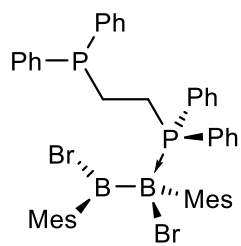
- 100 $\text{IMe}^{\text{Me}} \cdot \text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$
- 101 $\text{IMe} \cdot \text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$
- 102 $\text{IMe} \cdot \text{B}(n\text{Bu})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$
- 103 $\text{IMe}^{\text{Me}} \cdot \text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$
- 104 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$



- 106 $\text{PhB}(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$
- 107 DurBCl_2
- 108 $\text{DurB}(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$
- 109 $\text{DurB}(\text{C}_{28}\text{H}_{24})$
- 110 PEt_3
- 111 PMe_3
- 112 $\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$
- 113 $\text{Et}_3\text{P} \cdot \text{B}(n\text{Bu})\text{Cl}_2$
- 114 $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$
- 115 $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$
- 116 $\text{dppe} (\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$
- 117 $\text{dppm} (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$
- 118 $\text{dmpe} (\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)$
- 119 $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2 \cdot \text{PMe}_3$

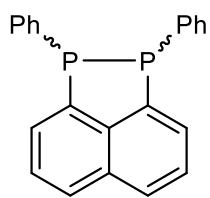


120

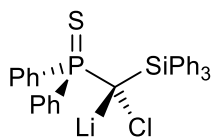


121

- 122 $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$
- 123 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpe}$
- 124 $(-B(\text{Mes})\text{Cl})_2$
- 125 $\text{dmpm} (\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)$
- 126 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpm}$
- 127 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$
- 128 $\text{dppbe} (\text{Ph}_2\text{P}(1,2\text{-benzyl})\text{PPh}_2)$
- 129 $\text{dmpbe} (\text{Me}_2\text{P}(1,2\text{-benzyl})\text{PMe}_2)$
- 130 $(-\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2)_2$
- 131 $\text{HP}(o\text{-Tol})_2$
- 132 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppe}$
- 133 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppbe}$
- 134 $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpbe}$
- 135 1,2-Dilithiobenzol
- 136 $(\text{PhO})_2\text{P}(1,2\text{-benzyl})\text{P}(\text{OPh})_2$
- 137 1,2-Dibrombenzol
- 138 1,2-Didehydrobenzol
- 139 *o*-Phenylquecksilber
- 140 $(=B\text{Mes})_2\cdot(-\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2)_2$



141



142

143 $\text{HP}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2$

144 $(\text{-P}(o\text{-Tol})_2)_2$

145 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{SiPh}_3$

146 $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PH}(o\text{-Tol})_2)_2$

147 MesBBr_2

148 $\text{Br}_2(\text{Mes})\text{B}\cdot\text{P}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_2(\text{Me}_2)\text{P}\cdot\text{B}(\text{Mes})\text{Br}_2$

149 $[\text{Br}(\text{Mes})\text{B}\cdot\text{dmpe}]\text{Br}$

150 MesBCl_2

151 $\text{Cl}_2(\text{Mes})\text{B}\cdot\text{P}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_2(\text{Me}_2)\text{P}\cdot\text{B}(\text{Mes})\text{Cl}_2$

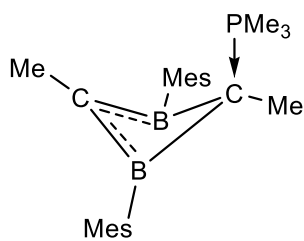
152 $[\text{Cl}(\text{Mes})\text{B}\cdot\text{dmpe}]\text{Cl}$

153 TMSThBCl_2

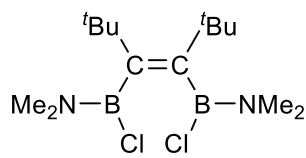
154 $\text{Mes}(\text{HO})\text{BB}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3$

155 $\text{MesB}(\text{OH})_2$

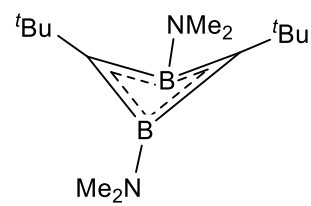
156 $(\text{-B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3)_2$



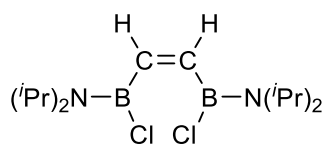
157



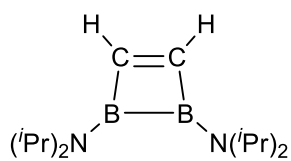
158



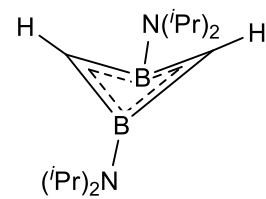
159



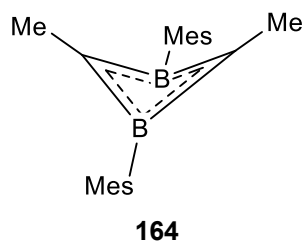
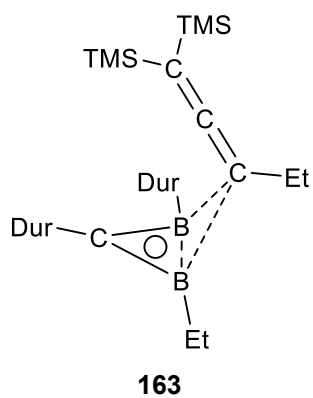
160



161



162



- 165 $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{PPB}$
- 166 $[(-\text{BMe}_3)_2\cdot\text{dppm}][\text{I}_3]$
- 167 $[(-\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2]\cdot\text{CuCl}$
- 168 $[(-\text{BMe}_3)_2\cdot\text{dppm}]\cdot\text{CuCl}$
- 169 $[(-\text{BMe}_3)_2\cdot\text{dppm}]\cdot\text{AgCl}$
- 170 $((\text{AgCl})_2\text{dppm})_2$
- 171 $\text{MesB}(\text{OMe})_2$
- 172 $[(-\text{BMe}_3)_2\cdot\text{dppm}][\text{PF}_6]$

Inhaltsverzeichnis

I	EINLEITUNG	1
II	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	19
A	Borirane.....	19
1	NHC-Monoboran-Addukte.....	19
1.1	Synthese neuer Addukte.....	19
1.2	Reaktionen mit Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂].....	21
1.3	Reaktivität der Borirane	23
1.3.1	Stabilität der Borirane 101 , 102 und 103	23
1.3.2	Umsetzungen mit Platin(0)-Komplexen	24
1.4	Versuche zur Synthese basenfreier Borirane	26
1.4.1	Versuche zur NHC-Abstraktion von 101	26
1.4.2	durch freie Borane	27
2	Phosphan-stabilisierte Monoborane	31
2.1	Synthese neuer Addukte.....	33
2.2	Reaktionen mit Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂].....	34
B	Diborene.....	35
1	Untersuchungen zur Adduktbildung zwischen 115 und Bisphosphanen	35
2	Isolierung neuer Diborene	38
2.1	Synthese und Isolierung von Diborensystemen	38
2.1.1	(=B(Mes)·PMe ₃) ₂ (122)	38
2.1.2	(=BMes) ₂ ·dmpe (123)	38
2.1.3	(=BMes) ₂ ·dmpm (126).....	39
2.1.4	(=BMes) ₂ ·dppm (127).....	40
2.2	Vergleich der analytischen Daten der Diborene 122 , 123 , 126 und 127	41
2.2.1	NMR-Daten	41
2.2.2	Festkörperstrukturen	43
2.2.3	Cyclovoltammetrische Messungen	45
2.2.4	DFT-Rechnungen.....	46
2.2.5	UV-Vis-Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen.....	47
3	Weitere Versuche zur Synthese und Isolierung neuartiger Diborensysteme	54
3.1	(=BMes) ₂ ·dppe (132).....	54
3.2	(=BMes) ₂ ·dppbe (133).....	56

3.3	(=BMes) ₂ ·dmpbe (134).....	57
3.4	(=BMes) ₂ ·(-P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂) ₂ (140).....	58
3.5	(=B(Mes)·P(H)(<i>o</i> -Tol) ₂) ₂ ·(146).....	59
4	Versuche zur reduktiven Kupplung von Monoboranen.....	60
4.1	Adduktbildung von MesBBr mit dmpe.....	60
4.2	Reduktionsversuche.....	63
4.2.1	Variation des Lösungsmittels.....	64
4.2.2	Variation des Reduktionsmittels.....	64
4.2.3	Variation der Zugabe.....	66
4.2.4	Variation des Halogens.....	67
4.2.5	Variation des organischen Restes.....	67
4.2.6	Variation der Lewisbase.....	68
4.2.7	Übersicht.....	69
5	Reaktivitätsstudien.....	70
5.1	Stabilität.....	70
5.2	Cycloadditionsreaktionen.....	75
5.2.1	[4+2]-Cycloadditionen.....	75
5.2.2	[2+2]-Cycloadditionen.....	76
5.2.3	[2+1]-Cycloadditionen.....	82
5.2.4	[3+2]-Cycloaddition.....	82
5.3	Hydroborierungsreaktionen.....	83
5.4	Umsetzung mit Halogenen.....	83
5.5	Umsetzung mit Metallchloriden.....	85
5.6	weitere Umsetzungen.....	92
5.7	Redoxreaktionen von (=BMes) ₂ ·dppm.....	93
5.7.1	Oxidationsverhalten.....	94
5.7.2	Reduktionsverhalten.....	95
III	ZUSAMMENFASSUNG.....	97
IV	SUMMARY.....	106
V	EXPERIMENTELLER TEIL.....	115
1	Allgemeines.....	115
1.1	Arbeitstechnik.....	115
1.2	Analytik.....	115
1.3	Ausgangsverbindungen.....	116

A	Borirane	118
1	<i>n</i> BuBCl ₂	118
2	Monoboran-Addukte	118
2.1	IMe·B(<i>n</i> Bu)Cl ₂ (99)	118
2.2	IMe ^{Me} ·B(Ph)Cl ₂ (100)	119
2.3	Et ₃ P·B(Ph)Cl ₂ (112)	119
2.4	Et ₃ P·B(<i>n</i> Bu)Cl ₂ (113)	120
2.5	Me ₃ P·B(Ph)Cl ₂ (114).....	120
3	Umsetzungen mit Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂]	121
3.1	zu IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101).....	121
3.2	zu IMe·B(<i>n</i> Bu)(C ₁₄ H ₁₂) (102)	122
3.3	zu IMe ^{Me} ·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (103)	122
3.4	mit IMe·B(Dur)Cl ₂ (46).....	123
3.5	mit Et ₃ P·B(Ph)Cl ₂ (112)	123
3.6	mit Et ₃ P·B(<i>n</i> Bu)Cl ₂ (113).....	123
3.7	mit Me ₃ P·B(Ph)Cl ₂ (114)	124
4	Reaktivität der Borirane gegenüber Platin(0)-Komplexen.....	124
4.1	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit [Pt(PCy ₃) ₂].....	124
4.2	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit [Pt(PET ₃) ₃].....	124
4.3	Umsetzung von IMe ^{Me} ·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (103) mit [Pt(PET ₃) ₃]	125
5	Versuche zur Darstellung basenfreier Borirane.....	125
5.1	NHC-Abstraktionsversuche	125
5.1.1	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit PPB	125
5.1.2	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit B(C ₆ F ₅) ₃	125
5.1.3	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit AlCl ₃	126
5.1.4	Umsetzung von IMe·B(Ph)(C ₁₄ H ₁₂) (101) mit [Lu·BCl ₂][AlCl ₄].....	126
5.2	Reduktion von freien Boranen	126
5.2.1	Reduktion von PhBCl ₂ bei tiefen Temperaturen	126
5.2.2	Reduktion von DurBCl ₂ bei tiefen Temperaturen	126
5.2.3	Versuch der Darstellung von Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂] in Benzol	127
5.2.4	Reduktion von DurBCl ₂ in C ₆ D ₆ mit Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂] in THF	127
5.2.5	Synthese von Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂] in DME	127
5.2.6	zu DurB(C ₂₈ H ₂₄) (109)	127
5.2.7	Reduktion von DurBCl ₂ mit 2 Na ₂ [C ₁₄ H ₁₂] in DME.....	128

5.2.8	Reduktion von TerBCl_2 in DME	128
B	Diborene	129
1	Untersuchungen zur Adduktbildung zwischen 115 und Phosphanen	129
1.1	$(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (115) mit dppe	129
1.2	$(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (115) mit dppm	129
1.3	$(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (115) mit dmpe	130
2	Synthese neuer Phosphan-stabilsierter Diborene	130
2.1	$(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (122)	130
2.2	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (123)	131
2.3	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (126)	131
2.4	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (127)	132
3	Versuche zur Synthese weiterer Diborensysteme	133
3.1	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppe}$ (132)	133
3.2	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppbe}$ (133)	134
3.3	$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpbe}$ (134)	134
3.4	$(=\text{BMes})_2\cdot(-\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2)_2$ (140)	135
3.5	$(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{P}(\text{H})(o\text{-Tol})_2)_2$ (146)	135
4	Reduktive Kupplung von Monoboranen	136
4.1	Adduktbildung von MesBX_2 mit dmpe	136
4.1.1	Umsetzung von MesBBr_2 mit dmpe im Verhältnis 2.1:1	136
4.1.2	Umsetzung von MesBBr_2 mit dmpe im Verhältnis 1.8:1	136
4.1.3	Umsetzung von MesBBr_2 mit dmpe im Verhältnis 1:1	137
4.1.4	Umsetzung von MesBCl_2 mit dmpe im Verhältnis 2:1	137
4.2	Reduktionsversuche	137
4.2.1	Reduktion von 148 mit KC_8 in C_6D_6	137
4.2.2	Variation des Lösungsmittels	137
4.2.3	Variation des Reduktionsmittels	138
4.2.4	Variation der Zugabe	140
4.2.5	Variation des Halogen-Substituenten	140
4.2.6	Variation des borgebundenen organischen Restes	141
4.2.7	Variation der Lewisbase	143
5	Reaktivität Phosphan-stabilsierter Diborene	144
5.1	Stabilität	144
5.1.1	unter photolytischen Bedingungen	144

5.1.2	Synthese von 154	144
5.1.3	Versuche zum Austausch der Lewisbase	146
5.2	Cycloadditionsreaktionen	148
5.2.1	[4+2]-Cycloadditionen	148
5.2.2	[2+2]-Cycloadditionen	149
5.2.3	[2+1]-Cycloadditionen	153
5.2.4	[3+2]-Cycloadditionen	154
5.3	Hydroborierungsreaktionen	155
5.3.1	Umsetzungen mit Catecholboran	155
5.3.2	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit $THF \cdot BH_3$	155
5.4	Umsetzung mit Halogenen	155
5.4.1	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit Brom	155
5.4.2	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit Iod	156
5.4.3	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dmpe$ mit Iodchlorid	157
5.5	Umsetzungen mit Metallchloriden	157
5.5.1	Umsetzungen mit Kupfer(I)chlorid	157
5.5.2	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit $AgCl$	158
5.5.3	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit $ZnCl_2$	159
5.5.4	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit $GaCl_3$	159
5.6	Weitere Reaktionen	159
5.6.1	Umsetzung von $(=B(Me) \cdot PMe_3)_2$ mit $Na[BAr^F_4]$	159
5.6.2	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit Diphenyldisulfid	159
5.6.3	Umsetzung von $(=B(Me) \cdot PMe_3)_2$ mit Wasserstoff	160
5.6.4	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit etherischer HCl	160
5.6.5	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit Natriumhydrid	160
5.6.6	Umsetzung von $(=BMe_2) \cdot dppm$ mit Methanol	160
5.7	Redoxreaktionen von $(=BMe_2) \cdot dppm$	161
5.7.1	Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat	161
5.7.2	Reduktionsversuche	161
VI	ANHANG	163
1	Quantenchemische Rechnungen	163
2	Einkristallröntgenstrukturanalyse	166
2.1	Allgemeines	166
2.2	Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung	167

VII LITERATURVERZEICHNIS 175

I EINLEITUNG

Das Element Bor besitzt nur drei Valenzelektronen, weshalb für die Bildung eines elektronisch gesättigten Moleküls meist nicht-klassische Mehrzentrenbindungen ausgebildet werden. Das bekannteste Beispiel ist B_2H_6 , bei welchem vier Wasserstoffatome terminal über klassische, kovalente Bindungen gebunden sind und zwei Wasserstoffatome über nicht-klassische Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen verbrückend koordiniert sind (Abbildung 1).^[1-3]

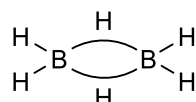


Abbildung 1: B_2H_6 mit Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen.

Bei Ausbildung von ausschließlich klassischen, kovalenten Bindungen (Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen) werden Elektronenmangelverbindungen erhalten, welche aufgrund zwei fehlender Elektronen sehr reaktiv sind. Die wichtigsten Vertreter sind hierbei die Monoborane (Abbildung 2a) und die Diborane(4) (Abbildung 2b).



Abbildung 2: Borverbindungen mit ausschließlich kovalenten Bindungen: a) Monoborane; b) Diborane(4).

Für R sind viele unterschiedliche Substituenten bekannt, wobei auch ein gemischtes Substitutionsmuster möglich ist. Durch Koordination einer Lewisbase, welche das freie p_z -Orbital des Boratoms mit Elektronen füllt, entstehen deutlich stabilere, vierfach-koordinierte Borverbindungen (Abbildung 3).^[4-6]

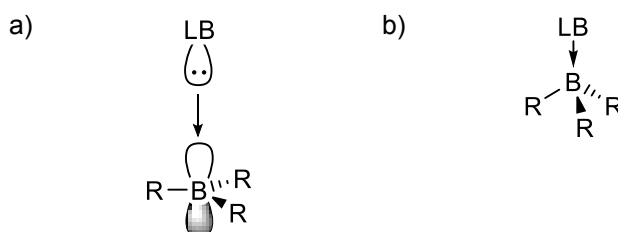
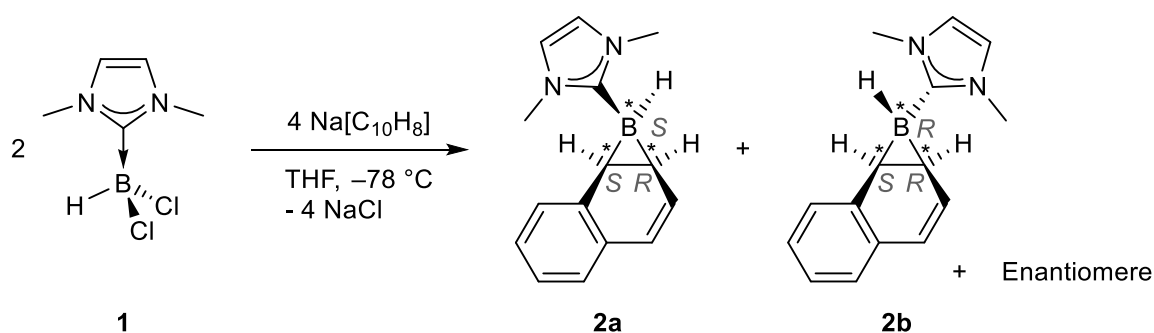


Abbildung 3: a) Wechselwirkung einer Lewissäure BR_3 mit dem freien p_z -Orbital einer Lewisbase LB; b) Monoboranaddukt mit einer dativen Bindung zwischen Lewisbase und Lewissäure.

Lewisbasen sind Moleküle, welche mindestens ein freies Elektronenpaar an einem Atom besitzen. Die einfachsten Vertreter sind dabei Amine bzw. Phosphane (ER_3 ; E = N, P) sowie

Ether bzw. Thioether (ER₂; E = O, S). In den letzten Jahren haben kohlenstoffbasierte Lewisbasen wie *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) und cyclische (Alkyl)(amino)carbene (cAACs) stark an Bedeutung gewonnen.^[7, 8] Diese stabilen Carbene weisen deutlich stärkere σ -Donoreigenschaften als die zuvor genannten Lewisbasen auf und können das Boratom deshalb noch besser stabilisieren. Durch die Verwendung dieser Basen konnten durch Reduktion halogener Borverbindungen neue interessante Produkte isoliert werden.

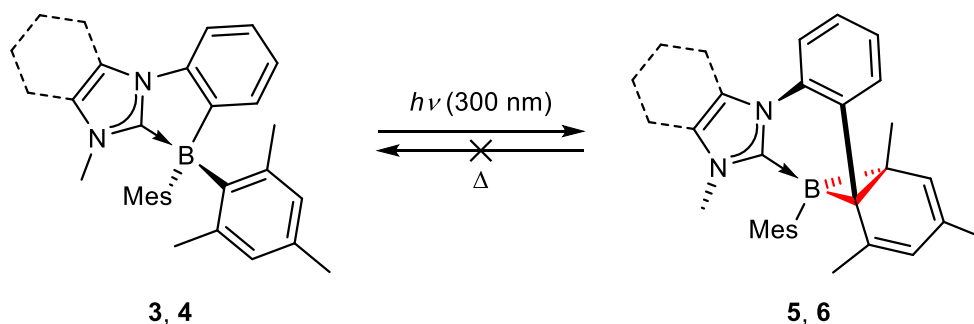
So lieferte die Reduktion von IMe·B(H)Cl₂ (**1**) (IMe = 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) mit Natriumnaphthalid ein basenstabilisiertes Boriran als racemisches Gemisch zweier Diastereomere (Schema 1), welches vermutlich durch Reaktion eines *in situ* erzeugten Borylens mit Naphthalin erhalten wurde.^[9]



Schema 1: Synthese eines racemischen Gemisches der Diastereomere **2a** (*SSR/RRS*) und **2b** (*RSR/SRS*) durch Reduktion des IMe-stabilisierten Dichlorborans **1**.

Borirane sind gesättigte BC₂-Dreiringe, welche aufgrund der hohen Ringspannung des Dreiringes eine reaktive Verbindungsklasse darstellen und in diesem Fall durch Koordination von IMe an das Borzentrum stabilisiert werden.^[10, 11]

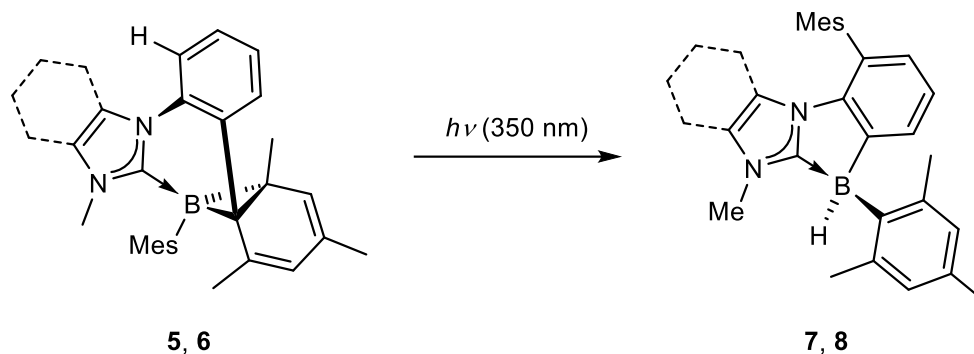
Weitere NHC-stabilisierte Borirane wurden in der Gruppe um Wang synthetisiert.^[12]



Schema 2: Photoisomerisierung bei $\lambda = 300$ nm der Monoboranaddukte **3** und **4** (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl-) zu den Boriranen **5** und **6**.

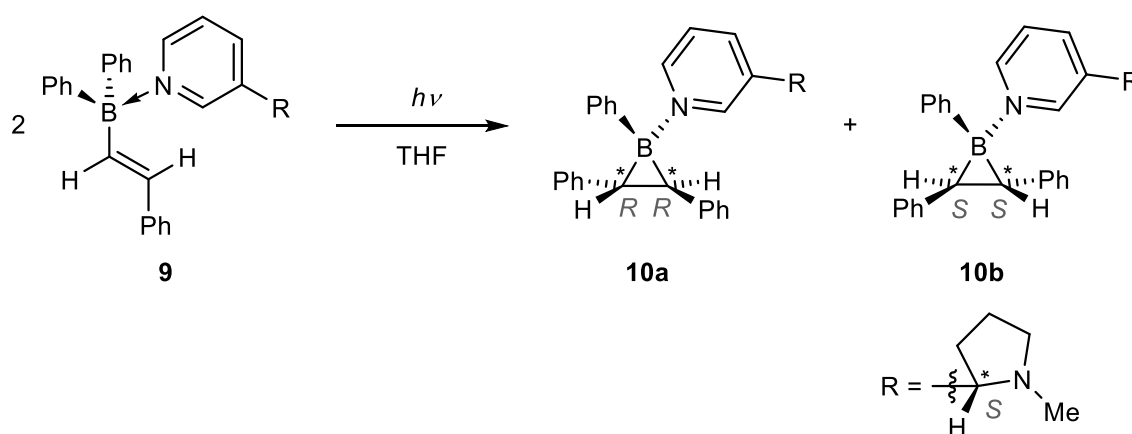
Dabei wurde durch Photoisomerisierung der NHC-Monoboranaddukte **3** (NHC = 1,3-Phenyl-3-methylimidazol-2-yliden) und **4** (NHC = 1,3-Phenyl-3-methylbenzimidazol-2-yliden) bei $\lambda = 300$ nm die entsprechenden Borirane **5** und **6** erhalten (Schema 2), wobei die Isomerisierung

mit einem Farbwechsel der farblosen Lösung zu gelb (**5**) bzw. orange (**6**) verbunden ist. Im Gegensatz zu zahlreich bekannten und vergleichbaren Imin-stabilisierten Boriranen dieser Gruppe^[13-18] sind die in Schema 2 gezeigten Borirane thermisch stabil.^[12] Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 350$ nm wird jedoch eine weitere, sehr langsame Isomerisierung zu den farblosen Addukten **7** bzw. **8** beobachtet (Schema 3).



Schema 3: Photoisomerisierung bei $\lambda = 350$ nm der Borirane **5** und **6** zu den farblosen Addukten **7** und **8**.

Neben denen von der Gruppe um *Wang* durch Photoisomerisierung dargestellten Boriranen mit Stickstoffbasen gelang auch der Gruppe um *Denmark* bereits 1991 die Darstellung des Imin-stabilisierten Borirans **10** durch lichtinduzierte Isomerisierung des Pyridinderivat-stabilisierten Monoborans **9** (Schema 4).^[19] Durch Verwendung eines chiralen Pyridinderivates konnte hierbei der stereochemische Verlauf dieses Prozesses untersucht werden.

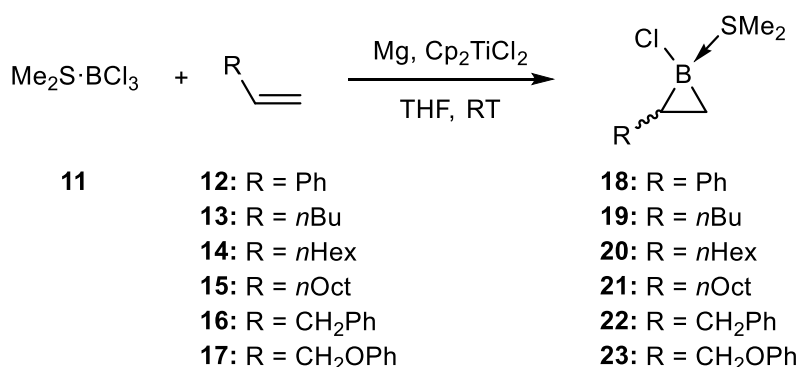


Schema 4: Lichtinduzierte Isomerisierung des chiralen Monoboranadduktes **9** zu dem Diastereomerenmisch **10a** (*RRS*) und **10b** (*SSS*) (Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Kernspinresonanz (NMR)-spektroskopische Studien belegen hierbei, dass die Diastereomere in einem äquimolaren Verhältnis gebildet werden. Eine Ringöffnung wie sie bei den Boriranen **5** und **6** beobachtet wurde, konnte hingegen bei dem Pyridin-stabilisierten Boriran **10** nicht beobachtet werden.

Das Interesse an diesen borhaltigen Heterocyclen ist aufgrund der enormen Ringspannung sehr hoch. So wurden neben experimentellen Arbeiten auch zahlreiche Rechnungen durchgeführt,^[20-28] in denen intensiv über die Bildung, Stabilität und elektronische Struktur von Borirane diskutiert wurde.

Erst 2015 wurde von der Gruppe um *Khusainova* die Darstellung einiger Dimethylsulfid-stabilisierter Borirane postuliert.^[29] Hierbei soll die Titan-katalysierte Reduktion von $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BCl}_3$ (**11**) in Anwesenheit verschiedener α -Alkene (**12-17**) und Magnesium bei Raumtemperatur (RT) zur Bildung der Borirane (**18-23**) in teils guten Ausbeuten bis 85 % geführt haben (Schema 5).



Schema 5: Synthese der Sulfid-stabilisierten Borirane **18-23** (*n* = *normal*-; Bu = Butyl; Hex = Hexyl, Oct = Octyl, Cp = Cyclopentadienyl).

Da die Reaktionen in THF durchgeführt wurden, konnte zudem auch das entsprechende Oxaborinan (ein BOC₄-Ring) detektiert werden. Die erhaltenen Borirane wurden ausschließlich durch NMR-Spektroskopie und Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid erhaltenen wurden, identifiziert. Aufgrund der wenigen vorhandenen Daten bleibt die Existenz der hier beschriebenen SMe₂-stabilisierten Borirane allerdings fraglich.

Die ersten bekannten Borirane wurden bereits 1983 als freie Borirane in der Gruppe um *Berndt* synthetisiert.^[30] Die Borirane **26** und **27** wurden hierbei durch [2+2]-Cycloaddition von Tolan (Diphenylethin) bzw. Aceton an das Methyleneboran **25**^[31] erhalten (Abbildung 4).

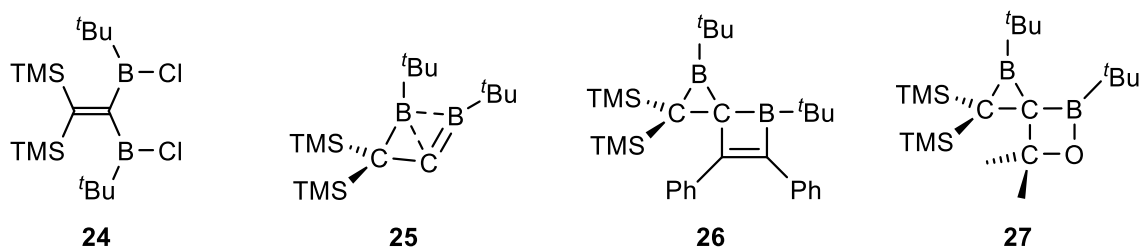


Abbildung 4: Bisboran **24**, Methyleneboran **25** sowie die durch [2+2]-Cycloaddition mit Tolan (**26**) bzw. Aceton (**27**) resultierenden Borirane (TMS = Trimethylsilyl; *t* = *tert*-).

Die Synthese von **25** erfolgte dabei durch Reduktion des Bisborans **24** mit einer Natrium-Kalium-Legierung.

Ausgehend von den Methyleneboranen **25** und **28** konnten von *Berndt et al.* noch zahlreiche weitere Borirane isoliert werden (Abbildung 5).^[32-35]

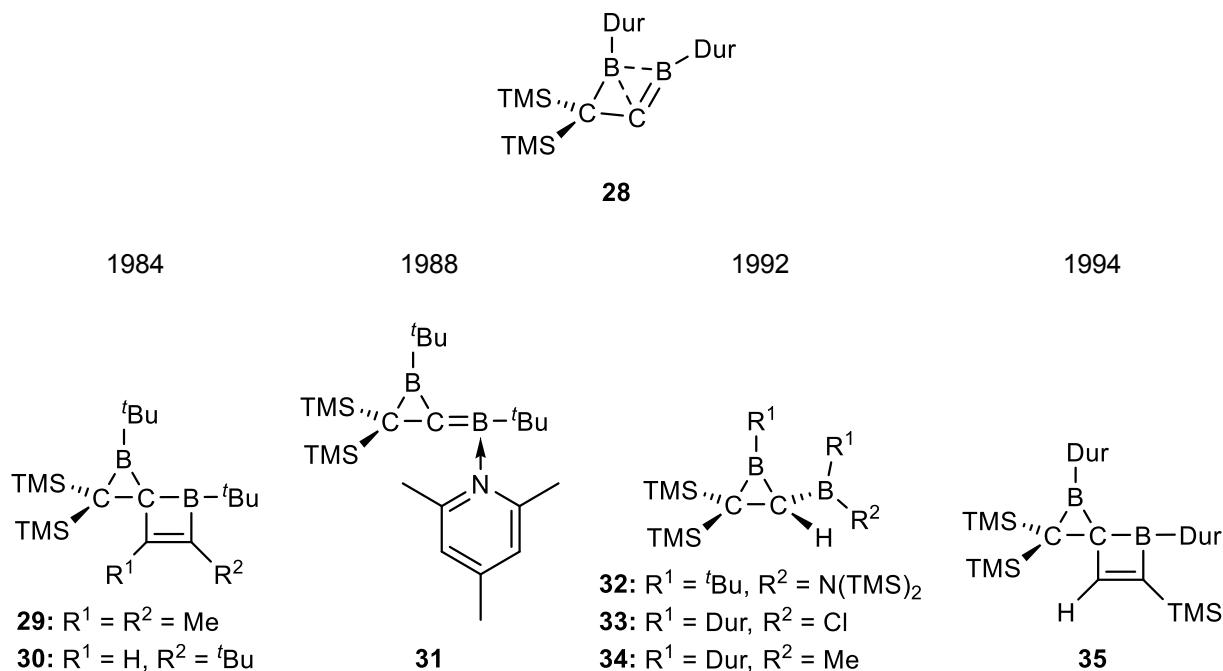


Abbildung 5: Duryl-substituiertes Methyleneboran **28** sowie Borirane, welche ausgehend von **25** (**29-32**) bzw. **28** (**33, 34** und **35**) synthetisiert wurden.

So konnten durch [2+2]-Cycloaddition mit verschiedenen Substraten die Borirane **29**, **30** und **35** dargestellt werden, während die Umsetzung von **25** mit 2,4,6-Lutidin zur Bildung des Borirans **31** führte. Die Borirane **32**, **33** und **34** wurden hingegen durch 1,2-Addition an die Methyleneborane **25** (**32**) und **28** (**33** und **34**) erhalten. Die Borirane **32** und **34** zeigen bei thermischer Behandlung eine Ringöffnungs- (**32**) bzw. Ringerweiterungsreaktion (**34**). Die Ringöffnung und -erweiterung, die auch bei den Boriranen von *Wang et al.* beobachtet wurden, sind die einzigen bisher bekannten Reaktivitäten von Boriranen.

Neben den neutralen borhaltigen Dreiringen wurden auch anionische Vertreter synthetisiert.^[36-40] Diese sogenannten Boratirane sind hierbei aus einem vierfachkoordinierten Boratom und einer C–C-Einfachbindungseinheit im BC₂-Dreiring aufgebaut. Der Austausch dieser C–C-Einfachbindung durch eine C=C-Doppelbindung liefert Boratirene, von denen ebenfalls einige Vertreter bekannt sind.^[39, 41, 42] Neutrale BC₂-Dreiringe mit einer C=C-Doppelbindung werden Borirene genannt, welche deutlich besser untersucht sind als die gesättigten Borirane. Eine Übersicht bekannter BC₂-Dreiringsysteme ist in Abbildung 6 gezeigt.

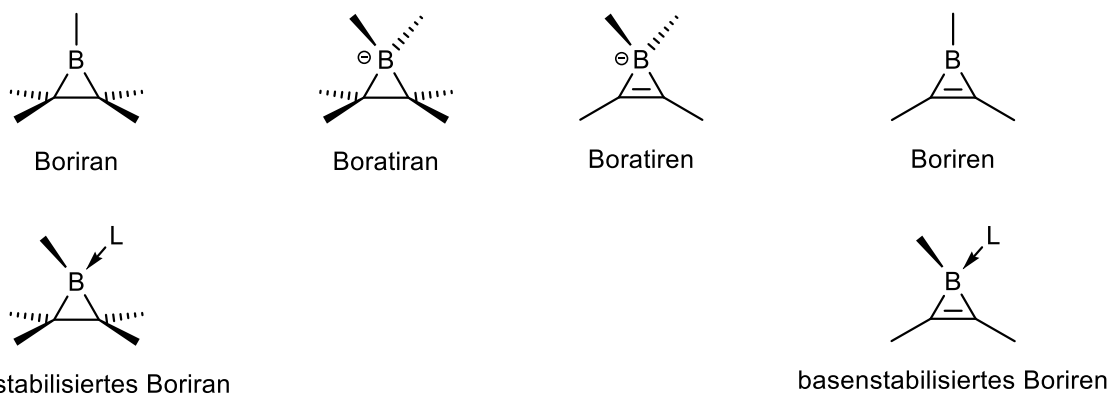
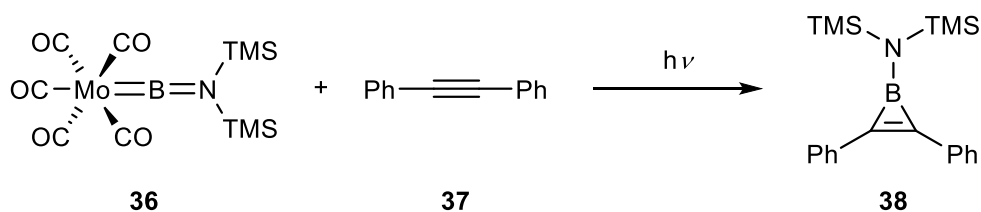


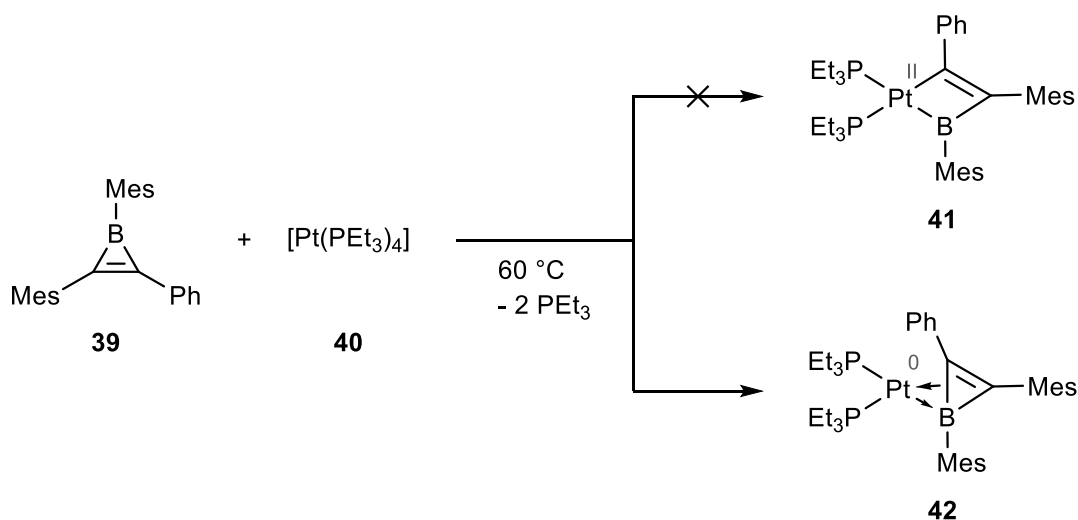
Abbildung 6: Übersicht der bekannten Borheterocyclen.

Während freie Borirane ausschließlich aus Methyleneboranen dargestellt werden konnten, ist der Zugang zu freien Borirenen vielfältiger. Bereits 1984 konnten durch Pyrolyse im Hochvakuum,^[43] Abfangreaktion eines *in situ* generierten Borylens^[44] und Isomerisierung nach Zinn-Bor-Austausch^[45] freie Borirene dargestellt werden. In den folgenden Jahren beschränkte sich die Synthese jedoch auf zwei etablierte Routen: (i) die lichtinduzierte Isomerisierung^[46-48] und (ii) den Borylentransfer.^[49-52] Letzterer ist exemplarisch in Schema 6 gezeigt. Dabei wird zur Synthese eines Borirens (**38**) ein metallgebundenes Borylen (**36**) photolytisch auf ein Alkin (**37**) übertragen.



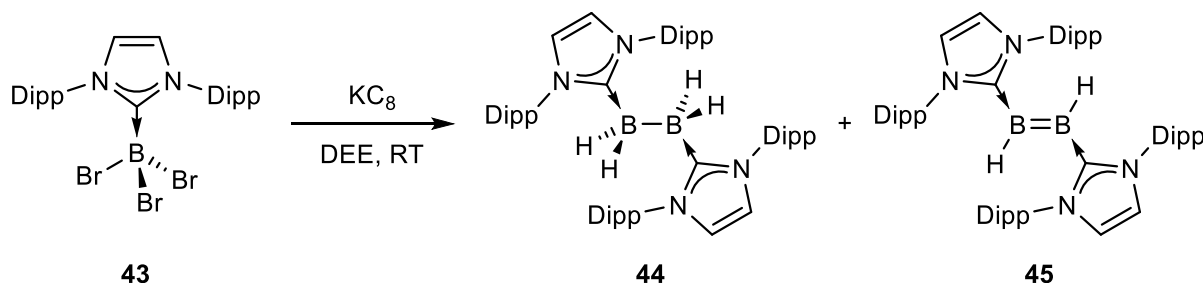
Schema 6: Synthese eines Borirens **38** durch photolytischen Borylentransfer.

Auch die Reaktivität von Borirenen wurde im Detail untersucht. So führt die Photolyse bzw. Umsetzung mit HCl^[52] oder Hydroboran^[53] zu Ringöffnungsreaktionen. Bei der Umsetzung des Platin(0)-Komplexes [Pt(PEt₃)₄] (**40**) mit dem Boriren **39** findet hingegen kein B–C-Bindungsbruch und somit keine Ringöffnung zum oxidativen Additionsprodukt **41** statt, sondern das Platin(0)-Zentrum bildet eine dative Bindung zum elektronenarmen Boratom aus und wird zusätzlich durch eine Wechselwirkung mit der B–C- σ -Bindung stabilisiert (**42**, Schema 7). Die Bestätigung dieses Strukturmotives wird durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, cyclovoltammetrische Messungen (CV-Messungen) und Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen (DFT-Rechnungen) erbracht.



Schema 7: Umsetzung des Borirens **39** mit $[Pt(PEt_3)_4]$ (Et = Ethyl) zum Platin(0)-Komplex **42**.

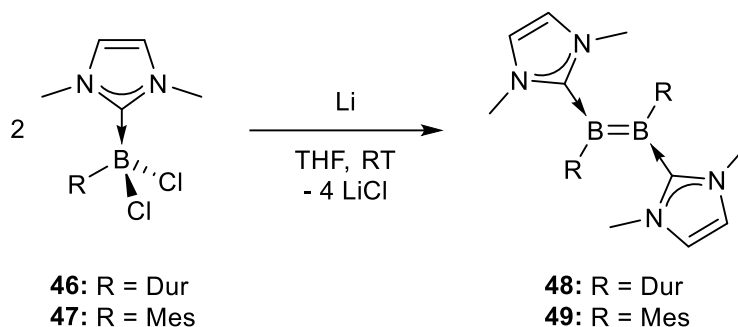
Neben der Synthese borhaltiger Dreiringe hat sich die Reduktion von NHC-stabilisierten Monoboranen in den letzten Jahren auch in der Synthese von B–B-Mehrfachbindungssystemen etabliert. Das erste neutrale und stabile Diboren mit einer B=B-Doppelbindung wurde 2007 in der Gruppe um *Robinson* synthetisiert.^[54] Hierzu wurde das NHC-stabilisierte Monoboran IDipp·BBr₃ (**43**, IDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)) mit Kaliumgraphit reduziert, wobei ein Gemisch aus Diboran ($-B(H_2)\cdot IDipp$)₂ (**44**) und Diboren ($=B(H)\cdot IDipp$)₂ (**45**) erhalten wurde (Schema 8).



Schema 8: Reduktive Kupplung von IDipp·BBr₃ (**43**) zum Diboran **44** und Diboren **45** (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Allerdings konnte hierbei das Diboren in sehr geringen Ausbeuten von maximal 12 % isoliert werden. Die Verbindungen **44** und **45** wurden dabei vermutlich durch Wasserstoff-Abstraktion vom etherischen Lösungsmittel gebildet. Durch Vergleich der Einkristallröntgenstrukturanalysen der beiden Spezies wurde die erwartete Bindungsverkürzung im Diboren **45** im Vergleich zum Diboran **44** bestätigt. Während das stabilisierte Diboran **44** eine B–B-Bindungslänge von 1.828(4) Å aufweist, ist der B=B-Abstand im Diboren **45** mit 1.560(18) Å deutlich kleiner.^[54]

Die erste selektive Synthese von Diborenen gelang 2012 der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* aus NHC-stabilisierten Monoboranen.^[55] Dabei wurden durch Reduktion der NHC-stabilisierten Aryldihalogenborane $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}_2$ (**46**) und $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Mes})\text{Cl}_2$ (**47**) mit elementarem Lithium die Diborene $(=\text{B}(\text{Dur})\cdot\text{IMe})_2$ (**48**) und $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{IMe})_2$ (**49**) dargestellt (Schema 9).



Schema 9: Selektive Synthese der Diborene **48** und **49** ausgehend von den NHC-stabilisierten Monoboranen **46** und **47**.

Die Wahl eines aromatischen Substituenten am Boratom und eines kleinen NHCs ermöglichten hierbei einen hochselektiven Reaktionsverlauf und somit sehr gute Ausbeuten von 85 % (**46**) bzw. 94 % (**47**).

Durch diese Synthesestrategie gelang auch die Realisierung weiterer NHC-stabilsierter Diborene.^[56, 57] Aus den entsprechenden NHC-stabilisierten Monoboranen wurden durch Reduktion mit Kaliumgraphit in Benzol (**50**, **51** und **52**) bzw. mit elementarem Lithium in THF (**53**) die in Abbildung 7 gezeigten Diborene in guten Ausbeuten (71-92 %) synthetisiert.

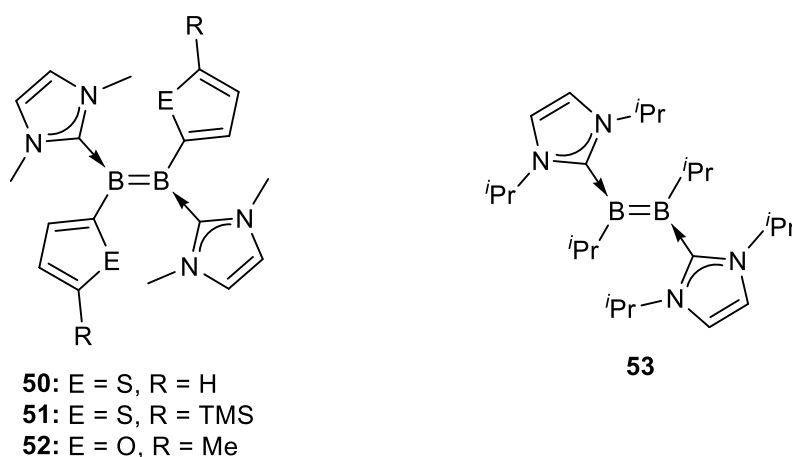
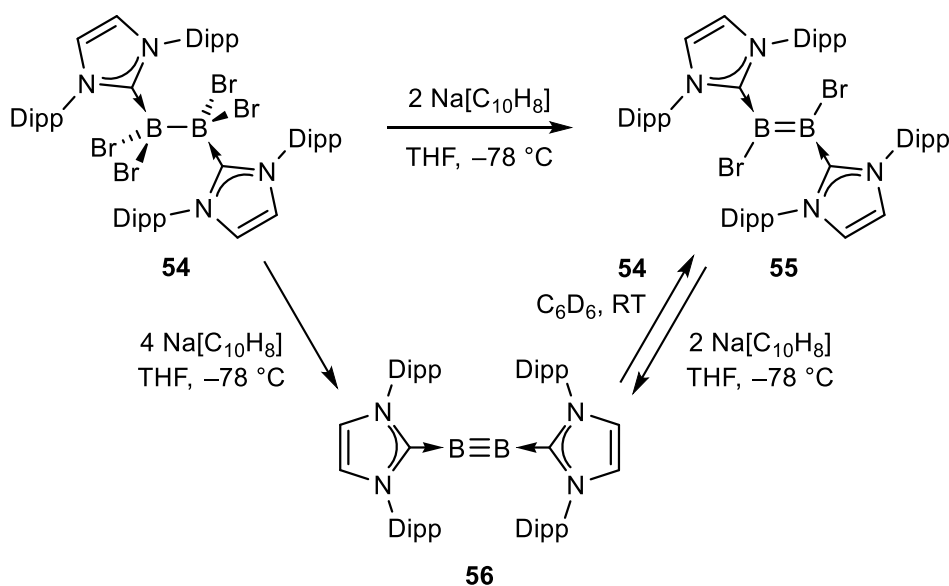


Abbildung 7: IMe-stabilisierte Diborene **50**, **51** und **52** mit heteroaromatischen, sowie $i\text{Pr}$ -stabilisiertes Diboren **53** mit Alkyl-Substituenten ($i\text{Pr}$ = 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden; i = *iso*-; Pr = Propyl).

Nicht nur NHC-stabilisierte Monoborane, sondern auch basenstabilisierte Diborane können zur Synthese von Diborenen eingesetzt werden. So lieferte die Reduktion des zweifach NHC-

stabilisierten Diborans **54** durch Reduktion mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid in THF das Diboren **55** (Schema 10).^[58]



Schema 10: Synthese des Diborens **55** und des Diborins **56** durch Reduktion des zweifachbasenstabilisierten Diborans **54**.

Die Gegenwart der borgebundenen Halogenatome in $(=B(Br) \cdot IDipp)_2$ ermöglichten eine erneute Reduktion mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid unter Bildung der ersten bei Raumtemperatur stabilen $B=B$ -Dreifachbindung (**56**) (Schema 10). $(\equiv B \cdot IDipp)_2$ konnte zudem durch direkte Umsetzung des Diborans **54** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid dargestellt werden. Das Diboren **55** konnte außerdem durch Komproportionierung von **56** und **54** generiert werden. Während der $B=B$ -Abstand im Diboren **55** mit 1.546(6) Å vergleichbar ist zu dem von *Robinson et al.* gefundenen Wert des Diborens **45** (1.560(18) Å), ist die $B \equiv B$ -Bindungslänge im Diborin **56** erwartungsgemäß signifikant kürzer (1.449(3) Å).

Durch Verwendung des gesättigten NHCs SIDipp (SIDipp = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) wurde das entsprechende Diborin $(\equiv B \cdot SIDipp)_2$ (**57**) erhalten,^[59] welches eine geringfügig verlängerte $B \equiv B$ -Dreifachbindung (1.465(2) Å) aufweist, was auf die leicht erhöhte π -Azidität des NHCs zurückzuführen ist (Abbildung 8). Durch Verwendung des Liganden $cAAC^{Me}$ (**58**) mit einer hohen π -Akzeptor Fähigkeit wird die cumulenartige Struktur **59** erhalten.^[60] Diese weist eine deutlich verlängerte $B-B$ -Bindung von 1.489(2) Å auf, während die $C-B$ -Abstände zwischen den Boratomen und den Carbenkohlenstoffatomen (1.459(2) bzw. 1.458(2) Å) deutlich kürzer sind als im Diborin **56** (1.487(3) bzw. 1.495(3) Å). Dies verdeutlicht die unterschiedliche elektronische Struktur zwischen dem NHC-stabilisierten Diborin **56** und dem Diborabutatrien **59**.

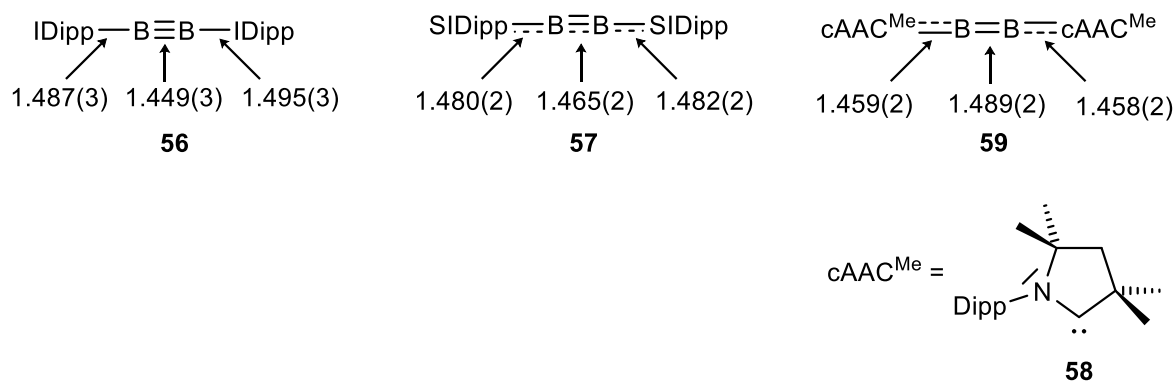
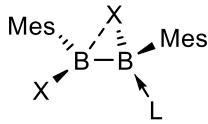
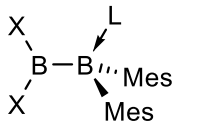
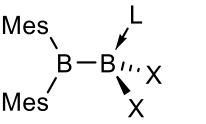
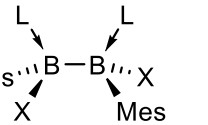


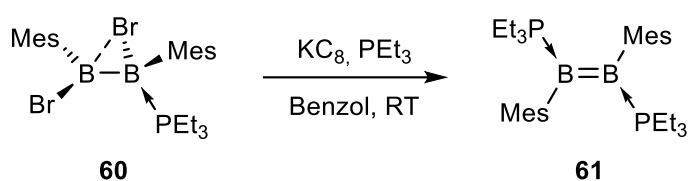
Abbildung 8: B–B-Mehrfachbindungssysteme mit den jeweiligen B–B- und B–C-Bindungslängen in Å.

Neben NHC-stabilisierten Diborenen ist durch Reduktion eines Phosphan-stabilisierten Diborans auch ein Phosphan-stabilisiertes Diboren zugänglich.^[61] Dessen Synthese ging hierbei von einem Addukt eines Diaryldihalogenidboran ($-\text{B}(\text{Br})\text{Ar}_2$) ($\text{Ar} = \text{Aryl}$) aus. Die Darstellung derartiger Diboran-Addukte ist jedoch stark von der Natur des Liganden L und des Halogenatoms X abhängig und bei geringfügiger Änderung des Substitutionsmusters werden verschiedene Struktur motive erhalten.^[62, 63] Eine Übersicht ausgewählter Diboran-Addukte ist in Tabelle 1 dargestellt. Bei Verwendung von PMe_3 als Lewisbase wird für $\text{X} = \text{Cl}$, Br und I ausschließlich das verbrückte Addukt **I** erhalten, während für $\text{X} = \text{F}$ nur das unsymmetrische Addukt **II** gebildet wird, wobei der Donorligand an das Boratom mit den Mesitylresten koordiniert ist. Das inverse unsymmetrische Addukt **III**, bei welchem die Lewisbase an das Halogen-substituierte Boratom gebunden ist, wird mit PEt_3 als Lewisbase im Gemisch mit dem verbrückten Addukt **I** erhalten. Dabei wird die Zusammensetzung des Gemisches durch die Wahl des Halogenatoms bestimmt. Bei PEt_3 als Ligand liegt das Gleichgewicht zwischen **I** und **III** auf der Seite des verbrückten Adduktes. Durch Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Liganden PMeCy_2 ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$) kann das Gleichgewicht auf die Seite des unsymmetrischen Adduktes **III** verschoben werden, wobei auch die Natur des Halogens eine entscheidende Rolle für das Produktverhältnis spielt. Bei Verwendung der sterisch anspruchsvollen NHCs SIMes (SIMes = 1,3-Dimesityldihydroimidazol-2-yliden) und IDipp, wird hingegen ausschließlich das unsymmetrische Addukt **III** beobachtet. Die Addukte **I**, **II** und **III** stellen hierbei $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -hybridisierte Borspezies mit nur einer koordinierten Lewisbase dar. Ein doppelte Addukt **IV** ist mit der Lewisbase DMAP (DMPA = 4-(Dimethylamino)pyridin) und Fluor als Halogen zugänglich.

Tabelle 1: Übersicht bekannter Diboran-Addukte.

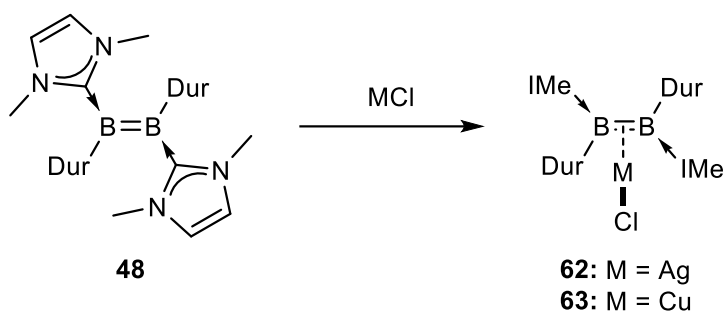
Halogen X Ligand L	verbrücktes Addukt  I	unsymmetrisches Addukt LBR ₂  II	unsymmetrisches Addukt LBX ₂  III	doppeltes Addukt  IV
X = Cl, Br, I; L = PMe ₃	100 %	-	-	-
X = F; L = PMe ₃	-	100 %	-	-
X = Cl; L = PEt ₃	93 %	-	7 %	-
X = Br; L = PEt ₃	90 %	-	10 %	-
X = I; L = PEt ₃	87 %	-	13 %	-
X = Cl; L = PMeCy ₂	34 %	-	66 %	-
X = Br; L = PMeCy ₂	15 %	-	85 %	-
X = I; L = PMeCy ₂	6 %	-	94 %	-
X = Cl, Br; L = SIMes	-	-	100 %	-
X = Cl; L = IDipp	-	-	100 %	-
X = F, L = DMAP	-	-	-	100 %

Die Reduktion zu einem Phosphan-stabilisierten Diboren konnte bislang jedoch nur aus dem verbrückten Addukt **60** realisiert werden. So konnte bei der Umsetzung mit Kaliumgraphit in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents PEt₃ die Bildung des Diborens **61** beobachtet werden (Schema 11).^[61]



Schema 11: Synthese des ersten Phosphan-stabilisierten Diborens **61** durch Reduktion des verbrückten Adduktes **60** in Anwesenheit von freiem Phosphan.

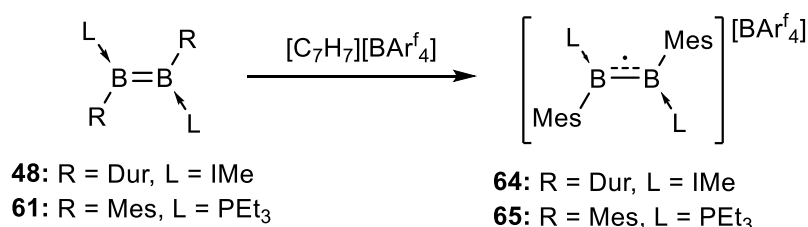
Neben der Synthese von B–B-Mehrfachbindungssystemen ist auch ihre Reaktivität von grundlegendem Interesse, wobei über die Reaktivität von Diborenen bislang nur relativ wenig bekannt ist. So konnten beispielsweise durch Umsetzung des Diborens **48** mit den Münzmetallchloriden Ag(I)Cl und Cu(I)Cl Spezies mit einem ungewöhnlichen side-on-kooordinierten π -Donor-Borfragment erhalten werden (Schema 12).^[55, 64]



Schema 12: Umsetzung des Diborens **48** mit Ag(I)Cl bzw. Cu(I)Cl zu den jeweiligen Münzmetallkomplexen **62** bzw. **63**.

Beide Komplexe zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften. Während das freie Diboren nur eine schwache Emission zeigt, wird für den Kupfer- π -Diborenkomplex **63** in Toluol eine starke gelbe Lumineszenz bei $\lambda_{\text{em}} = 578$ nm mit einem großen Stokes Shift von 6700 cm^{-1} beobachtet. Die Quantenausbeute von $\Phi = 0.18$ und die Lebenszeit von $\tau = 2.47$ ns deuten auf einen Fluoreszenz-Prozess hin, welcher von der Polarität des Lösungsmittels im Rahmen dieser Studie (Toluol, THF) unabhängig ist. Für den Silberkomplex **62** wird in Toluol eine Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 519$ nm mit einem Stokes Shift von 4700 cm^{-1} detektiert. Die Quantenausbeute ($\Phi = 0.77$) ist hierbei deutlich höher und die Lebenszeit ($\tau = 6.18$ ns) länger als bei dem Kupferkomplex **63**. Im polaren Lösungsmittel THF zeigt der Silberkomplex **62** sogar noch eine höhere Quantenausbeute ($\Phi = 0.95$) und Lebenszeit ($\tau = 6.96$ ns). Die B–B-Bindungslängen in den beiden Münzmetallkomplexen **62** ($1.645(6) \text{ \AA}$) und **63** ($1.633(4) \text{ \AA}$) sind im Vergleich zum Diboren **48** ($1.590(5) \text{ \AA}$) deutlich verlängert, was auf die π -Donor-Eigenschaft des Diboren-Fragments zurückgeführt werden kann.

Eine ähnliche Aufweitung der B=B-Doppelbindung wurde in den Radikalkationen **64** ($1.636(4) \text{ \AA}$) und **65** ($1.631(6) \text{ \AA}$) beobachtet. Diese wurden aus den jeweiligen Diborenen ($=\text{B}(\text{Dur})\cdot\text{IMe}_2$) (**48**) und ($=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PEt}_3$) (**61**) durch Einelektronenoxidation mit $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BAR}_4^{\text{f}}]$ ($\text{Ar}^{\text{f}} = 3,5\text{-Bis}(\text{Trifluoromethyl})\text{phenyl}$) erhalten (Schema 13).^[61]

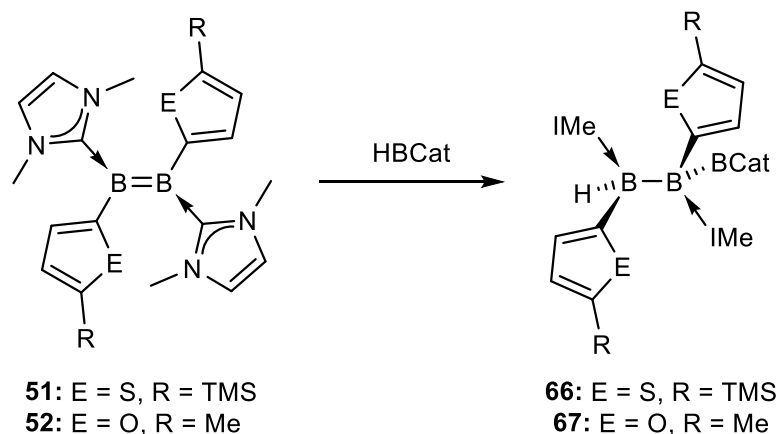


Schema 13: Darstellung der Radikalkationen **64** und **65** durch Einelektronenoxidation der Diborene **48** bzw. **61**.

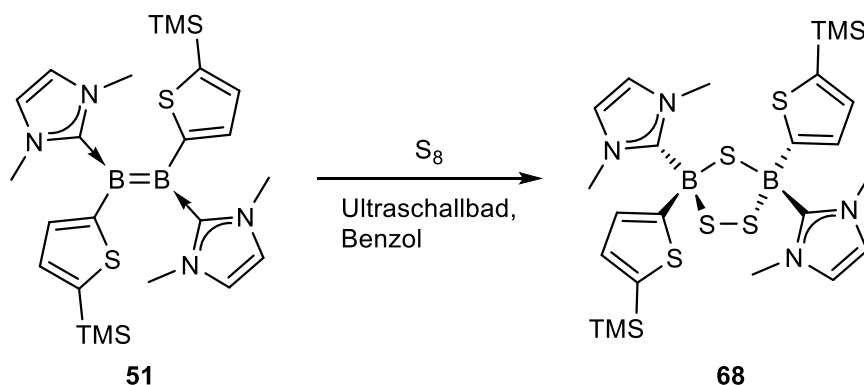
Während das Elektronenspinresonanz-Spektrum (ESR-Spektrum) des IMe-stabilisierten Radikals **64** eine einzige breite Resonanz bei einem Landé-Faktor von $g_{\text{iso}} = 2.0027$ zeigt,

wurde für das Radikal **65** ein 1:2:1 Triplett bei $g_{\text{iso}} = 2.0024$ mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von $A(^{31}\text{P}) = 21 \text{ G}$ gefunden. Diese Kopplung resultiert aus der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den beiden äquivalenten Phosphoratomen.

Des Weiteren ist eine Hydroborierung der B=B-Doppelbindung der reaktiven Diborene **51** und **52** durch Umsetzung mit Catecholboran (HBCat; Cat = 1,2-Dihydroxybenzol) unter Bildung der Triborane **66** und **67** möglich (Schema 14).^[56]



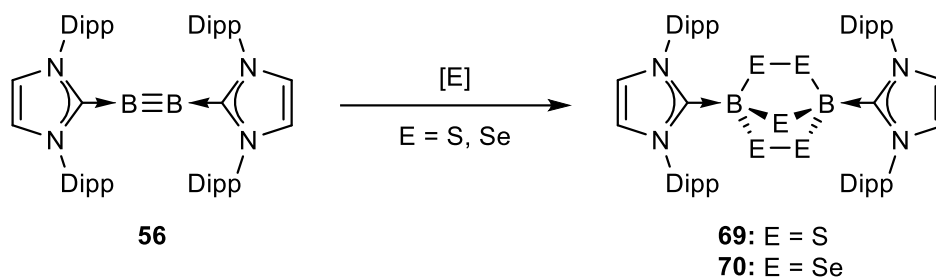
Schema 14: Synthese der IMe-stabilisierten Triborane **66** und **67** durch Hydroborierung der entsprechenden Diborene **51** bzw. **52** mit Catecholboran.



Schema 15: Synthese des IMe-stabilisierten 1,2,4-Trithia-3,5-diborolans **68** durch Umsetzung von **51** mit elementarem Schwefel im Ultraschallbad.

Die Umsetzung des Diborens **51** mit elementarem Schwefel im Ultraschallbad resultiert in einem reduktiven Transfer von vier Elektronen von der B=B-Doppelbindung auf drei Schwefelatome und der Entstehung der interessanten Verbindung **68** (Schema 15).^[65]

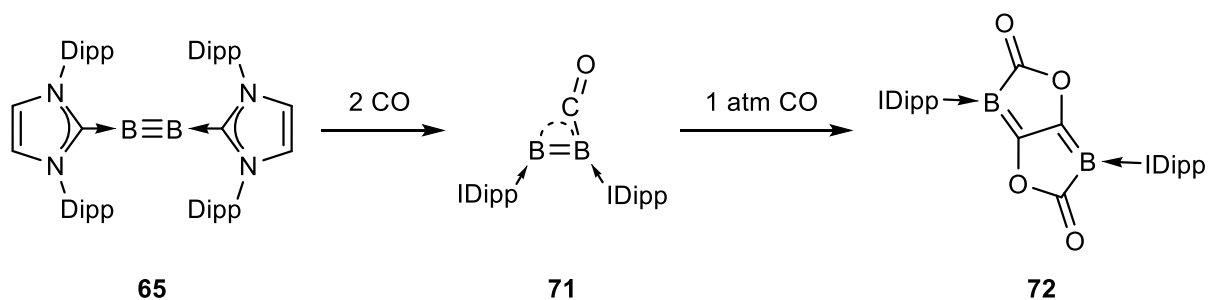
Eine vergleichbare Reaktivität konnte auch für das Diborin **56** beobachtet werden,^[65] wobei hier jedoch sechs Elektronen der B≡B-Dreifachbindung auf fünf Chalkogenatome übertragen wurden (Schema 16).



Schema 16: Synthese der NHC-stabilisierten Bicyclo[2.2.1]-Systeme mit Schwefel **69** bzw. Selen **70** durch Umsetzung des Diborins **56** mit den entsprechenden elementaren Chalkogenen.

Neben der Reaktion mit Schwefel konnte auch eine vergleichbare Umsetzung mit Selen beobachtet werden, wobei hier jedoch die Aktivierung durch Ultraschall benötigt wird.

Die Spaltung der B≡B-Dreifachbindung in $(\equiv\text{B}\cdot\text{IDipp})_2$ (**56**) wurde auch bei der Umsetzung mit Kohlenmonoxid beobachtet. Dabei konnte bei stöchiometrischer Umsetzung von **56** mit zwei Äquivalenten CO zunächst das [2+1]-Cycloadditionsprodukt **71** isoliert werden (Schema 17).^[66]



Schema 17: Reaktivität des Diborins **56** gegenüber Kohlenstoffmonoxid zum [2+1]-Cycloadditionsprodukt **71** bzw. Bildung des Bis(boralactons) **72** (atm = Atmosphäre).

Die Reaktion mit einem Überschuss an CO lieferte hingegen das Bis(boralacton) **72**, bei welchem die B≡B-Dreifachbindung vollständig gespalten wurde.

Auch bei Umsetzung von $(\equiv\text{B}\cdot\text{SIDipp})_2$ (**57**) mit Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur wurde ebenfalls eine Bis(boralacton)-Spezies (**73**) erhalten,^[59] während bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ das Bis(boraketen) **74** abgefangen werden konnte. Im Gegensatz dazu lieferte das Diboracumulen **59** bei Raumtemperatur unter einer CO-Atmosphäre ausschließlich das Bis(boraketen) **75** und selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen im Autoklaven (50 bar CO; $150\text{ }^\circ\text{C}$) konnte kein entsprechendes Bis(boralacton) **76** generiert werden (Abbildung 9).

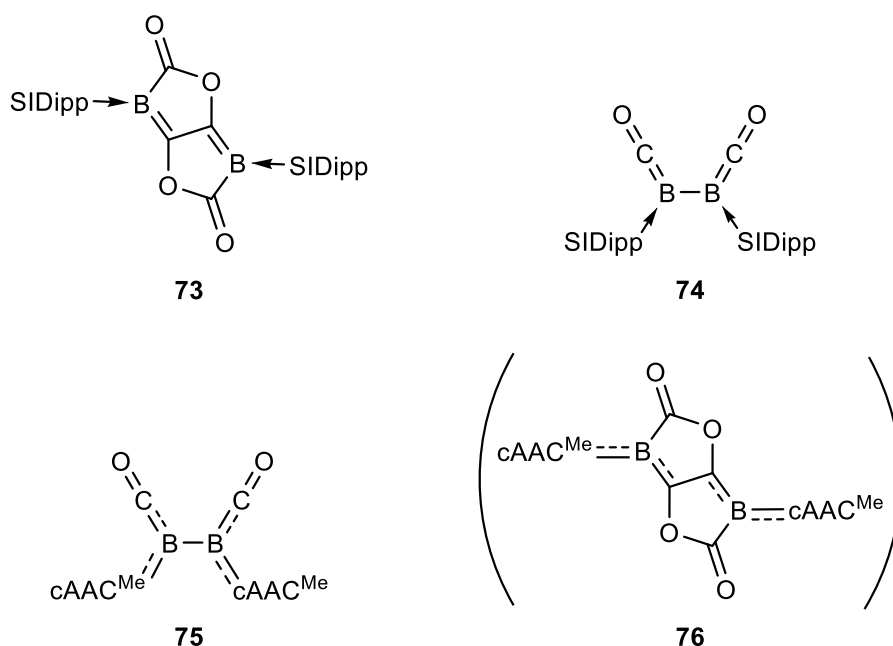


Abbildung 9: Beobachtete Reaktionsprodukte (**73**, **74** und **75**) der $B\equiv B$ -Systeme **57** und **59** bei Umsetzung mit CO sowie nicht beobachtetes Bis(borolacton) **76**.

Ein zu **75** vergleichbares Strukturmotiv konnte auch bei der Umsetzung des Diboracumulens **59** mit *tert*-Butylisonitril beobachtet werden.^[67] Das Bis(boraketenimin) **77** konnte zudem durch Thermolyse unter Abspaltung von 2-Methylpropan und 2-Methylpropen in das $cAAC^{Me}$ -stabilisierte Diboren **78** überführt werden (Abbildung 10).

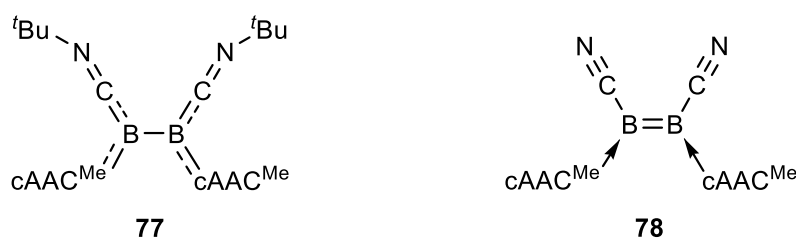


Abbildung 10: Bis(boraketenimin) **77** und das Thermolyseprodukt Dicyanodiboren **78**.

Die Umsetzung von $(\equiv B-IDipp)_2$ (**56**) mit den Alkalimetallsalzen $M[BAr^{Cl}_4]$ ($M = Li, Na$; $Ar^{Cl} = 3,5$ -Dichlorphenyl) führte zur Bildung der Diborindikationen **79** ($M = Li$) und **80** ($M = Na$) (Abbildung 11),^[68] in denen die Alkalimetallkationen durch π -Wechselwirkungen mit der $B\equiv B$ -Dreifachbindung bzw. den Phenylringen der Dipp-Reste stabilisiert werden. Als Gegenion fungieren zwei Moleküle des schwach koordinierenden Anions $[BAr^{Cl}_4]^-$.

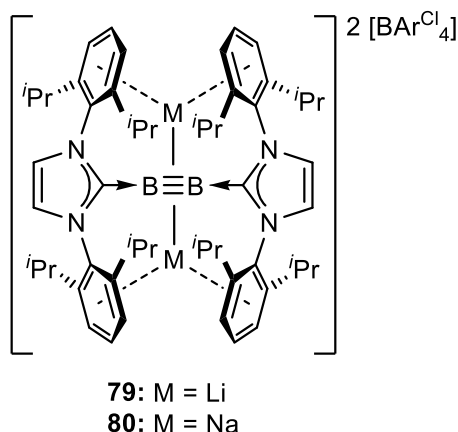
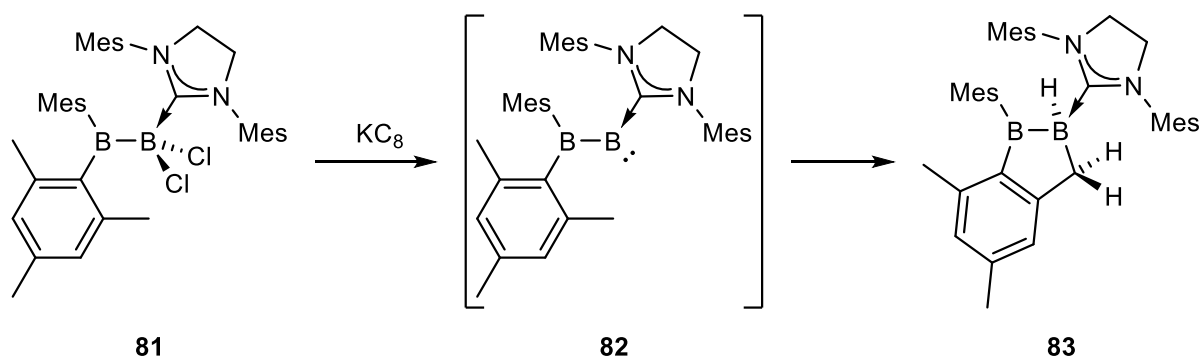


Abbildung 11: Diborindikationen **79** (M = Lithium) und **80** (M = Natrium).

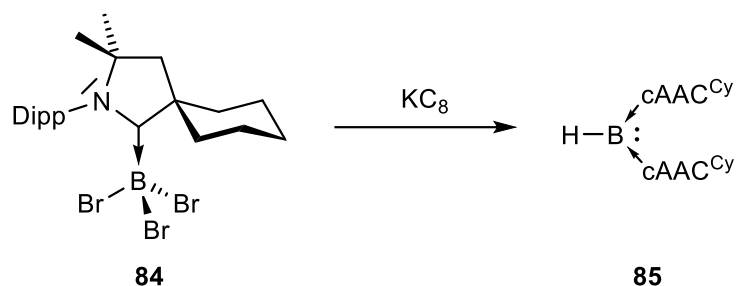
Während durch die Reduktion des verbrückten Adduktes **60** das Diboren **61** erhalten werden konnte (Schema 11), lieferte die Reduktion des umgelagerten Adduktes **81** ein vollkommen anderes Produkt, den Boracyclus **83**.^[69] Ein möglicher Reaktionsmechanismus basiert hierbei auf der Bildung des intermediär erzeugten Borylens **82** durch Reduktion des Diboran-Adduktes **81**. **82** wird durch C–H-Bindungsaktivierung einer *ortho*-Methylgruppe eines Mesityl-Substituenten in das NHC-stabilisierte Diboran **83** überführt (Schema 18).



Schema 18: Reduktion des umgelagerten Adduktes **81** mit KC_8 zum C-H-Insertionsprodukt **83** mit dem Borylen **82** als mögliches Intermediat.

Auch bei der Reduktion von **1** mit Natriumnaphthalid zu den Boriranen **2a** und **2b** (Schema 1) wurde bereits die Bildung des *in situ* erzeugten Borylens $\text{IMe}\cdot\text{BH}$ als Zwischenstufe postuliert.

Das erste stabile und metallfreie Borylen **85** wurde von der Arbeitsgruppe um *Bertrand* durch Reduktion des BBr_3 -Addukts **84** synthetisiert.^[70] **85** wird hierbei durch Koordination zweier sterisch anspruchsvoller cAAC^{Cy} -Liganden stabilisiert (Schema 19). Die Existenz eines freien Elektronenpaares am Boratom wurde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt.^[71-73]



Schema 19: Reduktion des cAAC^{Cy} -stabilisierten Monoborans **84** mit KC_8 zum stabilen Borylen **85**.

Ebenso wie Diborene und Borylene besitzen Borylanionen formal die Oxidationsstufe +I. Das Borylanion (**86**) wurde 2006 von den Arbeitsgruppen um *Yamashita* und *Nozaki* publiziert^[74] und ist isoelektronisch zu den bekannten NHCs. Somit können für **86** die zwei in Abbildung 12 gezeigten Grenzstrukturen formuliert werden. Dabei wird das Boratom durch die beiden benachbarten Stickstoffatome stabilisiert und das Lithiumkation fungiert als Gegenion.

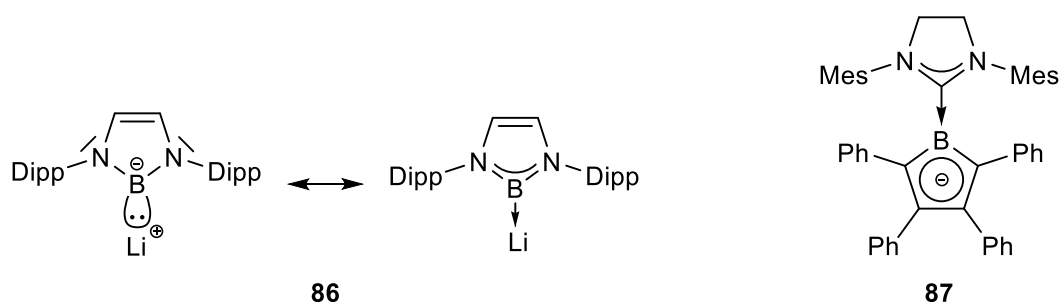


Abbildung 12: Grenzstrukturen des NHC-analogen Borylanions **86** und das NHC-stabilisierte, aromatische Borylanion **87**.

Bei dem 2010 veröffentlichten Borylanion **87** handelt es sich um ein aromatisches System mit sechs delokalisierten π -Elektronen, wobei das Boratom zusätzlich durch einen NHC-Liganden (SIMes) stabilisiert wird (Abbildung 12).^[75]

Borylradikale sind weitere Produkte einer Reduktion von Monoboranen, welche formal eine Oxidationsstufe von +II aufweisen. Diese tragen zudem meist eine negative Ladung wie im ersten strukturell charakterisierten Borylradikal $[\text{Mes}_3\text{B}\cdot]^-$ (**88**, Abbildung 13).^[76-78] Weit weniger Beispiele sind für neutrale Borylradikale bekannt, da diese zur Dimerisierung neigen.^[79-83] Dementsprechend konnten bislang nur wenige Spezies mit sterisch anspruchsvollen Substitutionsmustern dargestellt und strukturell charakterisiert werden.^[84-86] Drei Beispiele neutraler Borylradikale sind in Abbildung 13 gezeigt. Die Stabilisierung des reaktiven Radikals erfolgt hierbei durch einen Acridinyl-Liganden (**89**), Diazaboracyclus (**90**) bzw. einen cAAC -Liganden (**91**).

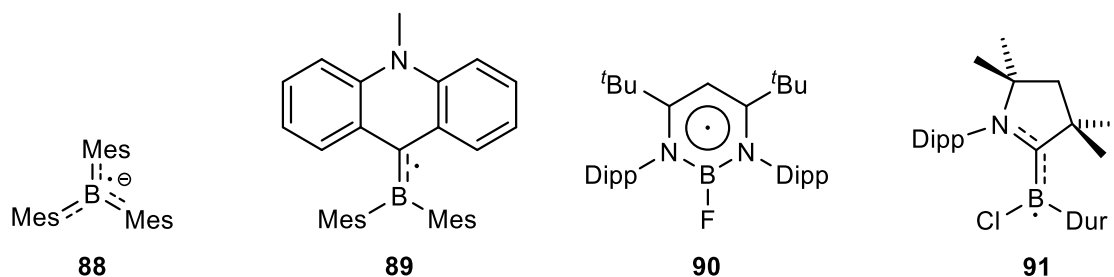
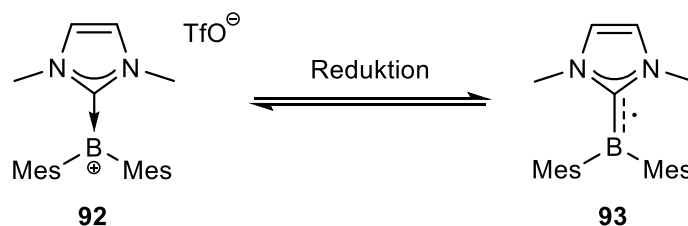


Abbildung 13: Erstes strukturell charakterisiertes Radikalanion **88** und ausgewählte neutrale Borylradikale der Arbeitsgruppen um *Gabbai* (**89**), *Yamashita* und *Nozaki* (**90**) und *Braunschweig* (**91**).

Durch ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Spindichte in diesen Fällen nicht am Boratom lokalisiert ist, sondern über mehrere Atome verteilt vorliegt. Je nach der Natur der Liganden wird dabei sehr wenig (**89**, **90**) bzw. mehr (**91**) Spindichte am Boratom gefunden. Sind elektronenziehende und -schiebende Gruppen an der Stabilisierung beteiligt, wird von einem captodativen Effekt gesprochen.^[87, 88]

Ein weiteres neutrales Borylradikal ist das NHC-stabilisierte $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Mes})_2$ (**93**). Dieses persistente Radikal konnte durch eine reversible elektrochemische Reduktion des Boreniumkations **92** synthetisiert werden (Schema 20).^[89]



Schema 20: Reversible elektrochemische Umwandlung des Boreniumkations **92** in das neutrale Borylradikal **93** (TfO^- = Trifluormethansulfonat).

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Reduktion von donorstabilisierten bzw. von freien Monoboranen im Hinblick auf die Synthese der entsprechenden Borirane sowie deren Reaktivität untersucht.

Des Weiteren sollen neue Phosphan-stabilisierte Diborene synthetisiert werden und deren elektronische Struktur und Reaktivität untersucht werden. Zudem soll durch reduktive Kupplung von Phosphan-stabilisierten Monoboranen ein einfacher Syntheseweg zu Phosphan-stabilisierten Diborenen entwickelt werden.

II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

A Borirane

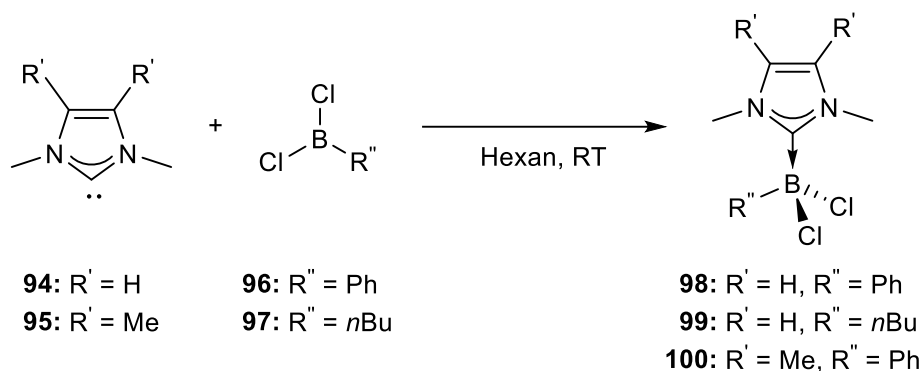
Die Synthese gespannter Dreiringe ist im Allgemeinen von großem Interesse, da durch Ringöffnung bzw. Ringerweiterung vielfältige neuartige Verbindungen zugänglich sind. Aus diesem Grund konzentriert sich ein Teil dieser Arbeit auf die Darstellung von Boriranen und die Untersuchung deren Reaktivität. Alle bekannten Borirane weisen anellierte Ringsysteme auf oder wurden durch Photolyse dargestellt. Im Folgenden wird eine einfache und selektive Syntheseroute zu nicht-anellierten Boriranen durch Reduktion geeigneter Vorstufen mit 1,2-Diphenyl-1,2-dinatriumethan ($\text{Na}_2[\text{C}_{12}\text{H}_{14}]$) vorgestellt. Die Synthese dieses Reduktionsmittels ist etabliert^[90, 91] und es sind bereits einige Salzeliminierungsreaktionen mit Dihalogenverbindungen bekannt.^[92-95] Da freie Dihalogenmonoborane in THF, in welchem $\text{Na}_2[\text{C}_{12}\text{H}_{14}]$ hergestellt wird, zu Etherspaltung neigen, werden zunächst die deutlich stabileren Monoboran-Addukte als Vorstufen gewählt. Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung dieser Addukte vorgestellt.

1 NHC-Monoboran-Addukte

1.1 Synthese neuer Addukte

NHCs sind aufgrund ihrer starken σ -Donorfähigkeit ausgezeichnete Liganden zur Stabilisierung reaktiver Monoborane. Um den sterischen Anspruch der Lewisbasen möglichst gering zu halten, werden im Rahmen dieser Studie die NHCs IMe und IMe^{Me} (IMe^{Me} = 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden) verwendet. Neben dem Einfluss des Liganden wird auch der Einfluss des Restes am Boratom systematisch untersucht, wobei sowohl ein aromatischer (Phenyl-) als auch ein aliphatischer Rest (*n*-Butyl) verwendet wird. Hierzu werden die jeweiligen Dichlorborane mit IMe bzw. IMe^{Me} in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 21).¹ Die bor- bzw. stickstoffgebundenen Reste werden hierbei so gewählt, dass eine Reaktion mit dem Dinatriumorganyl aus sterischen Gründen nicht unterbunden wird.

¹ Die Synthese und Charakterisierung von **98** wurde bereits in der von mir angefertigten Masterarbeit vorgestellt. Die erhaltenen Daten werden jedoch zu Vergleichszwecken noch einmal aufgeführt.



Schema 21: Darstellung der NHC-Boran-Addukte **98** (IMe·B(Ph)Cl₂), **99** (IMe·B(*n*Bu)Cl₂) und **100** (IMe^{Me}·B(Ph)Cl₂).

Die ¹¹B-NMR-Spektren zeigen jeweils ein scharfes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.9$ (**98**), 2.4 (**99**) und 1.3 ppm (**100**). Somit haben die Methylierung des NHC-Rückgrates, sowie die Natur des Substituenten R'' nahezu keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanzen.

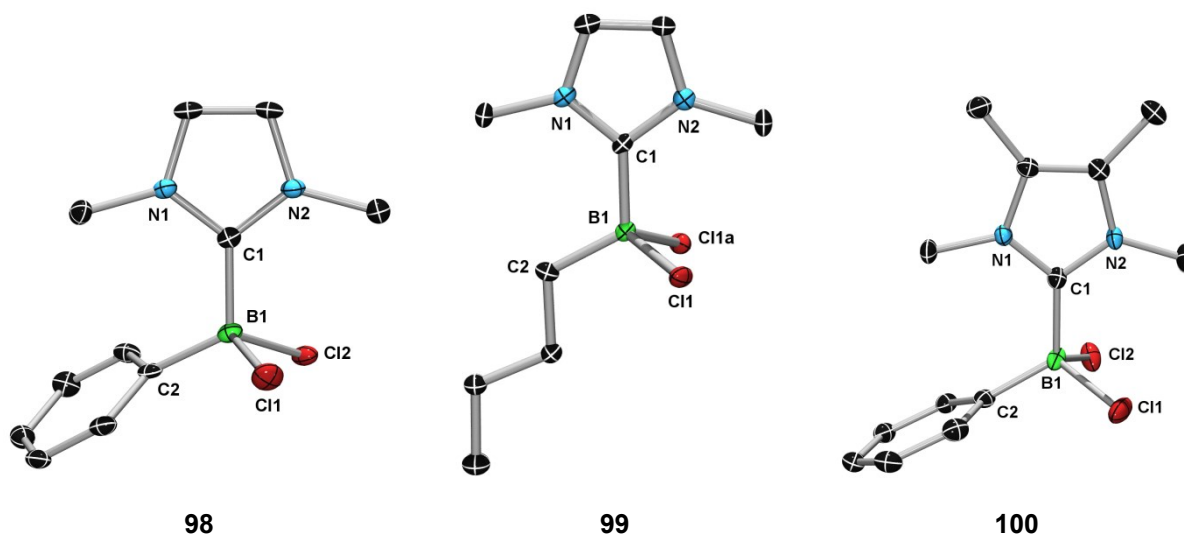


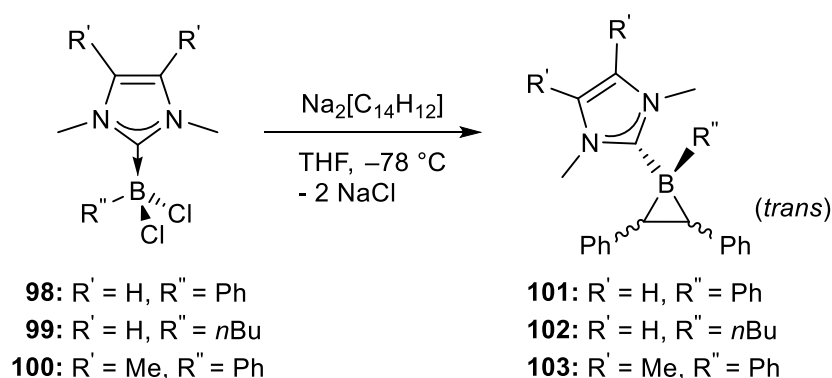
Abbildung 14: Molekülstrukturen von **98** (links), **99** (Mitte) und **100** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **98:** B1–C1 1.621(3), B1–C2 1.604(3), B1–Cl1 1.879(2), B1–Cl2 1.912(2); C1–B1–C2 115.7(2), C1–B1–Cl1 106.5(1), C1–B1–Cl2 106.7(1), C2–B1–Cl1 113.0(1), C2–B1–Cl2 106.5(1). **99:** B1–C1 1.619(5), B1–C2 1.606(5), B1–Cl1 1.910(2), B1–Cl2 1.910(2); C1–B1–C2 116.6(3), C1–B1–Cl1 106.7(2), C2–B1–Cl1 109.4(2). **100:** B1–C1 1.631(3), B1–C2 1.605(3), B1–Cl1 1.908(2), B1–Cl2 1.901(2); C1–B1–C2 117.2(2), C1–B1–Cl1 106.5(1), C1–B1–Cl2 105.9(1), C2–B1–Cl1 107.8(1), C2–B1–Cl2 110.5(1).

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **98**, **99** und **100** im Festkörper sind in Abbildung 14 gezeigt, wobei IMe·B(*n*Bu)Cl₂ (**99**) C_s-Symmetrie im Kristall besitzt. Alle NHC-Monoboran-Addukte weisen vergleichbare Bindungslängen sowie -winkel auf, mit Ausnahme der B1–C1-Bindung in IMe^{Me}·B(Ph)Cl₂ (**100**: 1.631(3) Å), welche geringfügig länger ist als in IMe·B(Ph)Cl₂ (**98**: 1.621(3) Å). Demzufolge beeinflusst der Austausch des NHCs von IMe zu

IME^{Me} die strukturellen Parameter geringfügig, während der Einfluss bei Substitution des aromatischen Restes (**98**) durch eine Alkylgruppe (**99**) vernachlässigbar ist. In allen drei Molekülstrukturen ist die B1–C1-Bindung (**98**: 1.621(3) Å; **99**: 1.619(5) Å; **100**: 1.631(3) Å) im Vergleich zur B1–C2-Bindung (**98**: 1.604(3) Å; **99**: 1.606(5) Å; **100**: 1.605(3) Å) deutlich verlängert. Während die Letztgenannte im Bereich einer typischen B–C-Einfachbindung liegt (1.60 Å),^[96] belegen die längeren B1–C1-Abstände den dativen Charakter dieser Bindung. Die Boratome zeigen in allen drei Fällen eine verzerrt-tetraedrische Geometrie, wobei der C1–B1–C2-Winkel jeweils am größten ist, was auf die sterische Wechselwirkung der stickstoffgebundenen Methylgruppe mit dem Rest R^{''} zurückzuführen ist.

1.2 Reaktionen mit Na₂[C₁₄H₁₂]

Die Reduktion der NHC-Monoborane **98**, **99** und **100** in THF mit Na₂[C₁₄H₁₂] liefert die Borirane IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**), IMe·B(*n*Bu)(C₁₄H₁₂) (**102**) und IMe^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) als racemische Gemische von Enantiomeren (Schema 22). Die kohlenstoffgebundenen Phenylgruppen weisen hierbei ausschließlich *trans*-Konfiguration auf.



Schema 22: Darstellung der Borirane **101**, **102** und **103** als Racemat durch Umsetzung der NHC-stabilisierten Monoborane **98**, **99** und **100** mit Na₂[C₁₄H₁₂].

Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen (**98**: $\delta = 0.9$ ppm; **99**: $\delta = 2.4$ ppm; **100**: $\delta = 1.3$ ppm) sind die Signale der Borirane (**101**: $\delta = -20.0$ ppm; **102**: $\delta = -20.4$ ppm; **103**: $\delta = -19.4$ ppm) im ¹¹B-NMR-Spektrum um ca. 20 ppm verschoben. Die freie Rotation der NHC-Liganden um die Bor-Carbenkohlenstoff-Bindung ist für alle drei Spezies sterisch gehindert, was an der Aufspaltung und Verbreiterung der Signale der stickstoffgebundenen Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich ist (**101**: $\delta = 4.23$ und 3.03 ppm (br s); **102**: $\delta = 4.03$ und 3.08 ppm (br s); **103**: 3.43 und 2.57 ppm (br s)). Ebenso verhält es sich mit den Protonen im Rückgrat der NHCs. Während die direkt gebundenen Protonen in IMe in Form eines Multipletts beobachtet werden (**101**: $\delta = 6.66$ -6.61 ppm (m); **102**: $\delta = 6.53$ -6.51 ppm

(m)), werden die Methylprotonen im Rückgrat von IMe^{Me} als breite Singulett-Signale aufgelöst (**103**: $\delta = 1.19$ und 0.99 ppm (br s)).

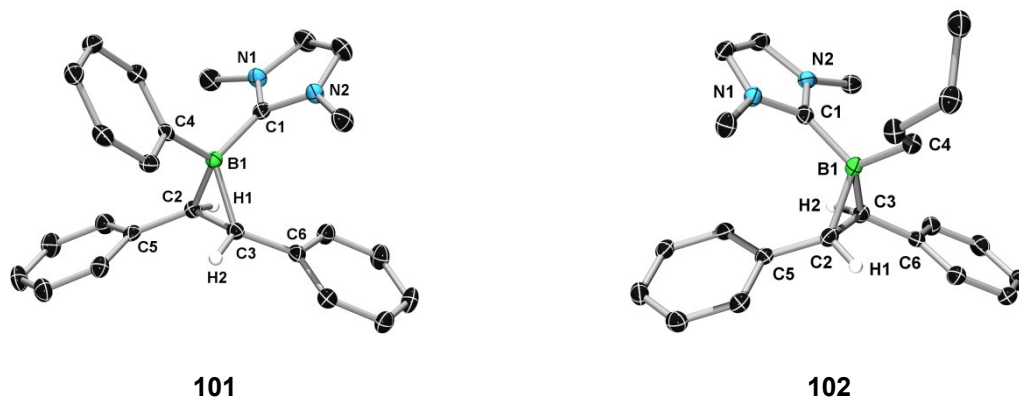
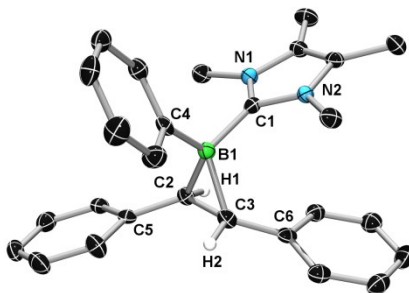


Abbildung 15: Molekülstrukturen von *S,S*- $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**, links) und *R,R*- $\text{IMe}\cdot\text{B}(n\text{Bu})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**102**, rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome am Boriranring gezeigt, deren Positionen für beide Moleküle kristallographisch bestimmt werden konnten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **101**: B1–C1 1.595(2), B1–C2 1.615(2), B1–C3 1.611(2), B1–C4 1.598(2), C2–C3 1.530(2); C1–B1–C2 116.3(1), C1–B1–C3 117.5(1), C1–B1–C4 113.3(1), C2–B1–C3 56.61(8), B1–C2–C3 61.56(8), B1–C3–C2 61.83(8). **102**: B1–C1 1.596(2), B1–C2 1.620(2), B1–C3 1.617(2), B1–C4 1.611(2), C2–C3 1.528(2); C1–B1–C2 117.0(1), C1–B1–C3 112.8(1), C1–B1–C4 114.4(1), C2–B1–C3 56.32(8), B1–C2–C3 61.75(9), B1–C3–C2 61.93(9).

Die Molekülstrukturen von **101** und **102** im Festkörper sind in Abbildung 15 gezeigt. Ähnlich wie bei den Addukten **98** und **99** sind auch bei den Borirane die Unterschiede in den Strukturparametern sehr gering. Lediglich die B1–C4-Bindungslängen (**101**: 1.598(2) Å; **102**: 1.611(2) Å) und die C1–B1–C3-Bindungswinkel (**101**: 117.5(1)°; **102**: 112.8(1)°) weichen deutlich voneinander ab, was die unterschiedliche Natur der borgebundenen Reste hervorhebt. Im Vergleich zu den Monoboran-Addukten **98** und **99** sind die B1–C1-Bindungslängen in **101** und **102** deutlich verkürzt (**98**: 1.621(3) Å; **99**: 1.619(5) Å; **101**: 1.595(2) Å; **102**: 1.596(2) Å). Die B1–C2- (**101**: 1.615(2) Å; **102**: 1.620(2) Å) und die B1–C3-Bindungen (**101**: 1.611(2) Å; **102**: 1.617(2) Å) sind hingegen etwas verlängert, was auf den gespannten Charakter des Dreiring zurückzuführen ist. Der C2–C3-Abstand liegt bei beiden Borirane (**101**: 1.530(2) Å; **102**: 1.528(2) Å) im Bereich einer geringfügig verlängerten C–C-Einfachbindung (1.52 Å).^[96] Die endocyclischen CBC-Winkel von **101** (56.61(8)°) und **102** (56.32(8)°) weisen deutlich kleinere Werte auf als die endocyclischen BCC-Winkel (**101**: 61.56(8) und 61.83(8)°; **102**: 61.75(9) und 61.93(9)°), was mit einer längeren B–C-Bindung im Vergleich zur C–C-Bindung im Dreiring verbunden ist. Durch die spitzen C2–B1–C3-Winkel sind die Boratome in **101** und **102** stark verzerrt-tetraedrisch umgeben und die übrigen Winkel um B1 sind deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel von 109.49° (C1–B1–C2:

116.3(1)° (**101**); 117.0(1)° (**102**). C1–B1–C3: 117.5(1)° (**101**); 112.8(1)° (**102**). C1–B1–C4: 113.3(1)° (**101**); 114.4(1)° (**102**)).



103

Abbildung 16: Molekülstruktur von *S,S*-IME^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome am Boriranring gezeigt, deren Positionen kristallographisch bestimmt werden konnten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.602(3), B1–C2 1.618(3), B1–C3 1.623(3), B1–C4 1.610(3), C2–C3 1.528(3); C1–B1–C2 113.5(2), C1–B1–C3 114.8(2), C1–B1–C4 114.8(2), C2–B1–C3 56.2(1), B1–C2–C3 62.0(1), B1–C3–C2 61.7(2).

Der Austausch des NHC-Liganden von IMe zu IMe^{Me} ist mit einer Verlängerung der B1–C1-Bindung verbunden (**101**: 1.596(2) Å; **103**: 1.602(3) Å). Ein analoger Befund wurde bereits bei den jeweiligen Addukten beobachtet. Auch die B1–C3-Bindung von **103** (1.623(3) Å) ist im Vergleich zu **101** (1.611(2) Å) geringfügig länger. Alle anderen strukturellen Parameter unterscheiden sich hingegen kaum von denen des IMe-stabilisierten Phenylborirans **101**.

Neben den IMe-stabilisierten Boranen IMe·B(Ph)Cl₂ (**98**) bzw. IMe·B(*n*Bu)Cl₂ (**99**) wird auch das Verhalten von IMe·B(Dur)Cl₂ (**46**) gegenüber einer Reduktion mit Na₂[C₁₄H₁₂] untersucht. In diesem Fall deutet das ¹¹B-NMR-Spektrum jedoch die Bildung einer Vielzahl von Spezies (δ = 24.7, 1.9, –16.7 und –19.5 ppm) an, welche nicht identifiziert werden können. Da sich **98** und **46** in ihren elektronischen Eigenschaften nahezu nicht voneinander unterscheiden, steht der unselektive Reaktionsverlauf bei IMe·B(Dur)Cl₂ vermutlich mit dem größeren sterischen Anspruch des Arylrestes in Zusammenhang.

1.3 Reaktivität der Borirane

1.3.1 Stabilität der Borirane **101**, **102** und **103**

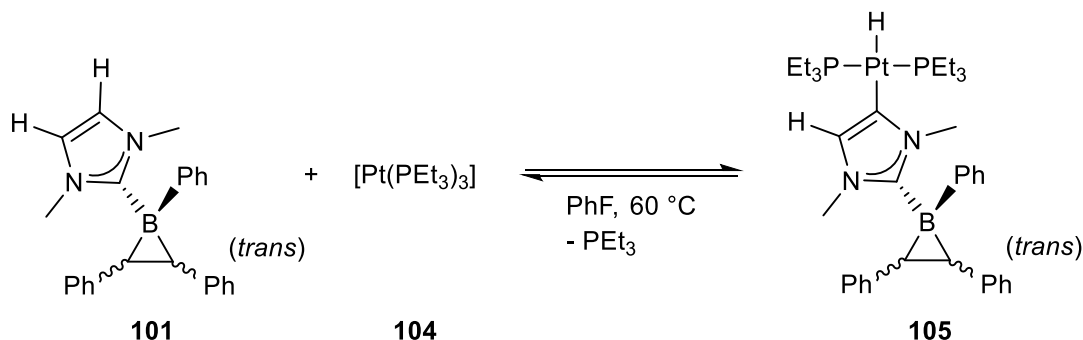
Um die Stabilität der Borirane gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit abschätzen zu können, werden **101**, **102** und **103** sowohl in Lösung, als auch als Feststoff über mehrere Wochen an Luft gelagert, wobei keine Anzeichen einer Zersetzung zu erkennen sind. Selbst die direkte Umsetzung mit Wasser führt laut NMR-Spektroskopie nicht zur Zersetzung. Auch nach

Erhitzen auf 80 °C über einen Zeitraum von drei Tagen bzw. nach Bestrahlen mit einer Quecksilberdampflampe für einen Tag wird keine Zersetzung im NMR-Spektrum beobachtet. Im Gegensatz zu den entsprechenden Addukten, welche sich an Luft zersetzen, zeigen die Borirane trotz des stark gespannten Dreiringes eine erstaunliche Stabilität.

1.3.2 Umsetzungen mit Platin(0)-Komplexen

Im Folgenden wird die Reaktivität von Boriranen gegenüber Platin(0)-Komplexen exemplarisch am Beispiel von **101** und **103** untersucht. Hierzu wird zunächst $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ mit $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) in deuteriertem Benzol versetzt und für sechs Tage auf 60 °C erhitzt, wobei jedoch kein Umsatz im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden kann.

Da die Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ mit einem basenfreien Boriren unter Bildung des Platin(0)-Komplexes **42** in der Literatur bereits beschrieben wurde,^[97] soll nun auch die Reaktivität von $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ gegenüber der stabilisierten Borirane $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) und $\text{IME}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**103**) untersucht werden. Hierzu wird zunächst festes $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ durch Erhitzen unter Vakuum in das reaktivere $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ überführt und dieses anschließend mit **101** in Fluorbenzol bei 60 °C erhitzt. Bereits nach einigen Stunden können im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei neue Signale bei $\delta = -18.1$ und -19.0 ppm detektiert werden. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht vollständig und auch nach fünf Wochen können in der Reaktionslösung Signale der Ausgangsverbindungen detektiert werden. Dennoch kann das Produkt **105** durch Kristallisation aus Toluol aus dem Reaktionsgemisch mit einer Ausbeute von 38 % als farblose Kristalle isoliert werden. Im Gegensatz zur Umsetzung mit dem freien Boriren wird hier jedoch kein Platin(0)-Komplex, sondern der Platin(II)-Komplex **105** gebildet, welcher durch eine C–H-Bindungsaktivierung am NHC-Rückgrat entsteht (Schema 23).

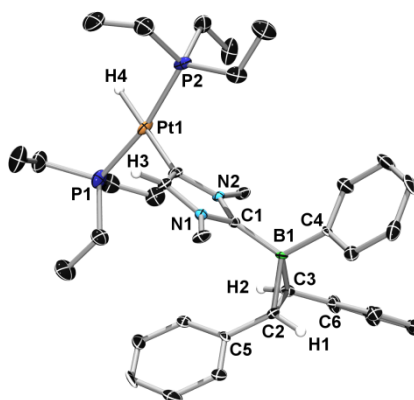


Schema 23: Synthese von **105** als Racemat durch Umsetzung von **101** mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$.

105 wird hierbei als racemisches Gemisch erhalten. Aufgrund der gehinderten Rotation um die Bor-Carbenkohlenstoff-Bindung werden für jedes Enantiomer zwei Rotamere beobachtet, weshalb in den NMR-Spektren zwei Datensätze detektiert werden, welche etwa ein Verhältnis

1:1 besitzen. Die Hydrid-Signale werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Triplets mit Platinsatelliten bei $\delta = -6.53$ ($^2J_{\text{H-P}} = 17.9$ Hz, $^1J_{\text{H-Pt}} = 699$ Hz, **R2**) und -6.74 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 16.9$ Hz, $^1J_{\text{H-Pt}} = 698$ Hz, **R1**) detektiert, was auf einen starken *trans*-Effekt des vinylartigen Substituenten hindeutet. Vergleichbare Befunde wurden auch bei dem Platin(II)-Komplex *trans*-[Pt(H)(Ph)(PEt₃)₂] beschrieben, dessen Phenylligand einen starken *trans*-Effekt ausübt.^[98] Außerdem kann nur ein Proton im NHC-Rückgrat bei $\delta = 5.92$ (**R1**) und 5.69 ppm (**R2**) beobachtet werden. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Singulett-Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen (**R1**: $\delta = -18.7$ ppm; **R2**: $\delta = -19.1$ ppm). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum² wird aufgrund der Signalüberlappung der Rotamere ein Multiplett mit Platinsatelliten ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2653$ Hz) bei $\delta = 17.2$ ppm detektiert, wobei die Größe der Kopplungskonstante im Bereich für *trans*-Bisphosphinoplatin(II)-Komplexe liegt.^[99]

Zur Diskussion der strukturellen Parameter der Molekülstruktur im Festkörper wurden mehrere Einkristalle von **105** aus unterschiedlichen Reaktionsansätzen bzw. aus Kristallisationsansätzen mit verschiedenen Lösungsmitteln mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. In allen Fällen wird jedoch eine hohe Restelektronendichte zwischen den Platin- und Phosphoratomen beobachtet, weshalb die erhaltene Molekülstruktur ausschließlich als Strukturbeweis dienen kann (Abbildung 17). Die strukturellen Parameter können somit nicht diskutiert werden.



105

Abbildung 17: Molekülstruktur von **105** im Festkörper. Aufgrund der schlechten Qualität des kristallographischen Datensatzes können keine strukturellen Parameter diskutiert werden.

Die Molekülstruktur von **105** im Festkörper belegt, dass die Reaktion von $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) und $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ (**104**) mit einer C–H-Bindungsaktivierung im Rückgrat des NHCs verbunden ist. Der Hydridligand befindet sich in *trans*-Position zum NHC, welches vinylartig

² Soweit nicht anders angegeben sind alle $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren ^1H -entkoppelt gemessen.

an das Platinatom gebunden ist. Eine zwitterionische abnormale Carbenstruktur, bei der das Platinatom eine positive und das Boratom eine negative Ladung trägt, kann hingegen ausgeschlossen werden, da ein derartiger bekannter Platinhydrido-Komplex mit zwei Phosphan- und einem NHC-Liganden deutlich andere NMR-Parameter für das Hydrid aufweist ($\delta = -3.88$ ppm, $^2J_{\text{H-P}} = 24.0$ Hz, $^1J_{\text{H-Pt}} = 851.1$ Hz).^[100] Eine vergleichbare C–H-Bindungsaktivierung eines NHC-Rückgrates konnte bisher bei dem Ruthenium-Komplex [(NHC)Ru₃(CO)₁₁] bei erhöhter Temperatur beobachtet werden, wobei dieser Prozess intramolekular unter Beteiligung zweier Rutheniumzentren abläuft.^[101] Eine C–H-Bindungsaktivierung durch einen Platin-Komplex konnte bislang nur bei der Umsetzung eines Pt(0)-Komplexes mit einem Imidazoliumsalz in Anwesenheit eines NHCs beobachtet werden. Hierbei findet eine oxidative Addition des Salzes statt, welches anschließend nicht als vinylartiger Substituent gebunden sondern als Carben-Ligand an das Platinzentrum koordiniert ist.^[102]

Um die Funktionalisierung des NHC-Rückgrates von **101** zu verhindern, wird das Boriran $\text{Ime}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**103**) mit dem permethylierten NHC Ime^{Me} mit [Pt(PEt₃)₃] für sechs Wochen bei 60 °C umgesetzt. NMR-spektroskopische Studien lassen jedoch keinen Umsatz erkennen, weshalb davon auszugehen ist, dass [Pt(PEt₃)₃] mit dem Dreiring eines NHC-stabilisierten Borirans keine Reaktion eingehen kann.

1.4 Versuche zur Synthese basenfreier Borirane

Um die Reaktivität des borhaltigen Dreirings zu erhöhen werden Versuche zur Realisierung basenfreier Borirane unternommen. Hierzu sind prinzipiell zwei Strategien denkbar: (i) durch Umsetzung eines basenstabilisierten Borirans mit einer starken Lewissäure unter Abstraktion des NHCs und (ii) durch Reduktion basenfreier Borane.

1.4.1 Versuche zur NHC-Abstraktion von **101**

Zunächst wird eine mögliche Abstraktion des NHCs durch Reaktion des basenstabilisierten Borirans $\text{Ime}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit starken Lewissäuren untersucht. NMR-spektroskopisch kann jedoch keine Umsetzung von **101** mit Pentaphenylborol (PPB) auch nach zweieinhalb Tagen bei 80 °C beobachtet werden.

Bei Verwendung der Lewissäure Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ kann nach drei Wochen bei 80 °C im ¹¹B-NMR-Spektrum weder das Boriran **101** noch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ detektiert werden. Allerdings werden vier neue Signale ($\delta = -12.8, -16.0, -17.5$ und -24.7 ppm) beobachtet, welche jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden können. Da sich kein Signal

im Bereich dreifachkoordinierter Borspezies befindet, kann die Bildung eines basenfreien Borirans ausgeschlossen werden.

Die Umsetzung des Borirans $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ mit der starken Lewisäure AlCl_3 führt zu einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung und im ^{11}B -NMR-Spektrum kann nach einer Woche bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm kein Signal mehr detektiert werden.

Boreniumkationen stellen ebenfalls starke Lewisäuren dar, weshalb das Kation von *Ingleson et al.* $[\text{Lu}\cdot\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]^{[103]}$ ($\text{Lu} = 2,6\text{-Lutidin}$) mit dem Boriran **101** zur Reaktion gebracht wird. Das ^{11}B -NMR-Spektrum deutet den vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindungen an und es werden vier neue Signale bei $\delta = 55.7, 5.6, 2.4$ und 1.2 ppm detektiert. Da das Signal bei $\delta = 55.7$ ppm im Bereich dreifachkoordinierter Borspezies liegt, wird von Dr. T. Kupfer die ^{11}B -NMR-Verschiebung des freien Borirans $\text{PhB}(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**106**) berechnet, welche bei $\delta = 76$ ppm liegen soll (BP86 (def2-SVP)). Um die Genauigkeit des berechneten NMR-Parameters zu verifizieren, wird zudem die ^{11}B -NMR-Verschiebung des NHC-stabilisierten Borirans $\text{IMe}\cdot\text{BPh}(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit der gleichen Methode berechnet. Diese liegt laut Rechnungen bei $\delta = -21$ ppm und stimmt somit sehr gut mit dem experimentell beobachteten Wert von $\delta = -20.0$ ppm überein. Demzufolge muss davon ausgegangen werden, dass das detektierte Signal bei $\delta = 55.7$ ppm nicht auf die Gegenwart des freien Borirans **106** hinweist.

1.4.2 durch freie Borane

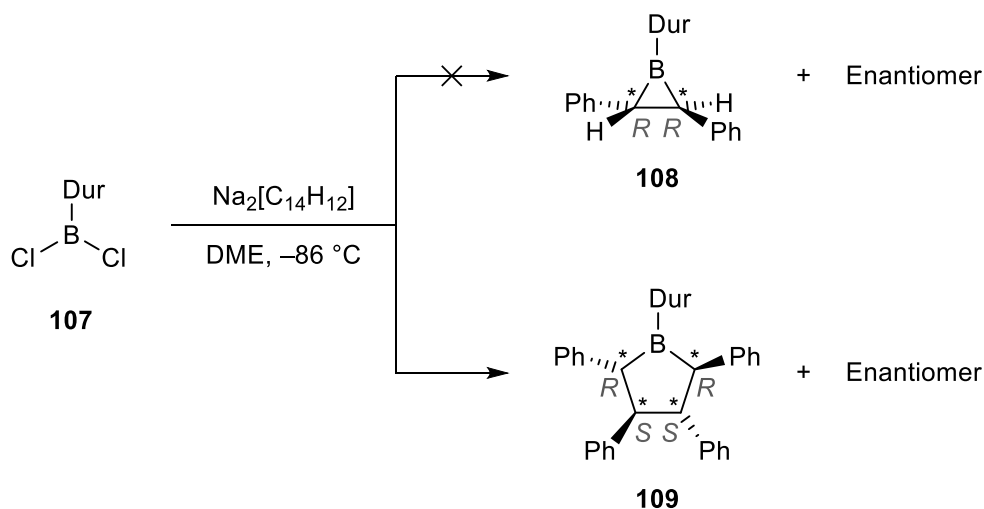
Da die Synthese freier Borirane durch Umsetzung des NHC-stabilisierten Borirans **101** mit Lewisäuren nicht erfolgreich verlaufen ist, wird im Folgenden versucht, diese durch Reduktion freier Halogenborane mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ zu realisieren. Als problematisch bei diesem Ansatz ist jedoch die Wahl des Lösungsmittels anzusehen, da $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ standardmäßig in THF generiert wird, freie Halogenborane jedoch mit THF unter Etherspaltung reagieren. Um dieses Problem zu umgehen, werden mehrere Strategien durchgeführt.

Zunächst wird die Reaktion von PhBCl_2 (**96**) mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ bei tiefer Temperatur durchgeführt. Hierzu wird $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ *in situ* in THF dargestellt und bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von PhBCl_2 in Pentan versetzt. Unter diesen Bedingungen könnte die Reduktion von PhBCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ gegenüber einer Etherspaltung bevorzugt ablaufen. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall, da neben dem Signal für PhBCl_2 ($\delta = 56.9$ ppm) lediglich Signale von dessen Zersetzungsprodukten im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden ($\delta = 47.4$ und 28.4 ppm).

Um eine Zersetzung des Borans zu unterbinden, wird das sterisch anspruchsvollere DurBCl₂ (**107**) verwendet, welches langsamer Etherspaltungsreaktionen mit THF eingeht. Die Umsetzung von DurBCl₂ mit einer Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in THF bei –100 °C wird mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt. Erneut wird jedoch ausschließlich ein Etherspaltungsprodukt von DurBCl₂ detektiert ($\delta = 30.5$ ppm). Alle Versuche, dieses Produkt durch Kristallisation (aus Toluol, Toluol/Hexan, Dichlormethan, Dichlormethan/Hexan bei Raumtemperatur oder –30 °C) oder Sublimation zu isolieren, schlagen fehl.

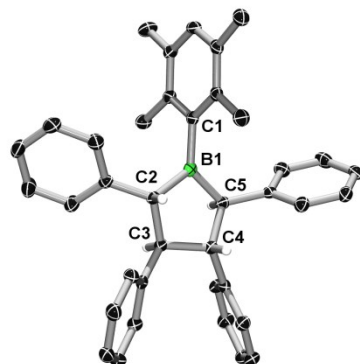
Diese Ergebnisse zeigen, dass bei –100 °C die Boriranbildung im Vergleich zu Etherspaltungsreaktionen nicht bevorzugt ablaufen. Somit scheidet THF als Lösungsmittel für die Synthese freier Borirane durch Reduktion aus, weshalb versucht wird, Na₂[C₁₄H₁₂] in einem anderen Lösungsmittel darzustellen. Zunächst wird Benzol als inertes Lösungsmittel gewählt. Die Umsetzung von Natrium mit *trans*-Stilben in Benzol über drei Tage führt hierbei jedoch nicht zur Bildung der für Na₂[C₁₄H₁₂] charakteristischen roten Farbe, was darauf hindeutet, dass Na₂[C₁₄H₁₂] nicht in Benzol gebildet wird. Dieser Befund lässt vermuten, dass für die Synthese von Na₂[C₁₄H₁₂] ein koordinierendes Lösungsmittel benötigt wird. Aus diesem Grund wird Na₂[C₁₄H₁₂] zunächst in THF generiert und anschließend das polare Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei jedoch ein schwarzer, in deuteriertem Benzol unlöslicher Feststoff entsteht. Nach Zugabe von DurBCl₂ zu dieser Suspension wird das Gemisch in einem Ultraschallbad behandelt und durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie untersucht. Dieses Heterokern-NMR-Spektrum zeigt hierbei zwei breite Signale bei $\delta = 51.7$ und 41.0 ppm, welche jedoch nicht im Bereich der berechneten Verschiebung für das freie Boriran PhB(C₁₄H₁₂) liegen ($\delta = 76$ ppm). Demzufolge scheint Benzol kein geeignetes Lösungsmittel für die Synthese bzw. weitere Umsetzung von Na₂[C₁₄H₁₂] zu sein. Deshalb wird nachfolgend das koordinierende Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan (DME) verwendet, in welchem die Synthese von Na₂[C₁₄H₁₂] möglich ist, welches jedoch nur eine langsame Reaktion mit freien Halogenboranen eingeht. Eine Lösung von DurBCl₂ (**107**) in DME zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum neben dem intensitätsstarken Singulett für **107** ($\delta = 59.8$ ppm) nur ein äußerst schwaches Signal bei $\delta = 40.8$ ppm für das Etherspaltungsprodukt. Zudem führt die Umsetzung von elementarem Natrium mit *trans*-Stilben in DME innerhalb weniger Stunden zu einer tiefroten Reaktionsmischung, was die erfolgreiche Bildung von Na₂[C₁₄H₁₂] belegt. Im Verlauf der Umsetzung von Na₂[C₁₄H₁₂] mit einer äquimolaren Menge an DurBCl₂ in DME bei –86 °C werden im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach einem Tag keine Eduktsignale mehr beobachtet. Vielmehr werden vier neue borhaltige Spezies detektiert ($\delta = 87.3, 40.3, 30.6$ und 6.0 ppm). Nach Aufarbeitung wird jedoch kein freies Boriran,

sondern das Borolan **109** als Racemat in moderaten Ausbeuten (32 %) isoliert (Schema 24). Obwohl **109** vier Stereozentren im BC₄-Ring aufweist, wird lediglich ein Signalsatz in den NMR-Spektren detektiert, was auf die Gegenwart eines racemischen Gemisches hindeutet, wobei die Phenylgruppen syndiotaktisch (abwechselnd auf der einen und der anderen Seite des BC₄-Rings) angeordnet sind.



Schema 24: Umsetzung von DurBCl₂ mit Na₂[C₁₄H₁₂] zum Borolan **109** und nicht zum freien Boriran **108**.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum des Borolans **109** zeigt bei $\delta = 87.7$ ppm ein sehr breites Signal, während ein Signal für das freie Boriran **108** zu keinem Zeitpunkt der Reaktion beobachtet werden kann. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die Methylprotonen des Durylrestes je nach Position (*ortho*- (*o*-) oder *meta*- (*m*-)) als scharfe Singulettssignale bei $\delta = 2.02$ bzw. 1.80 ppm detektiert werden, was auf eine freie Rotation um die B-ⁱC_{Dur}-Bindung hinweist. Das Signal des Protons in *para*-Position (*p*-) des Durylrestes wird bei $\delta = 6.75$ ppm beobachtet. Die Molekülstruktur von **109** im Festkörper ist in Abbildung 14 gezeigt. Das Borolan **109** besteht aus einem gesättigten BC₄-Fünfring mit typischen C-C-Einfachbindungen (C2-C3: 1.540(2) Å; C3-C4: 1.560(2) Å; C4-C5: 1.547(2) Å). Sowohl die B-C-Bindungen innerhalb des Heterocycluses, als auch die B1-C1-Bindung liegen im Bereich einer B-C-Einfachbindung (B1-C1: 1.564(2) Å; B1-C2: 1.573(2) Å; C5-B1: 1.581(2) Å). Aufgrund der heterocyclischen Struktur unterscheiden sich die Winkel um das Boratom deutlich voneinander, wobei der endocyclische Winkel deutlich kleiner ist (C2-B1-C5: 105.7(1)°) als die exocyclischen Winkel (C1-B1-C2: 125.9(1)°; C1-B1-C5: 128.4(1)°). Die Winkelsumme um das Boratom beträgt jedoch nahezu 360°, was die Planarität des Borzentrums belegt.



109

Abbildung 18: Molekülstruktur von **109** in der Konfiguration *R,S,S,R* im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome des BC_4 -Fünfrings dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.564(2), B1–C2 1.573(2), C2–C3 1.540(2), C3–C4 1.560(2), C4–C5 1.547(2), C5–B1 1.581(2); C1–B1–C2 125.9(1), C1–B1–C5 128.4(1), C2–B1–C5 105.7(1).

Zur selektiven Synthese von **109** wird $DurBCl_2$ mit zwei Äquivalenten $Na_2[C_{14}H_{12}]$ umgesetzt. Hierbei werden im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach zweieinhalb Stunden jedoch nur Signale im Bereich vierfachkoordinierter Borverbindungen detektiert ($\delta = -8.1$ und -10.7 ppm). Somit kann durch Erhöhung der Äquivalente von $Na_2[C_{14}H_{12}]$ keine selektivere Synthese zum Borolan **109** erreicht werden.

Da die Reduktion von $DurBCl_2$ mit $Na_2[C_{14}H_{12}]$ nicht zur Bildung eines Dreirings (Boriran **108**), sondern zur Bildung eines Fünfrings (Borolan **109**) führt, wird im Folgenden versucht, die Boriranbildung durch Verwendung eines sterisch sehr anspruchsvollen Restes (Ter = 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)) zu begünstigen. Hierzu wird $TerBCl_2$ mit $Na_2[C_{14}H_{12}]$ in DME bei -86 °C versetzt. Nach zwei Tagen sind im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zwei Signale bei $\delta = 74.4$ und 59.7 ppm zu erkennen. Während der Peak bei höherem Feld ($\delta = 59.7$ ppm) dem freien Boran $TerBCl_2$ zugeordnet werden kann, deutet das Signal bei $\delta = 74.4$ ppm die Bildung einer freien Boriranspezies $TerB(C_{14}H_{12})$ an, da diese chemische Verschiebung in einem ähnlichen Bereich liegt wie die berechnete Verschiebung des freien Borirans $PhB(C_{14}H_{12})$ (**106**: $\delta = 76$ ppm). Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, wird ein weiteres Äquivalent $Na_2[C_{14}H_{12}]$ bei -86 °C zugegeben, wobei anschließend im ^{11}B -NMR-Spektrum im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm jedoch kein Signal mehr detektiert werden kann.

2 Phosphan-stabilisierte Monoborane

Zur Synthese freier Borirane wird im Folgenden versucht, basenstabilisierte Borirane mit einer schwächeren Bor-Ligand-Bindung darzustellen, um somit eine nachfolgende Basenabstraktion zu erleichtern.

Neben NHCs sind auch Phosphane häufig verwendete neutrale zwei Elektronen-Donorliganden. Vor allem in der Übergangsmetallchemie sind diese beiden Vertreter gut untersucht. Hierbei ist die Variation der sterischen sowie elektronischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung, was sowohl für Phosphane als auch für NHCs, welche an den Stickstoffatomen und im Rückgrat durch verschiedene Substituenten modifiziert werden können, relativ einfach realisiert werden kann. Zur Abschätzung der elektronischen Eigenschaften von Liganden führte *Tolman et al.* den Tolmanschen Elektronischen Parameter (TEP) ein.^[104] Dieser gibt die Wellenzahlen der Infrarot-Schwingungen (IR-Schwingungen) der Carbonyl-Liganden in $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{Phosphan}$) an, welche mit der Donorstärke der Liganden korrelieren. Hierbei werden für stärkere σ -Donoren kleinere Wellenzahlen beobachtet, wobei die Alkyl-substituierten Phosphane PEt_3 ($\nu = 2061.7 \text{ cm}^{-1}$) und PMe_3 ($\nu = 2064.1 \text{ cm}^{-1}$) ähnliche elektronische Eigenschaften aufweisen, wobei jedoch PEt_3 einen geringfügig größeren σ -Donoreffekt besitzt. Neben dieser Kenngröße für die elektronischen Eigenschaften wurde auch ein Parameter für die räumliche Ausdehnung der Liganden eingeführt, der sogenannte Tolman-Winkel θ . Dieser Winkel gibt den Kegelwinkel des Phosphans an und beträgt für PEt_3 $\theta = 132^\circ$ und für PMe_3 $\theta = 118^\circ$.^[104] Somit ist der räumliche Anspruch von PMe_3 deutlich geringer als von PEt_3 . Auch für NHCs konnten TEP berechnet werden, wobei diese für IME $\nu = 2054.1 \text{ cm}^{-1}$ und für IME^{Me} $\nu = 2051.7 \text{ cm}^{-1}$ betragen.^[105] Somit belegen die TEP-Werte den stärkeren Donoreffekt von NHCs im Vergleich zu Phosphanen. Während sowohl Phosphane als auch NHCs primär als σ -Donoren fungieren, weisen NHCs auch eine deutliche π -Akzeptor-Eigenschaft auf, die bei Phosphanen vernachlässigt werden kann. Somit bilden Phosphane ausschließlich eine σ -Hinbindung aus, während NHCs durch das freie p_z -Orbital zusätzlich eine π -Rückbindung eingehen können (Abbildung 19).

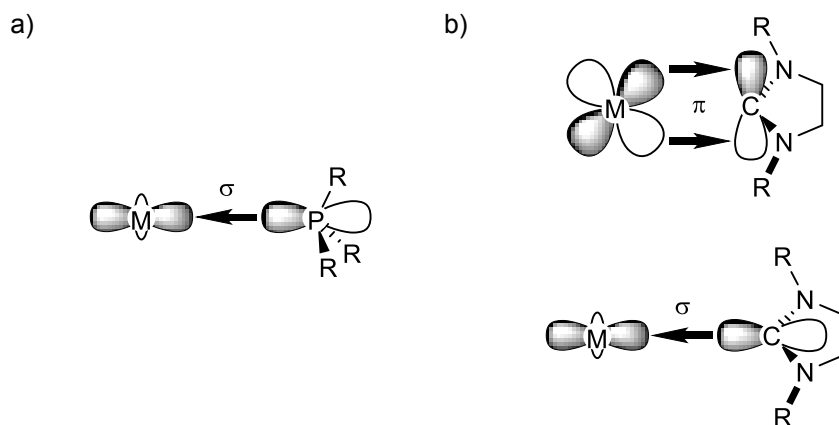


Abbildung 19: Bindungsmodi von Phosphanen (a) und NHCs (b).

Experimentell wurde der Einfluss des Liganden unter Anderem von *Grubbs et al.* durch die Untersuchung der Aktivität von Rutheniumkomplexen analysiert. Bereits 1992 wurde der erste „Grubbs-Katalysator“ mit Phosphan-Liganden hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität auf eine ringöffnende Methatase-Polymerisation untersucht.^[106] Diese Klasse an Katalysatoren mit zwei Phosphan-Liganden stellen Grubbs-Katalysatoren erster Generation dar (Abbildung 20 a). Sieben Jahre später wurde die zweite Generation entwickelt, bei welcher NHC-Liganden zum Einsatz kommen (Abbildung 20 b).^[107]

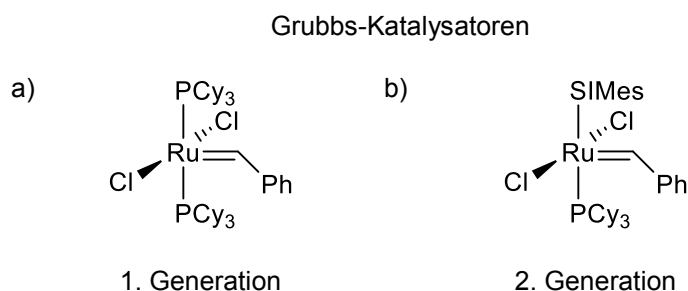


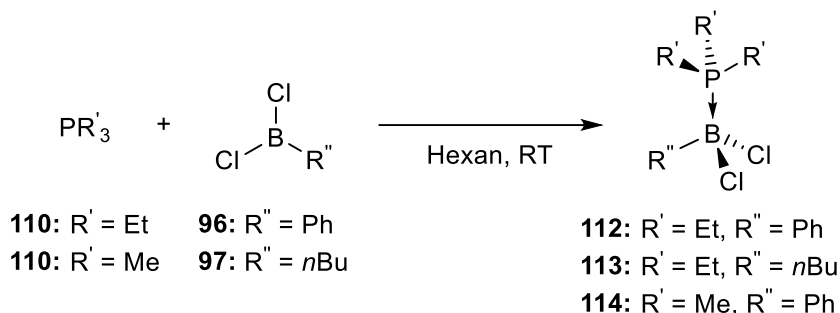
Abbildung 20: Grubbs-Katalysatoren mit unterschiedlichen Liganden: a) 1. Generation mit zwei Phosphan-Einheiten; b) 2. Generation mit einem Phosphan- und einem NHC-Liganden.

Durch vergleichende Studien konnte hierbei demonstriert werden, dass die Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation eine höhere katalytische Aktivität in der Olefinmethatase aufweisen,^[108] was auf die elektronischen Eigenschaften des NHCs zurückzuführen ist.

Die theoretischen und experimentellen Befunde belegen somit die schwächere Metall-Ligand-Bindung von Phosphanen, weshalb diese als geeignete Liganden zur Darstellung basenstabilerer Borirane mit einer schwächeren Bor-Ligand-Bindung erscheinen. Dazu werden verschiedene Phosphan-Boran-Addukte dargestellt und diese anschließend mit Na₂[C₁₄H₁₂] zur Reaktion gebracht.

2.1 Synthese neuer Addukte

Um den Einfluss der Substituenten am Boratom (Phenyl bzw. *n*-Butyl) und der Basen (PEt₃ bzw. PMe₃) auf die Reaktivität gegenüber Na[C₁₄H₁₂] abschätzen zu können, werden zunächst die Addukte Et₃P·B(Ph)Cl₂ (**112**), Et₃P·B(*n*Bu)Cl₂ (**113**) und Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) dargestellt. Die Synthese der Phosphan-Boran-Addukte Et₃P·B(Ph)Cl₂ (**112**), Et₃P·B(*n*Bu)Cl₂ (**113**) und Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) erfolgt hierbei durch Umsetzung der entsprechenden Dichlormonoborane mit einem Äquivalent Phosphan in Hexan (Schema 25).



Schema 25: Synthese der Phosphan-stabilisierten Monoborane **112**, **113** und **114**.

Die ¹¹B-NMR-Spektren von **112**, **113** und **114** zeigen erwartungsgemäß Signale im Bereich für vierfachkoordinierte Borverbindungen (**112**: δ = 1.5 ppm; **113**: δ = 2.5 ppm; **114**: δ = 1.0 ppm), wobei die Unterschiede zwischen Aryl- und Alkyl-Substituenten bzw. PEt₃- und PMe₃-Addukten eher gering sind. In den ³¹P-NMR-Spektren werden jeweils breite Quartett-Signale bei δ = -1.3 ppm (**112**; ¹J_{P-B} = 94.1 Hz), bei δ = -0.7 ppm (**113**; ¹J_{P-B} = 94.1 Hz) und bei δ = -13.5 ppm (**114**; ¹J_{P-B} = 107.9 Hz) detektiert. Somit resultiert auch hier durch die Substitution des borgebundenen Restes eine sehr geringe Verschiebung des Signales im ³¹P-NMR-Spektrum, während die Substitution am Phosphoratom eine beträchtliche Änderung der chemischen Verschiebung hervorruft. In Abbildung 21 sind die Molekülstrukturen von Et₃P·B(Ph)Cl₂ (**112**), Et₃P·B(*n*Bu)Cl₂ (**113**) und Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) im Festkörper gezeigt. Die asymmetrische Einheit von **114** weist hierbei in der Elementarzelle vier unabhängige Moleküle auf, deren Strukturparameter jedoch sehr ähnlich sind, weshalb im Folgenden nur eine Molekülstruktur diskutiert wird. Auffällig beim Vergleich der Molekülstrukturen der Phosphan-stabilisierten Monoborane **112**, **113** und **114** ist die Abweichung der P1–B1-Bindungslängen voneinander. Obwohl PMe₃ die schwächere Lewisbase nach TEP-Werten darstellt, ist die P1–B1-Bindung in **114** (1.960(3) Å) kürzer als in den PEt₃-stabilisierten Boranen **112** (1.987(2) Å) und **113** (1.980(2) Å). Somit scheint der größere sterische Anspruch von PEt₃ im Vergleich zu PMe₃ für eine längere P1–B1-Bindung verantwortlich zu sein. Im Gegensatz dazu ist die B1–Cl-Bindung in **114** (1.623(4) Å) deutlich länger als in **112**

(1.595(2) Å) und **113** (1.598(2) Å). Während die Winkel ausgehend vom Phosphoratom zu den Chloratomen in $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(n\text{Bu})\text{Cl}_2$ (**113**) und $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**114**) nahezu identisch sind (P1–B1–Cl1: 105.63(9)° (**113**); 105.1(2)° (**114**), P1–B1–Cl2: 105.72(9)° (**113**); 105.5(2)° (**114**)), sind diese in $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**112**) kleiner (P1–B1–Cl1: 103.86(8)°) bzw. größer (P1–B1–Cl2: 106.85(8)°). Der P1–B1–C1-Winkel ist in **113** am größten und nahezu identisch in **112** und **114** (**112**: 110.4(1)°; **113**: 112.8(1)°; **114**: 110.3(2)°). Die strukturellen Parameter der Phosphan-stabilisierten-Monoborane **112**, **113** und **114** sind vergleichbar zu denen der NHC-stabilisierten Analoga. Somit hat die Natur der Lewisbase nahezu keine Auswirkung auf die strukturellen Parameter im Festkörper.

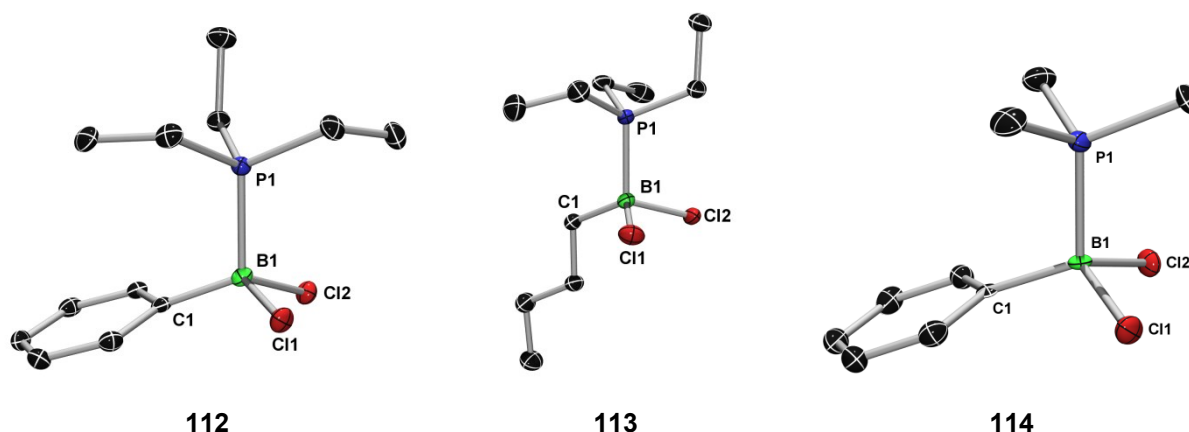


Abbildung 21: Molekülstrukturen von **112** (links), **113** (Mitte) und **114** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **112**: B1–P1 1.987(2), B1–C1 1.595(2), B1–Cl1 1.876(2), B1–Cl2 1.884(2); P1–B1–C1 110.4(1), P1–B1–Cl1 103.86(8), P1–B1–Cl2 106.85(8), C1–B1–Cl1 114.0(1), C1–B1–Cl2 111.2(1). **113**: B1–P1 1.980(2), B1–C1 1.598(2), B1–Cl1 1.879(2), B1–Cl2 1.883(2); P1–B1–C1 112.8(1), P1–B1–Cl1 105.63(9), P1–B1–Cl2 105.72(9), C1–B1–Cl1 112.3(1), C1–B1–Cl2 111.7(1). **114**: B1–P1 1.960(3), B1–C1 1.623(4), B1–Cl1 1.881(4), B1–Cl2 1.870(4); P1–B1–C1 110.3(2), P1–B1–Cl1 105.1(2), P1–B1–Cl2 105.5(2), C1–B1–Cl1 112.8(2), C1–B1–Cl2 112.7(2).

2.2 Reaktionen mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$

Zur Synthese Phosphan-stabilsierter Borirane werden die Phosphan-Boran-Addukte **112**, **113** und **114** mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ umgesetzt. In allen Fällen verläuft die Reduktion jedoch unselektiv und unvollständig, weshalb zahlreiche Produkte in den NMR-Spektren detektiert werden, die nicht weiter zugeordnet werden können. Somit ist die Reduktion von Monoborane mit Phosphanen als Lewisbase mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ weder selektiv noch vollständig, weshalb sie nicht weiter verfolgt wird. Aus diesem Grund scheint dieser Ansatz nicht für die Realisierung freier Borirane durch Basenabstraktion aus Phosphan-stabilisierten Borirane geeignet zu sein.

B Diborene

Diborene sind Borverbindungen mit einer elektronenreichen B=B-Doppelbindung und ihre basenstabilisierten Vertreter sind isoelektronisch zu Alkenen. Die bereits literaturbekannten Diborene besitzen ausschließlich *trans*-Konfiguration, weshalb das Interesse an *cis*-konfigurierten Diborenen besonders groß ist. In dieser Arbeit soll die Synthese solcher Diborene entwickelt werden, wobei chelatisierende Bisphosphane als Lewisbasen verwendet werden. Hierbei werden auch die Auswirkungen der Konfiguration, Ringgröße und Donorstärke des Liganden auf die Diboren-Systeme im Detail untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Reaktivität dieser Spezies.

1 Untersuchungen zur Adduktbildung zwischen **115** und Bisphosphanen

Als Ausgangsverbindung für die Synthese des literaturbekannten, *trans*-konfigurierten Diborens ($=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PET}_3$)₂ diene ein einfach-basenstabilisiertes Diboran.^[61] Um nachfolgend *cis*-konfigurierte Diborene realisieren zu können, wird zunächst das Verhalten von der Diboran(4)-Verbindung ($-\text{B}(\text{Mes})\text{Br}$)₂ (**115**) gegenüber 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe, **116**), Bis(diphenylphosphino)methan (dppm, **117**) und 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe, **118**) untersucht.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum einer Lösung von dppe und ($-\text{B}(\text{Mes})\text{Br}$)₂ in deuteriertem Benzol zeigt bei Raumtemperatur ein sehr breites Signal bei $\delta = 87.8$ ppm mit einer Halbwertsbreite von FWHM = 2600 Hz. Dieses weist im Vergleich zum Diboran(4) **115** ($\delta = 86.9$ ppm; FWHM = 950 Hz) eine nahezu identische chemische Verschiebung auf, ist jedoch deutlich breiter. Auch im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ($\delta = -11.7$ ppm) wird nur eine geringfügige Verschiebung im Vergleich zu dppe ($\delta = -12.8$ ppm) beobachtet, wobei das Signal erneut deutlich verbreitert erscheint. Bei den einfach-basenstabilisierten Diboranen ($-\text{B}(\text{Mes})\text{Br}$)₂·PET₃ (**60**) und ($-\text{B}(\text{Mes})\text{Br}$)₂·PMe₃ (**119**) werden hingegen zwei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum für je ein dreifach- und ein vierfachkoordiniertes Boratom detektiert, welche zudem bei deutlich höherem Feld im Vergleich zu **115** auftreten (**115**: $\delta = 86.9$ ppm (br); **60**: $\delta = 58.1$ (br) und -1.6 ppm (s); **119**: $\delta = 65.0$ (br) und -1.6 ppm (s)).^[62] Des Weiteren werden die ³¹P-NMR-Signale von **60** und **119** bei einer deutlich anderen Frequenz beobachtet als die freien Phosphane (PET₃: $\delta = -20.5$ ppm (s); **60**: $\delta = 0.2$ ppm (s); PMe₃: $\delta = -60.2$ ppm (s); **119**: $\delta = -11.6$ ppm (s)). Diese Daten deuten darauf hin, dass bei dem

Versetzen von $(-B(\text{Mes})\text{Br})_2$ mit dppe bei Raumtemperatur keine dative Bor-Phosphor-Bindung ausgebildet wird. Aufgrund der großen Halbwertsbreite der Signale und den leichten Shifts in den NMR-Spektren kann jedoch eine Wechselwirkung z.B. in Form eines frustrierten Lewis-Säure-Base-Paares nicht ausgeschlossen werden.^[109, 110] Da Studien zur Adduktbildung gezeigt haben, dass Lewis-Säure-Base-Paare bevorzugt bei tiefen Temperaturen gebildet werden,^[111] werden ^{31}P -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (VT-NMR-Messungen: RT, 0 °C, -20 °C und -40 °C) in deuteriertem Toluol aufgenommen, um eine eventuelle Ausbildung einer dativen Bindung bei tiefen Temperaturen zu analysieren. Die VT-NMR-Spektren des ^{31}P -Kerns sind in Abbildung 22 gezeigt.

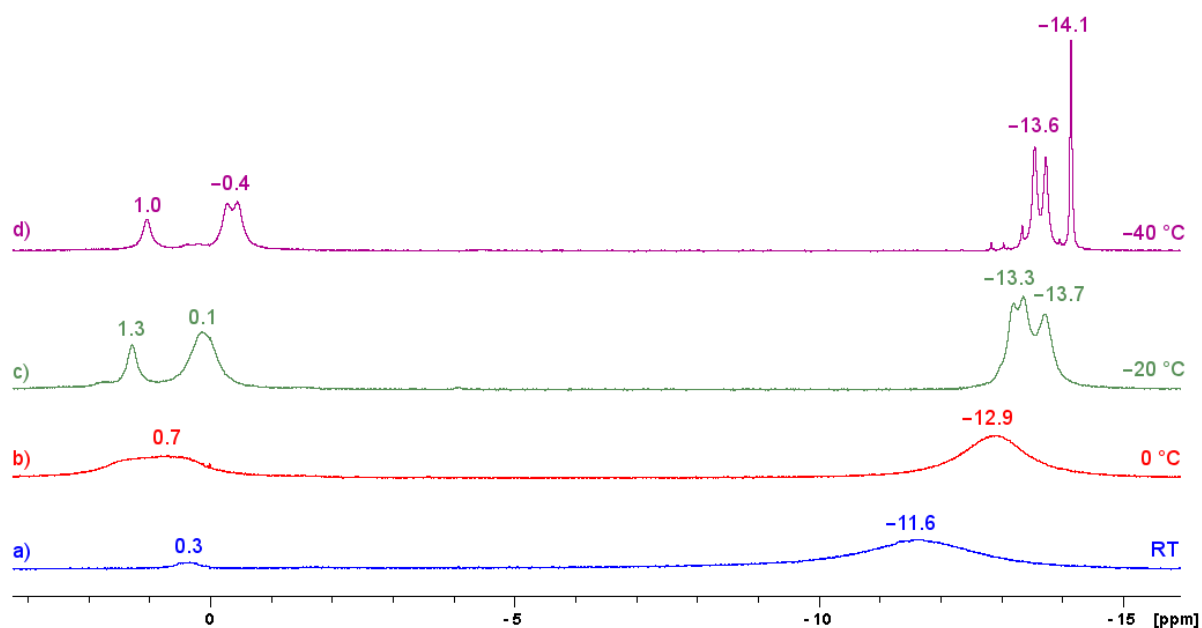


Abbildung 22: ^{31}P -NMR-Spektren der Versetzung von $(-B(\text{Mes})\text{Br})_2$ mit dppe in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen: a) RT (blau); b) 0 °C (rot); c) -20 °C (grün); d) -40 °C (violett).

Bei Raumtemperatur zeigt die Mischung aus dppe und $(-B(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) im ^{31}P -NMR-Spektrum in deuteriertem Toluol einen breiten Peak bei $\delta = -11.6$ ppm (FWHM = 400 Hz) sowie ein sehr intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 0.3$ ppm (Abbildung 22a). Bei 0 °C verschieben sich diese Signale zu höherem ($\delta = -12.9$ ppm) bzw. zu tieferem ($\delta = 0.7$ ppm) Feld (Abbildung 22b), wobei das Signal bei $\delta = 0.7$ ppm deutlich breiter wird (FWHM = 350 Hz). Dieser Befund kann durch das ^{31}P -NMR-Spektrum bei -20 °C erklärt werden (Abbildung 22c). Bei dieser Temperatur spaltet das Signal bei $\delta = 0.7$ ppm in zwei Signale bei $\delta = 1.3$ und 0.1 ppm auf. Auch das Signal bei höherem Feld geht bei tiefen Temperaturen in ein Dublett bei $\delta = -13.3$ ppm ($^3J_{\text{P-P}} = 32.9$ Hz) und ein Singulett bei $\delta = -13.7$ ppm über. Das ^{31}P -NMR-Spektrum bei -40 °C zeigt drei nebeneinander vorliegende Phosphorverbindungen (Abbildung 22d), wobei das breite Signal bei $\delta = 1.0$ ppm dem

Bisaddukt **120** zugeordnet werden kann (Abbildung 23). Die beiden Dubletts bei $\delta = -0.4$ ($^3J_{P-P} = 34.9$ Hz) und -13.6 ppm ($^3J_{P-P} = 36.3$ Hz) werden hingegen von den beiden chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen im einfachen Addukt **121** bedingt, wobei das Dublett bei $\delta = -0.4$ ppm bei niedrigem Feld dem borgebundenen Phosphoratom und das Dublett bei $\delta = -13.6$ ppm dem freien Phosphoratom zugeordnet werden kann. Das scharfe Signal bei $\delta = -14.1$ ppm zeigt das freie Bisphosphan **116** an.

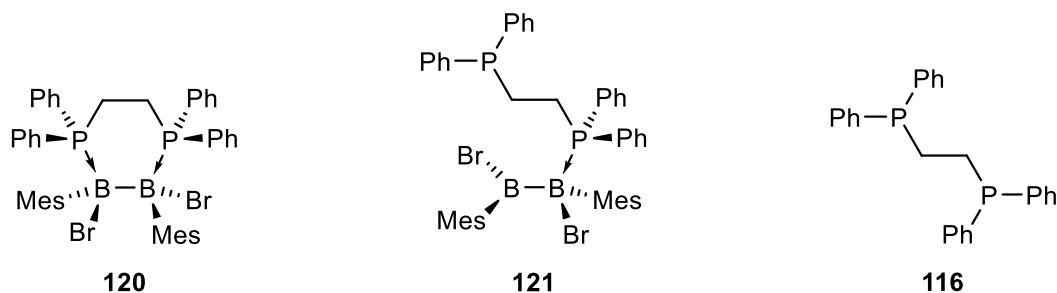


Abbildung 23: Bei -40 °C in Toluol- d_8 detektierbare, phosphorhaltige Verbindungen in einem Gemisch aus dppe und **115**: Bisaddukt **120**, Monoaddukt **121** und freies dppe **122**.

Die VT-NMR-Studien belegen somit, dass bei tiefen Temperaturen sowohl eine einfache, als auch eine doppelte Adduktbildung zwischen $(-B(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) und dppe stattfindet, wobei diese auch bei -40 °C nicht vollständig ist. Bei Raumtemperatur liegt hingegen nur eine geringe Menge an dativ-gebundenem Phosphoratom vor, was aus der geringen Intensität des Signals bei $\delta = 0.3$ ppm hervorgeht.

Die beiden Bisphospane dppe und dppm unterscheiden sich nur durch eine verbrückende CH_2 -Einheit, weshalb eine Mischung von dppm und **115** vergleichbare ^{11}B -NMR-Parameter bei RT liefert ($\delta = 86.0$ ppm, FWHM = 1300 Hz). Aus diesem Grund werden hier keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Im Vergleich zu den Phenyl-substituierten Bisphosphanen (dppe und dppm) besitzt das Methyl-substituierte Bisphosphan dmpe eine deutlich größere σ -Donorfähigkeit. Die Umsetzung von **115** mit dmpe führt umgehend zur Bildung eines farblosen, amorphen Feststoffs, weshalb von einer Adduktbildung ausgegangen wird. Dieser Feststoff ist jedoch in Benzol, Toluol, Fluorbenzol, DME, DEE (Diethylether) und THF nahezu unlöslich. Lediglich in CD_2Cl_2 ist die Löslichkeit ausreichend um diesen NMR-spektroskopisch zu untersuchen, wobei bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum folgende Signale detektiert werden: $\delta = 13.5, 12.2, -11.4$ und -47.9 ppm. Dieses Signalmuster erinnert an die Mischung von **115** mit dppe bei -40 °C. Somit scheint in diesem Fall bereits bei Raumtemperatur freies dmpe ($\delta = -47.9$ ppm) neben einfach-basenstabilisiertem Diboran ($\delta = 12.2$ und -11.4 ppm) und zweifach-basenstabilisiertem Diboran ($\delta = 13.5$ ppm) vorzuliegen. Die Intensitäten der

Signale von *dmpe* und Monoaddukt sind im Vergleich zum Signal des Bisadduktes jedoch von geringer Intensität. Die Isolierung des Bisadduktes gelingt aufgrund der geringen Löslichkeit des Feststoffes nicht.

2 Isolierung neuer Diborene

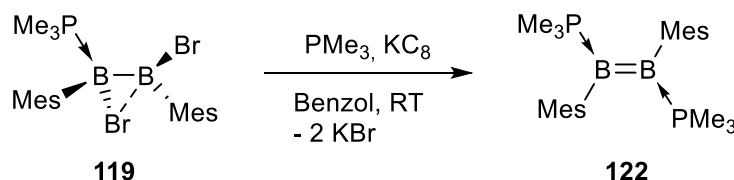
Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung neuer Diborene diskutiert und deren Eigenschaften in Abhängigkeit des Substitutionsmusters verglichen.

2.1 Synthese und Isolierung von Diborensystemen

Zunächst wird für alle vollständig charakterisierten Diborene der experimentelle Zugang erläutert und im Anschluss deren analytische Daten miteinander verglichen.

2.1.1 (=B(Mes)·PMe₃)₂ (122)

Um die Auswirkung der Konfiguration auf das Diborensystem zu untersuchen, wird zunächst ein *trans*-konfiguriertes Diboren dargestellt. Als Lewisbase wird hierbei PMe₃ verwendet, da dieses vergleichbare elektronische Eigenschaften besitzt wie die verwendeten Bisphosphane mit phosphorgebundenen Methylgruppen. Analog zur Synthese des literaturbekannten Diborens (=B(Mes)·PEt₃)₂ (61) wird (=B(Mes)·PMe₃)₂ (122) durch Reduktion des einfachbasenstabilisierten Diborans 119 in Anwesenheit von PMe₃ dargestellt (Schema 26).



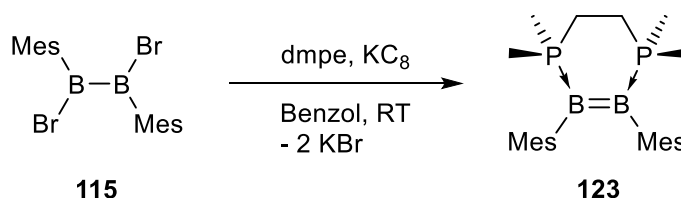
Schema 26: Synthese des Diborens 122 durch Umsetzung von 119 mit KC₈ und PMe₃ in Benzol.

Durch mehrfache Kristallisation aus einer Benzol/Pentan-Lösung wird 122 in moderaten Ausbeuten von 54 % als gelbe Kristalle erhalten.

2.1.2 (=BMes)₂·*dmpe* (123)

Zur Realisierung *cis*-konfigurierter Diborene werden chelatisierende Bisphosphane als Lewisbase verwendet. Aufgrund der elektronischen Ähnlichkeit zu PMe₃ wird zunächst *dmpe* verwendet. Wie bereits in Kapitel B 1 beschrieben, entsteht bei der Zugabe von *dmpe* zu einer Lösung von (-B(Mes)Br)₂ (115) in Hexan ein farbloser Feststoff, welcher in allen gängigen Lösungsmitteln bis auf Dichlormethan nahezu unlöslich ist. Letzteres kann jedoch nicht in der Synthese von Diborenen verwendet werden, da diese unter reduktiven Bedingungen

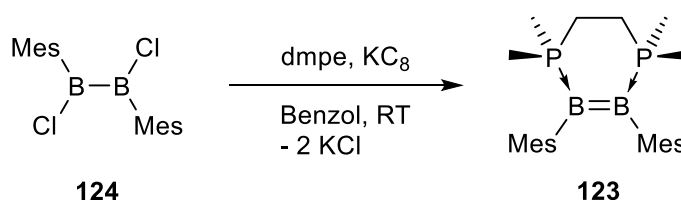
durchgeführt wird. Deshalb wird eine Suspension des erhaltenen Adduktes in Benzol mit KC_8 versetzt, wobei jedoch selbst nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur keine Farbänderung zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung einer Lösung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) in Benzol mit einer Suspension von KC_8 und dmpe in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zu einer Gelbfärbung und somit zur Bildung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) (Schema 27).



Schema 27: Darstellung des Diborens $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ **123** durch Umsetzung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) mit dmpe und KC_8 .

Die Reaktion verläuft schnell und selektiv. Durch dreifache Kristallisation aus einer THF/Pentan-Lösung wird **123** in moderaten Ausbeuten von 52 % als hellgelbe Kristalle erhalten.

Um den Einfluss der borgebundenen Halogenatome auf die Bildung des Diborensystems abzuschätzen, wird $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Cl})_2$ (**124**) mit dmpe und KC_8 in C_6D_6 umgesetzt, wobei nach kurzer Zeit ebenfalls eine Gelbfärbung der Reaktionsmischung beobachtet wird. Als Reaktionskontrolle wird nach einer Stunde ein ^{11}B -NMR-Spektrum gemessen, welches einen quantitativen Umsatz zum Diboren **123** anzeigt (Schema 28).



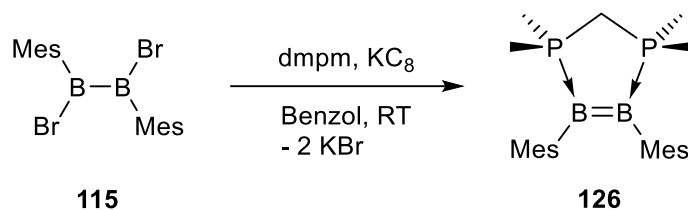
Schema 28: Darstellung des Diborens **123** durch Umsetzung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Cl})_2$ (**124**) mit dmpe und KC_8 .

Der Einfluss des Halogenatoms auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder der Selektivität der Diborensynthese ist somit als gering einzuschätzen.

2.1.3 $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**)

Während in $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) ein relativ ungespanntes sechsgliedriges Ringsystem vorgefunden wird, entsteht bei Verwendung von dmpm (Bis(dimethylphosphino)methan, **125**) das deutlich gespanntere Diboren $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**), da dmpm nur eine verbrückende CH_2 -Einheit aufweist. Da sich die elektronischen Eigenschaften der beiden Lewisbasen

jedoch nicht wesentlich voneinander unterscheiden, sind Unterschiede zwischen den beiden Systemen **123** und **126** ausschließlich auf die Ringgröße zurückzuführen. **126** wird ebenfalls in einer Eintopfsynthese durch Umsetzung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) mit dmpm und Kaliumgraphit erhalten (Schema 29).

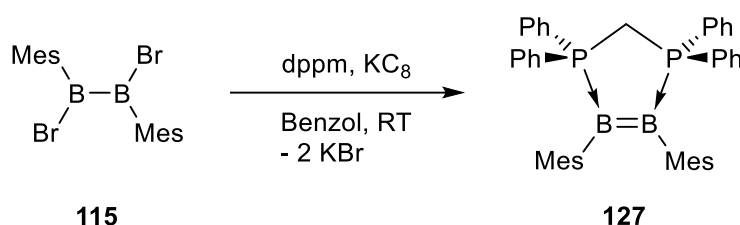


Schema 29: Synthese von $(=\text{BMes})\cdot\text{dmpm}$ (**126**) durch Reduktion von **115** mit KC_8 in Anwesenheit von dmpm.

Das nahezu farblose Produkt wird durch mehrfache Kristallisation aus einer Benzol/Pentan-Mischung mit einer mäßigen Ausbeute von 23 % als kristalliner Feststoff erhalten.

2.1.4 $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**)

Durch Substitution der phosphorgebundenen Reste ist eine Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der Lewisbase und damit auch des entsprechenden Diborens möglich. Hierbei stellt das Bisphosphan dppm (**117**) einen deutlich schwächeren σ -Donor dar als die zuvor verwendeten Phosphane dmpe und dmpm. Da dppm mit dem Reduktionsmittel KC_8 reagiert,^[112] muss nun jedoch die Synthesestrategie angepasst werden. Aus diesem Grund wird zunächst Natrium als Reduktionsmittel verwendet, da dieses nicht mit dppm reagiert. Dieser Befund wurde durch ein Experiment überprüft, bei welchem Natrium und dppm in Benzol für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt wurden. Dabei konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Die Versetzung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) mit dppm und Natrium führt jedoch weder in Benzol bei Raumtemperatur, noch in Toluol bei 100 °C zur Bildung eines Diborens, weshalb wieder auf Kaliumgraphit als Reduktionsmittel zurückgegriffen wird. Um eine direkte Reaktion von KC_8 mit dppm zu unterbinden, wird eine Mischung der drei festen Komponenten $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**), dppm (**117**) und KC_8 bei Raumtemperatur unter Rühren mit Benzol versetzt, wobei umgehend eine Rotfärbung und somit die Entstehung des Diborens $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) beobachtet wird (Schema 30). Bei diesem Ansatz muss jedoch auf die Menge des eingesetzten KC_8 besondere Rücksicht genommen werden, da die Verwendung eines großen Überschusses des Reduktionsmittels mit der Bildung signifikanter Mengen an Nebenprodukt verbunden ist. Es hat sich gezeigt, dass durch Einsatz von fünf Äquivalenten KC_8 ein ideales Verhältnis zwischen quantitativem Umsatz und Reaktionszeit erreicht wird.



Schema 30: Darstellung des Diborens **127** durch Umsetzung von **115** mit dppm und KC_8 in Benzol.

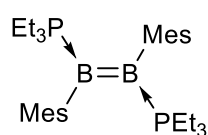
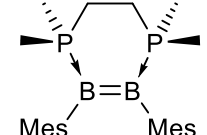
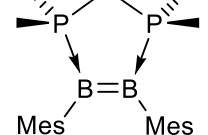
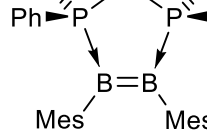
Durch dreifache Kristallisation aus einer Benzol/Hexan-Mischung wird $(=\text{BMe}_2)_2 \cdot \text{dppm}$ (**127**) mit einer Ausbeute von 40 % als rote Kristalle erhalten.

2.2 Vergleich der analytischen Daten der Diborene **122**, **123**, **126** und **127**

2.2.1 NMR-Daten

Die Diborene **122**, **123**, **126** und **127** können durch NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden, wobei von allen Verbindungen die Signale im ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum einen Trend erkennen lassen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht der ^{11}B -NMR und ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Diborene **122**, **123**, **126** und **127**.

NMR				
	122	123	126	127
^{11}B [ppm]	16.7	18.1	24.4	29.3
^{31}P [ppm]	-24.4	-21.4	-8.1	2.4

Diese Systeme besitzen ein Spinsystem höherer Ordnung, weshalb in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren³ für bestimmte Atome virtuelle Signale beobachtet werden. Im Folgenden werden nur die Besonderheiten dieser Spektren sowie die Signale der ^{11}B -NMR- bzw. ^{31}P -NMR-Spektren diskutiert. Alle übrigen Signale werden im erwarteten Bereich mit erwarteter Multiplizität detektiert.

Im Vergleich zu dem bereits bekannten Phosphan-stabilisierten Diboren $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PEt}_3)_2$ (**61**) weist $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) eine ähnliche chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum

³ Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt gemessen.

auf (**61**: $\delta = 16.3$ ppm; **122**: $\delta = 16.7$ ppm). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum deutlich aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmuster der Lewisbase (**61**: $\delta = -2.41$ ppm; **122**: $\delta = -24.4$ ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum von **122** zeigt für die phosphorgebundenen Methylprotonen ein virtuelles Triplet bei $\delta = 0.71$ ppm mit einer Summe der Kopplungskonstanten von $N = |^2J_{\text{H-P}} + ^5J_{\text{H-P}}| = 9.75$ Hz. Analog wird für die entsprechenden Methylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ein virtuelles Triplett detektiert ($\delta = 14.12$ ppm, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 35.14$ Hz). Die *ipso*-, *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome der Mesityleinheiten werden ebenfalls als virtuelle Signale detektiert, welche jedoch nicht ausgewertet werden können.

Für das vergleichbare *cis*-konfigurierte Diboren $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) wird im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 18.1$ ppm und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -21.4$ ppm detektiert, welche demnach im Vergleich zu $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) leicht zu tieferem Feld verschoben sind. Im ^1H -NMR-Spektrum werden wie bei **122** die phosphorgebundenen Methylprotonen als virtuelles Triplett bei $\delta = 0.78$ ppm mit einer Summe der Kopplungskonstanten von $N = |^2J_{\text{H-P}} + ^5J_{\text{H-P}}| = 9.55$ Hz aufgefunden. Zusätzlich werden die CH_2 -Protonen der Ethanbrücke der Lewisbase als virtuelles Signal bei $\delta = 1.39$ ppm beobachtet. Dieses erinnert zwar an ein Dublett, kann jedoch in Bezug auf die Kopplungskonstanten nicht ausgewertet werden. Alle Kohlenstoffatome von **123** (mit Ausnahme von *p*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$) zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale höherer Ordnung, wobei die Kohlenstoffatome des dmpe-Liganden virtuelle Signale mit Dublettcharakter aufweisen. Alle anderen Peaks stellen virtuelle Triplets dar, welche bei ausreichender Auflösung ausgewertet werden können (*o*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$: $\delta = 140.43$ ppm, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 5.62$ Hz; *p*- $\text{C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$: $\delta = 132.70$ ppm, $N = |^4J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 4.30$ Hz).

Das gespannte Fünfring-System $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 24.4$ ppm und einen ^{31}P -NMR-Peak bei $\delta = -8.1$ ppm, welche beide im Vergleich zum ungespannten System **123** (^{11}B : $\delta = 18.1$ ppm; ^{31}P : $\delta = -21.4$ ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben sind. Demzufolge hat die Ringgröße einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Diborene. Im Gegensatz zu den CH_2 -Gruppen in **123** wird die CH_2 -Einheit in **126** aufgrund von identischen Kopplungskonstanten zu beiden Phosphoratomen als reales Triplett im ^1H -NMR-Spektrum detektiert ($\delta = 1.37$ ppm, $^1J_{\text{H-P}} = 10.48$ Hz), während die phosphorgebundenen Methylgruppen als virtuelles Triplett bei $\delta = 0.92$ ppm mit $N = |^2J_{\text{H-P}} + ^4J_{\text{H-P}}| = 9.34$ Hz beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) wird die CH_2 -Gruppe der Lewisbase ebenfalls als reales Triplett

detektiert ($\delta = 23.41$ ppm, ${}^1J_{C-P} = 41.41$ Hz), während die phosphorgebundenen Methylgruppen ($\delta = 18.43$ ppm, $N = |{}^1J_{C-P} + {}^3J_{C-P}| = 30.89$ Hz) sowie alle Kohlenstoffatome der Mesityleinheiten (mit Ausnahme von $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$) als virtuelle Triplets erscheinen, die für $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$ ($\delta = 140.09$ ppm, $N = |{}^3J_{C-P} + {}^4J_{C-P}| = 5.36$ Hz) und $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$ ($\delta = 133.07$ ppm, $N = |{}^4J_{C-P} + {}^5J_{C-P}| = 4.03$ Hz) ausgewertet werden können.

Die Heteroatomsignale des elektronenärmeren Diborens $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (${}^{11}\text{B}$: $\delta = 29.3$ ppm; ${}^{31}\text{P}$: $\delta = 2.4$ ppm) sind im Vergleich zu $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) erneut deutlich zu tieferem Feld verschoben, wodurch der bereits diskutierte Trend fortgesetzt wird. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **127** zeigt für die verbrückende Methyleinheit abermals ein tatsächliches Triplet bei $\delta = 3.43$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{H-P} = 4.78$ Hz, genauso wie das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 27.25$ ppm, ${}^1J_{C-P} = 44.59$ Hz). Alle Arylkohlenstoffatome (mit Ausnahme von $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$) werden als virtuelle Triplets im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert, wobei die Signale für $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$ ($\delta = 140.98$ ppm, $N = |{}^3J_{C-P} + {}^4J_{C-P}| = 5.76$ Hz), $i\text{-C}_{\text{Ph}}$ ($\delta = 136.11$ ppm, $N = |{}^1J_{C-P} + {}^3J_{C-P}| = 49.69$ Hz), $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ($\delta = 132.13$ ppm, $N = |{}^2J_{C-P} + {}^4J_{C-P}| = 9.61$ Hz) und $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$ ($\delta = 128.79$ ppm, $N = |{}^3J_{C-P} + {}^5J_{C-P}| = 9.62$ Hz) hinsichtlich ihrer Summe an Kopplungskonstanten ausgewertet werden können.

2.2.2 Festkörperstrukturen

Die Molekülstrukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Diborene **122**, **123**, **126** und **127** sind in Abbildung 24 gezeigt. Im Festkörper besitzt $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) C_i -Symmetrie, während $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) C_2 -symmetrisch aufgebaut ist. Der kristallographische Datensatz von **126** ist aufgrund von Verzwilligung in der Gegenwart von mehreren schlecht definierten THF-Molekülen von eher geringer Qualität, weshalb hier große Standardabweichungen aufgefunden werden. Zudem enthält die asymmetrische Einheit von **126** zwei unabhängige Moleküle, welche sich jedoch kaum in den Strukturparametern unterscheiden, weshalb nur eine Molekülstruktur diskutiert wird. Gleiches gilt für die asymmetrische Einheit von **127**, die zusätzlich zwei Moleküle Benzol enthält. Die B–B-Bindungslängen liegen bei allen vier Verbindungen in einem ähnlichen Bereich und sind im Vergleich zum Diboran(4) $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) erwartungsgemäß deutlich verkürzt, was die Gegenwart einer B=B-Doppelbindung belegt (**115**: $1.674(6)$ Å;^[113] **122**: $1.573(6)$ Å; **123**: $1.583(2)$ Å; **126**: $1.55(2)$ Å; **127**: $1.593(2)$ Å). Alle weiteren Bindungslängen liegen ebenfalls in den erwarteten Bereichen und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

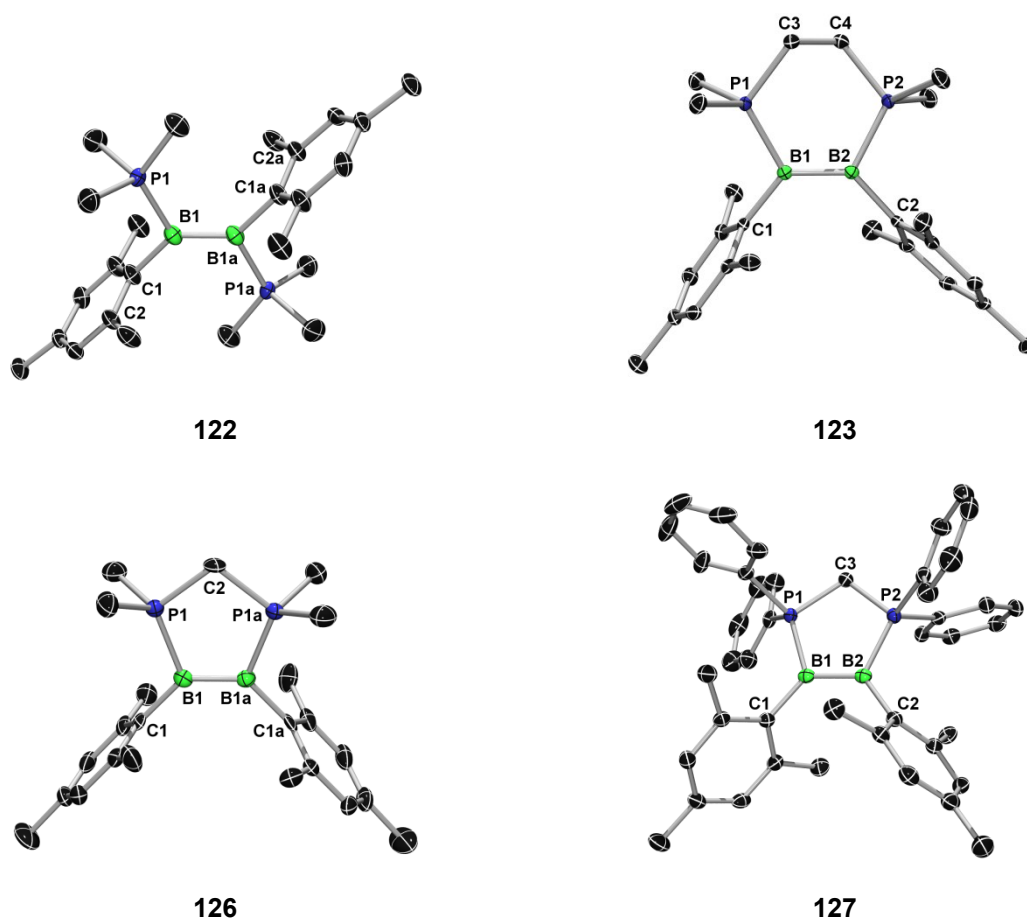


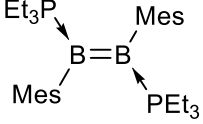
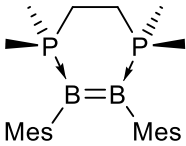
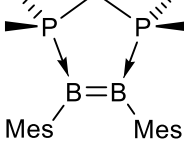
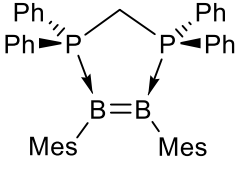
Abbildung 24: Molekülstrukturen von **122** (links oben), **123** (rechts oben), **126** (links unten) und **127** (rechts unten) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **122:** B1–B1a 1.573(6), B1–P1 1.902(3), B1–C1 1.615(4); P1–B1–B1a 116.6(3), C1–B1–B1a 132.1(3), P1–B1–C1 111.3(2). **123:** B1–B2 1.583(2), B1–P1 1.898(2), B1–C1 1.606(2), B2–P2 1.894(2), B2–C2 1.610(2); P1–B1–B2 118.7(1), C1–B1–B2 128.7(1), P1–B1–C1 112.6(1), P2–B2–B1 117.8(1), C2–B2–B1 132.4(1), P2–B2–C2 109.4(1). **126:** B1–B1a 1.55(2), B1–P1 1.881(7), B1–C1 1.610(9); P1–B1–B1a 110.6(2), C1–B1–B1a 133.9(3), P1–B1–C1 115.5(5). **127:** B1–B2 1.593(2), B1–P1 1.891(2), B1–C1 1.595(2), B2–P2 1.899(2), B2–C2 1.592(2); P1–B1–B2 110.4(1), C1–B1–B2 128.9(1), P1–B1–C1 120.6(1), P2–B2–B1 110.4(1), C2–B2–B1 128.7(1), P2–B2–C2 120.8(1).

Die Boratome der Diborene **122**, **123**, **126** und **127** weisen eine planare Umgebung auf (**122:** $\Sigma_B = 360.0^\circ$; **123:** $\Sigma_{B1} = 360.0^\circ$, $\Sigma_{B2} = 359.6^\circ$; **126:** $\Sigma_B = 360.0^\circ$; **127:** $\Sigma_{B1} = \Sigma_{B2} = 359.9^\circ$). Der P1–B1–B2-Winkel kann zur Abschätzung der Ringspannung herangezogen werden und beträgt im ungespannten, *trans*-konfigurierten Diboren **122** 116.6(3)°. Im Sechsring-System **123** nimmt dieser einen ähnlichen Wert von 118.7(1)° an, was den ungespannten Charakter von **123** untermauert. Im Gegensatz dazu zeigen die gespannten Fünfring-Systeme **126** und **127** deutlich kleinere, untereinander identische P1–B1–B2-Winkel (**126:** 110.6(2)°; **127:** 110.4(1)°).

2.2.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Diborene der elektronenreichen B=B-Doppelbindungssysteme **122**, **123**, **126** und **127** werden auch durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht. Die entsprechenden Potentiale ($E_{1/2}$ = Halbstufenpotential; E_{pa} = anodisches Oxidationspotential; E_{pc} = kathodisches Reduktionspotential) sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Cyclovoltammetrische Parameter der Verbindungen **122**, **123**, **126** und **127**.

CV				
E_{pc} [V]	-	-	-	-3.17
$E_{1/2}$ [V]	-1.06	-1.00	-0.79	-0.51
E_{pa} [V]	+0.11	± 0.00	+0.05	+0.33

Alle Diborene zeigen hierbei eine annähernd reversible sowie eine weitere irreversible Oxidationswelle, wobei die jeweiligen Potentiale stark voneinander abweichen. So nimmt das Potential der reversiblen Einelektronenoxidation in der Reihe **122**, **123**, **126** und **127** zu. $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) weist mit $E_{1/2} = -1.06$ V das negativste Potential auf und sollte demnach am einfachsten zu oxidieren sein. $(=B\text{Mes})\cdot\text{dppm}$ (**127**) hingegen besitzt das höchste Potential mit $E_{1/2} = -0.51$ V und sollte somit am schwersten zu oxidieren sein. Demzufolge beeinflussen sowohl die Konfiguration (in geringen Maßen), als auch die Ringgröße und elektronischen Eigenschaften der Lewisbasen die elektrochemischen Eigenschaften der Diborene **122**, **123**, **126** und **127**. Auch für die irreversiblen Oxidationsprozesse kann eine Tendenz beobachtet werden, wobei das *trans*-konfigurierte Diboren **122** mit $E_{pa} = +0.11$ V dieser nicht zu folgen scheint. So liegt das Potential E_{pa} von **122** zwischen dem niedrigsten (**123**: $E_{pa} = \pm 0.00$ V) und dem höchsten Wert (**127**: $E_{pa} = +0.33$ V). Für **127** kann zudem eine irreversible Reduktionswelle bei $E_{pc} = -3.17$ V beobachtet werden, was vermutlich auf die phosphorgebundenen Phenyl-Substituenten zurückzuführen ist. Wie bereits in Kapitel B 2.1.4 gezeigt, reagiert bereits das freie Phosphan unter reduktiven Bedingungen wahrscheinlich unter Spaltung der Bindung zwischen Phenyl-Substituent und Phosphoratom, wie es beispielsweise auch bei der Birch-Reduktion von Phenyl-substituierten Phosphanen beobachtet wird.^[112] Da bislang noch für kein Diboren eine Reduktionswelle detektiert wurde,

ist $(=BMe_3)_2 \cdot dpmpm$ (**127**) von besonderem Interesse, weshalb dessen chemisches Reduktionsverhalten später (Kapitel B 5.1) genauer untersucht wird. Diese Reduktionswelle erklärt auch die Bildung des Nebenproduktes bei der Synthese von **127** mit einem deutlichen Überschuss an KC_8 .

2.2.4 DFT-Rechnungen

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur und insbesondere der Gestalt und energetischen Lage der Grenzorbitale von **122**, **123**, **126** und **127** werden DFT-Rechnungen von Dr. M. A. Celik durchgeführt (PCM-M05-2X/def2-SVP). In Abbildung 25 sind die Grenzorbitale, deren energetische Lage (E) in Elektronenvolt (eV) sowie die daraus resultierenden HOMO-LUMO-Abstände (HOMO = highest occupied molecular orbital; LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) dargestellt.

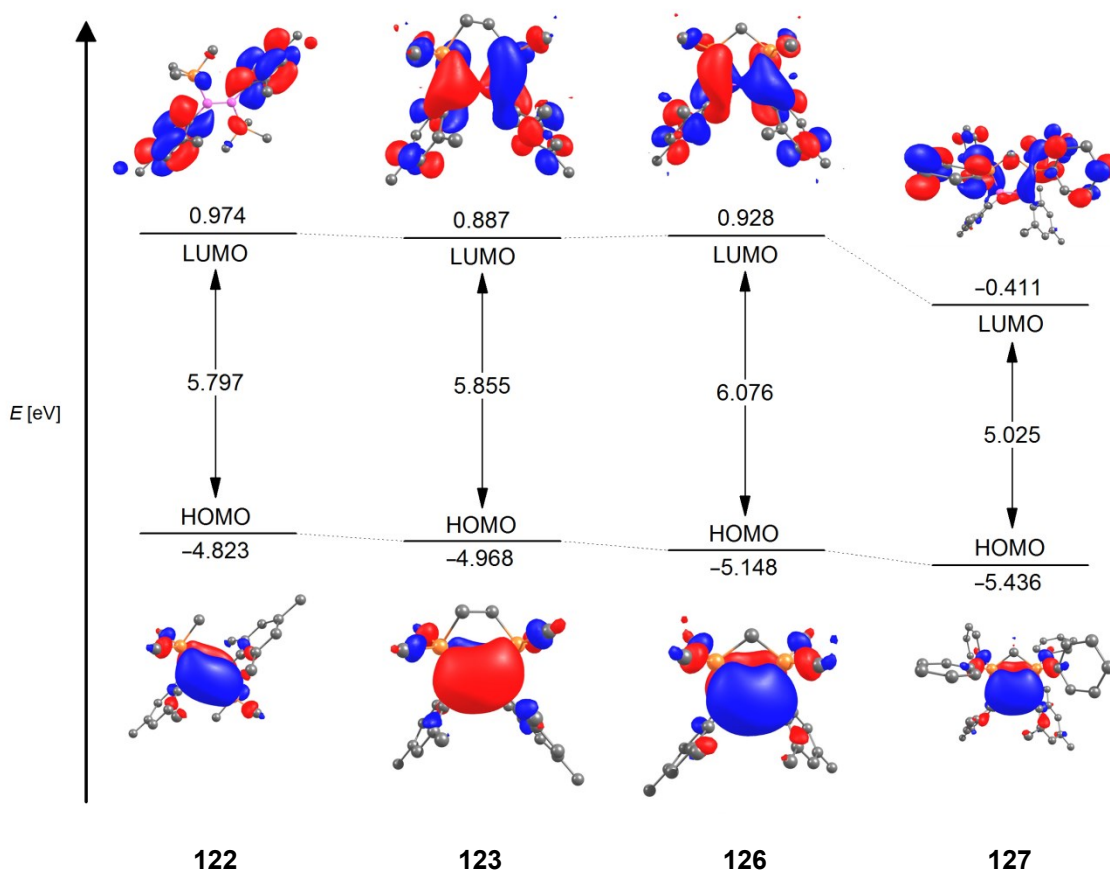


Abbildung 25: Grenzorbitale, energetische Lage sowie HOMO-LUMO-Abstand der Diborene $(=B(Me_3)PMe_3)_2$ (**122**), $(=BMe_3)_2 \cdot dmpe$ (**123**), $(=BMe_3)_2 \cdot dpmpm$ (**126**) und $(=BMe_3)_2 \cdot dpmpm$ (**127**) (PCM-M05-2X/def2-SVP).

Während das HOMO in allen Fällen auf der B–B-Bindung lokalisiert ist und π -Charakter besitzt, ist das LUMO nur im Falle von **123** und **126** an dem π^* -Orbital der B–B-Bindung beteiligt und sonst über die organische Peripherie delokalisiert. Die Energie der HOMOs

nimmt über die Reihe der Diborene von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) nach $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) sukzessive ab. So liegt das HOMO von **122** ($E_{\text{HOMO}} = -4.823$ eV) energetisch um 0.145 eV höher als das entsprechende Grenzorbital von **123** ($E_{\text{HOMO}} = -4.968$ eV). Die Erhöhung der Ringspannung von **123** zu **126** ist mit einer weiteren energetischen Absenkung um 0.180 eV von $E_{\text{HOMO}} = -4.968$ eV (**123**) zu $E_{\text{HOMO}} = -5.148$ eV (**126**) verbunden. Am deutlichsten ist die Stabilisierung des HOMOs bei **127**, welches mit einer Energie von $E_{\text{HOMO}} = -5.436$ eV um 0.288 eV niedriger liegt als das HOMO von **126** bzw. um 0.613 eV niedriger als das HOMO von **122**. Die Unterschiede in der energetischen Lage der LUMOs fallen, mit einer Ausnahme, deutlich geringer aus. Mit $E_{\text{LUMO}} = 0.974$ eV ist das LUMO des PMe_3 -stabilisierten Diborens **122** lediglich um 0.087 eV höher gelegen als das entsprechende Orbital des dmpe -stabilisierten Diborens **123** ($E_{\text{LUMO}} = 0.887$ eV) bzw. um 0.046 eV höher als das LUMO von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) ($E_{\text{LUMO}} = 0.928$ eV). Somit weisen die drei Diborene **122**, **123** und **126** eine vergleichbare energetische Lage ihrer LUMOs auf. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Energie des LUMOs des dppm -stabilisierten Diborens (**127**) ($E_{\text{LUMO}} = -0.411$ eV) deutlich von denen der Diborene **122** (um 1.385 eV), **123** (um 1.298 eV) und **126** (um 1.339 eV). Daraus resultiert der kleinste HOMO-LUMO-Abstand für **127** ($\Delta E = 5.025$ eV), welcher um 1.051 eV kleiner ist als der größte HOMO-LUMO-Abstand von **126** ($\Delta E = 6.076$ eV). Die HOMO-LUMO-Abstände von **122** ($\Delta E = 5.797$ eV) und **123** ($\Delta E = 5.855$ eV) sind hingegen von vergleichbarer Größe. Diese deutlichen Unterschiede in den HOMO-LUMO-Abständen decken sich mit den unterschiedlichen Farben der Diborene, die von gelb (**122**) über hellgelb (**123**) bis annähernd farblos (**126**) reichen und mit rot (**127**) einen deutlichen Sprung zur Absorption niederenergetischen Lichts machen.

2.2.5 UV-Vis-Untersuchungen und TD-DFT-Rechnungen

Eine experimentelle Analyse der photophysikalischen Eigenschaften der Diborene **122**, **123**, **126** und **127** erfolgt durch UV-Vis-Spektroskopie, wobei die Messungen für **122** in DEE und für **123**, **126** und **127** in THF bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Die UV-Vis-Spektren von **122**, **123**, **126** und **127** sind in Abbildung 26 gezeigt. Die zugehörigen photophysikalischen Daten sind in Tabelle 4 angegeben.

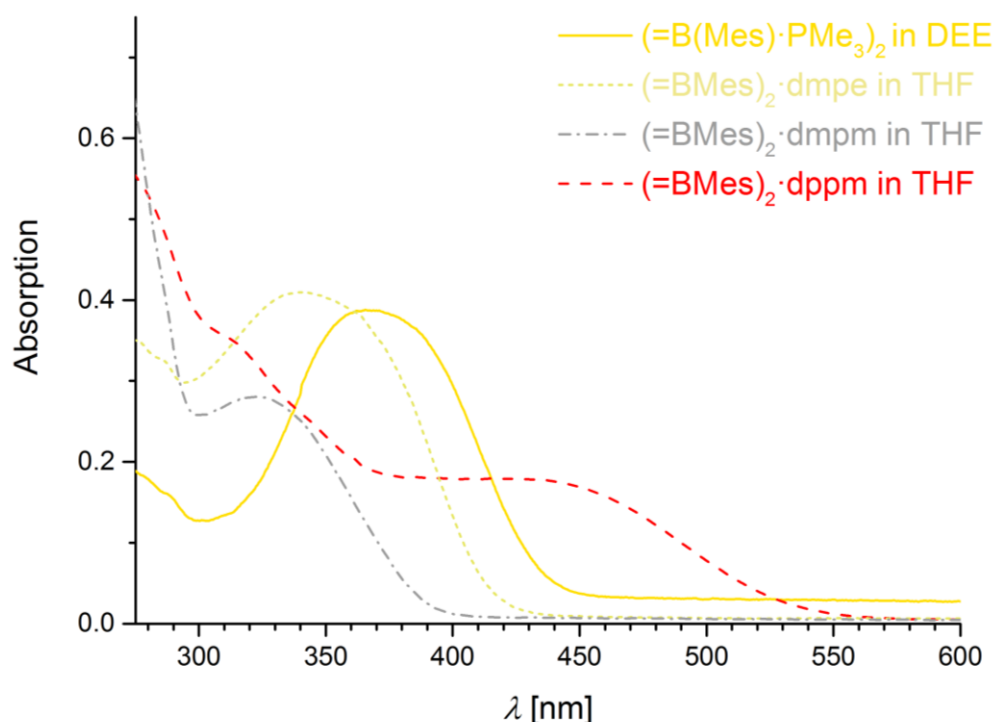
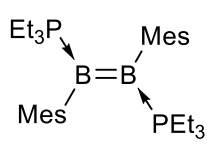
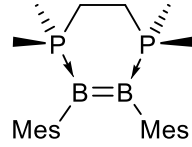
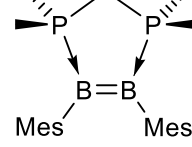
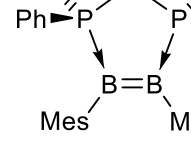


Abbildung 26: UV-Vis-Spektren der Diborene $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) in DEE sowie $(=BMes)_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**), $(=BMes)_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) und $(=BMes)_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) in THF.

Tabelle 4: Übersicht der Daten der UV-Vis-Messungen der Verbindungen **122**, **123**, **126** und **127**.

UV-Vis				
	122	123	126	127
λ_{max} [nm]	365	340	320	430
λ_{sch} [nm]	290	285	-	315

Das annähernd farblose Diboren **126** weist eine maximale Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm auf. Wird der Fünfring um eine CH_2 -Einheit zu dem Sechsringsystem **123** erweitert, verschiebt sich die Hauptabsorptionsbande auf $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm, wobei eine Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 285$ nm aufgelöst werden kann. Die bathochrome Verschiebung des Maximums erklärt die hellgelbe Färbung des dmpe-stabilisierten Diborens **123**. Die gelbe Farbe des *trans*-konfigurierten Diborens **122** zeigt sich in der um 25 nm bathochrom verschobenen Hauptabsorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm. Auch hier kann eine Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 290$ nm detektiert werden. Wie bereits bei der Berechnung der energetischen Lage der Grenzorbitale angedeutet wurde, wird die Hauptabsorptionsbande des dppm-stabilisierten Diborens **127** bei einer deutlich größeren Wellenlänge als sehr breite Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 430$ nm mit einer

Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 315 \text{ nm}$ beobachtet. Um diesen detektierten Banden die zugrundeliegenden Orbitalübergänge zuordnen zu können, werden TD-DFT-Rechnungen (TD-DFT = Zeitabhängige-Dichtefunktionaltheorie) von Dr. M. A. Celik durchgeführt. Das berechnete UV-Vis-Spektrum für $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) ist in Abbildung 27 gezeigt. Die berechneten Übergänge mit der jeweiligen Wellenlänge, Gewichtung und Oszillatorstärke der Absorptionen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

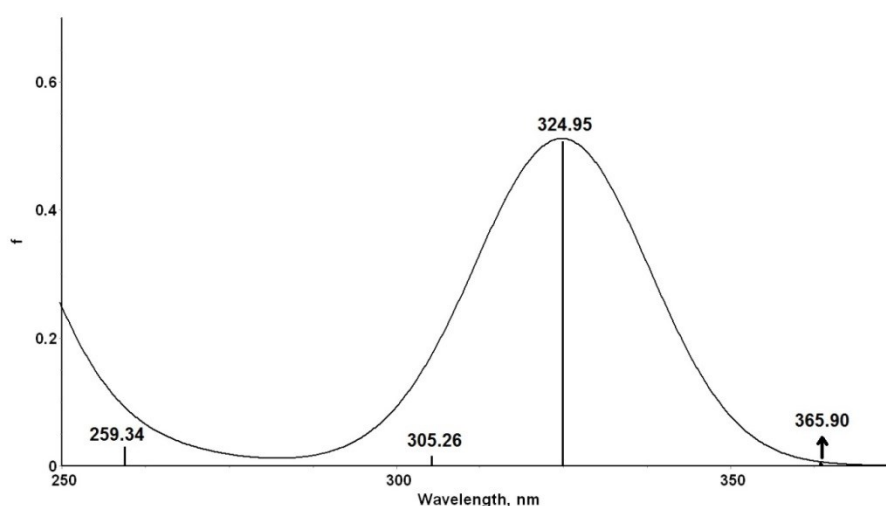
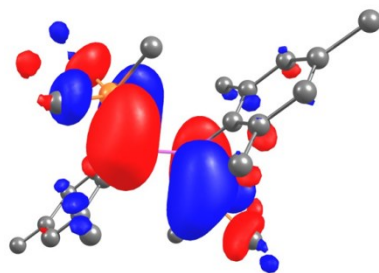


Abbildung 27: Berechnetes UV-Vis-Absorptionsspektrum von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (PCM-M05-2X/def2-SVP).

Tabelle 5: Berechnete Absorptionswellenlängen sowie deren Zuordnung zu den jeweiligen Übergängen mit Gewichtung und Oszillatorstärke von **122** (PCM-M05-2X/def2-SVP).

λ [nm]	Übergang	Gewichtung [%]	f (Oszillatorstärke)
365.90	HOMO→LUMO	97.8	0.0003
324.95	HOMO→LUMO+1	98.0	0.5065
305.26	HOMO→LUMO+3	98.9	0.0152
259.39	HOMO-1→LUMO+5	96.7	0.0304

Eine dem experimentell bestimmtem Absorptionsmaximum von **122** ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) entsprechende elektronische Anregung wird auch durch die Rechnungen gefunden ($\lambda_{\text{ber}} = 365.90 \text{ nm}$). Diese kann dem HOMO→LUMO-Übergang (97.8 %) zugeordnet werden, jedoch mit einer sehr geringen Oszillatorstärke von $f = 0.0003$. Das berechnete Maximum mit einer Oszillatorstärke von $f = 0.5065$ liegt bei $\lambda_{\text{ber}} = 324.95 \text{ nm}$ und wird durch einen HOMO→LUMO+1-Übergang (98.0 %) hervorgerufen. Das Orbitalbild des LUMO+1 ist in Abbildung 28 gezeigt und besteht hauptsächlich aus dem π^* -Orbital der B–B-Bindung.



LUMO+1 (1.157 eV)

Abbildung 28: LUMO+1 von **122** sowie dessen energetische Lage.

Somit ist laut Berechnung die Anregung eines Elektrons aus dem π -Orbital in das π^* -Orbital der B=B-Doppelbindung am wahrscheinlichsten.

Das berechnete UV-Vis-Spektrum von $(=BMe)_2 \cdot dmpe$ (**123**) ist in Abbildung 29 gezeigt und in Tabelle 6 die entsprechenden Parameter der einzelnen Übergänge.

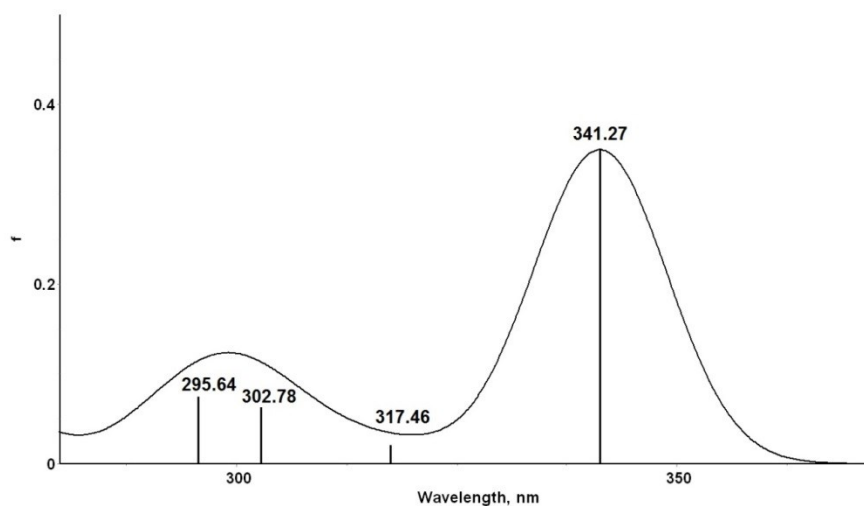
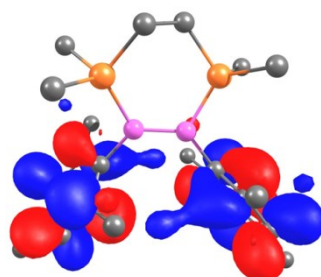


Abbildung 29: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von **123** (PCM-M05-2X/def2-SVP).

Tabelle 6: Berechnete Absorptionswellenlängen von **123** sowie deren Zuordnung zu den jeweiligen Übergängen mit Gewichtung und Oszillatorstärke (PCM-M05-2X/def2-SVP).

λ [nm]	Übergang	Gewichtung [%]	f (Oszillatorstärke)
341.3	HOMO→LUMO	94.4	0.3497
	HOMO→LUMO+1	2.6	
317.46	HOMO→LUMO+2	96.1	0.0210
302.8	HOMO→LUMO	3.3	0.0625
	HOMO→LUMO+1	64.2	
	HOMO→LUMO+4	29.7	
295.64	HOMO→LUMO+1	95.1	0.0002
	HOMO→LUMO+4	2.0	

Für $(=BMe)_2 \cdot dmpe$ (**123**) wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{ber}} = 341.3$ nm und der experimentell bestimmten Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm aufgefunden. Dieser Übergang besteht laut Rechnung zu 94.4 % aus einer Anregung aus dem HOMO in das LUMO und zu 2.6 % aus einer Anregung aus dem HOMO in das LUMO+1. Dieses ist laut Rechnungen hauptsächlich am Mesitylrest lokalisiert und weist π^* -artigen Charakter der aromatischen Substituenten auf (Abbildung 30).



LUMO+1 (1.246 eV)

Abbildung 30: LUMO+1 von **123** sowie dessen energetische Lage.

Somit erfolgt auch bei **123** die elektronische Anregung bei $\lambda_{\text{ber}} = 341.3$ nm vornehmlich vom π -Orbital (HOMO) in das π^* -Orbital (LUMO) der B=B-Doppelbindung.

Abbildung 31 zeigt das berechnete UV-Vis-Spektrum von $(=BMe)_2 \cdot dmpm$ (**126**) und Tabelle 7 die relevanten berechneten Parameter.

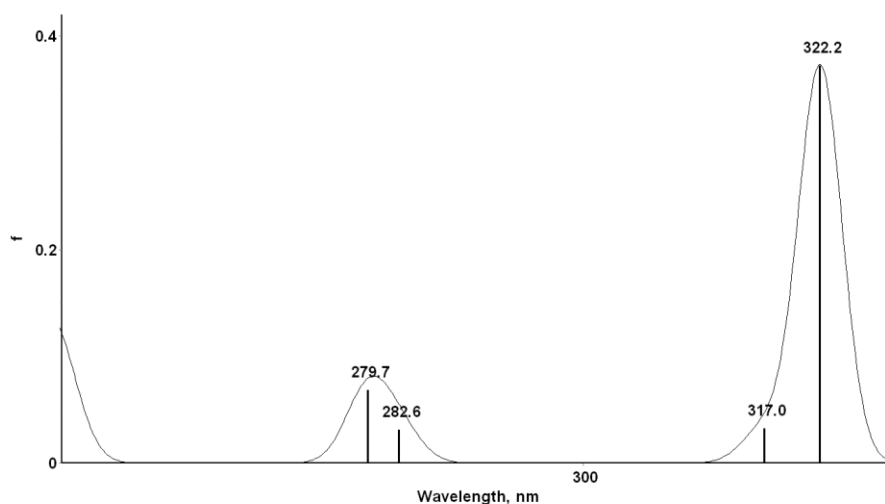
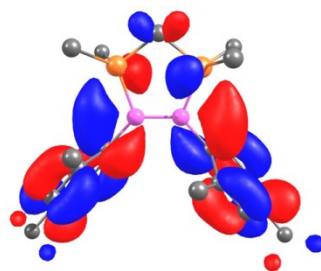


Abbildung 31: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von **126** (PCM-M05-2X/def2-SVP).

Tabelle 7: Berechnete Absorptionswellenlängen von **126** sowie deren Zuordnung zu den jeweiligen Übergängen mit Gewichtung und Oszillatorstärke (PCM-M05-2X/def2-SVP).

λ [nm]	Übergang	Gewichtung [%]	f (Oszillatorstärke)
322.2	HOMO→LUMO	96.3	0.3724
317.0	HOMO→LUMO+1	94.8	0.0324
282.6	HOMO→LUMO+2	65.3	0.0309
	HOMO→LUMO+4	30.0	
279.7	HOMO→LUMO+2	31.2	0.0682
	HOMO→LUMO+4	57.3	
	HOMO→LUMO+8	8.3	

Auch für **126** ist eine gute Simulation des experimentell ermittelten Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\text{max}} = 320$ nm möglich. So liefern die Rechnungen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{ber}} = 322.2$ nm (96.3 %) mit einer Oszillatorstärke von $f = 0.3724$, welches einem Übergang aus dem HOMO in das LUMO und somit aus dem π -Orbital in das π^* -Orbital der B=B-Doppelbindung entspricht. Bei $\lambda_{\text{ber}} = 317.0$ nm befindet sich im berechneten Spektrum der HOMO→LUMO+1-Übergang. Jedoch ist dessen Oszillatorstärke deutlich geringer ($f = 0.0324$) als die der Absorption bei $\lambda_{\text{ber}} = 322.2$ nm ($f = 0.3724$). Das LUMO+1 ist in Abbildung 32 gezeigt und kann erneut überwiegend den π^* -Orbitalen der Mesityl-Substituenten zugeordnet werden.



LUMO+1 (1.145 eV)

Abbildung 32: LUMO+1 von **126** sowie dessen energetische Lage.

Das berechnete UV-Vis-Spektrum von $(=BMe)_2 \cdot dpmm$ (**127**) ist in Abbildung 33 gezeigt und in Tabelle 8 sind den berechneten Wellenlängen die jeweiligen Übergänge zugeordnet.

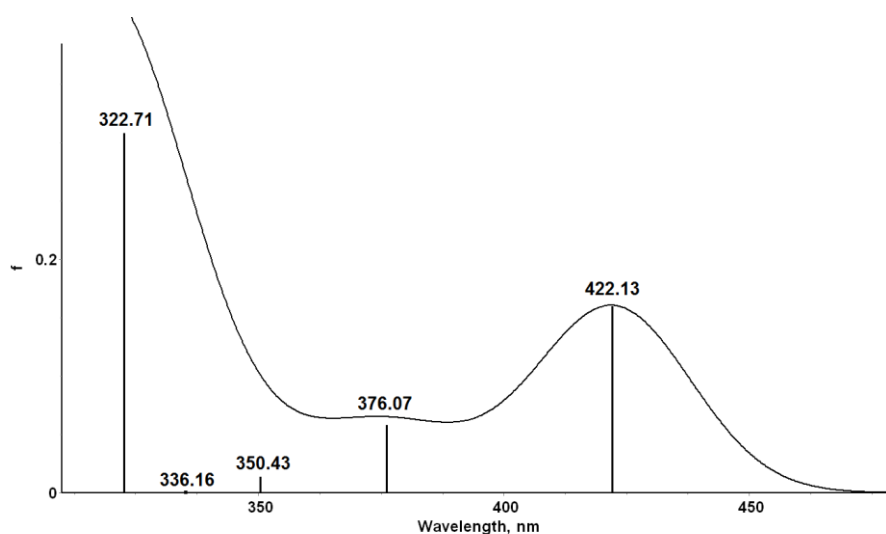


Abbildung 33: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von **127** (PCM-M05-2X/def2-SVP).

Tabelle 8: Daten der berechneten Werte zum UV-Vis-Spektrum des Diborens **126** mit dem Basissatz PCM-M05-2X/def2-SVP.

λ [nm]	Übergang	Gewichtung [%]	f (Oszillatorstärke)
422.1	HOMO→LUMO	95.2	0.1598
376.1	HOMO→LUMO+1	93.5	0.0580
350.4	HOMO→LUMO+2	96.2	0.0137
336.2	HOMO→LUMO+3	95.1	0.0002
	HOMO→LUMO+4	2.0	
322.7	HOMO→LUMO+3	63.6	0.3077
	HOMO→LUMO+6	21.6	
	HOMO→LUMO+8	10.6	

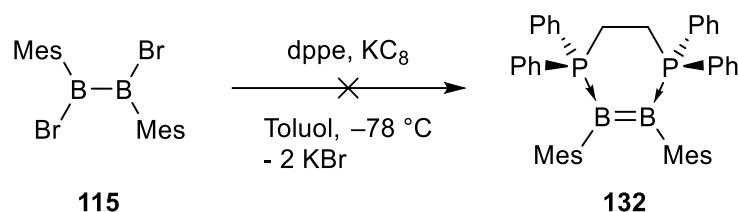
Der berechnete Wert für das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{ber}} = 422.1 \text{ nm}$ ist dem HOMO-LUMO-Übergang (95.2 %; $f = 0.1598$) zuzuordnen und wird bei einer geringfügig kleineren Wellenlänge gefunden als das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$). Dieser Befund ist jedoch vermutlich auf die große Breite der experimentellen Bande zurückzuführen, sodass die berechneten und experimentell bestimmten Werte trotzdem gut übereinstimmen. Im Gegensatz zu den zuvor berechneten HOMO-LUMO-Übergängen von **122**, **123** und **126** erfolgt bei **127** der bevorzugte elektronische Übergang jedoch aus dem B=B- π -Orbital in ein Ligand-zentriertes π^* -Orbital, was letztendlich in der deutlich unterschiedlichen Farbe der Diborene **122**, **123** und **126** im Vergleich zu **127** resultiert.

3 Weitere Versuche zur Synthese und Isolierung neuartiger Diborensysteme

Nach der erfolgreichen Synthese der Diborene mit PMe_3 (**122**), dmpe (**123**), dmpm (**126**) und dppm (**127**) als stabilisierende Lewisbase wird auch versucht, diesen Ansatz auf die Synthese weiterer Diborene mit den phosphorbasierten Liganden dppe, dppbe (1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol, **128**), dmpbe (1,2-Bis(dimethylphosphino)benzol, **129**), $(-\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2)_2$ (**130**) und $\text{HP}(o\text{-Tol})_2$ (Tol = Toly, **131**) zu übertragen.

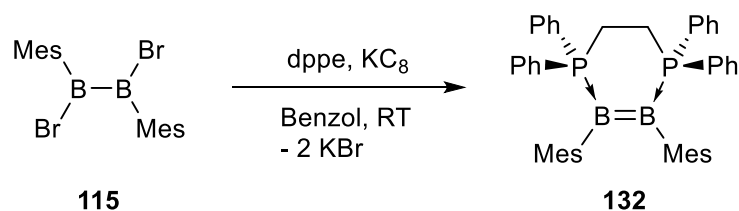
3.1 $(=\text{BMes})_2\text{-dppe}$ (**132**)

Der chelatisierende Ligand dppe weist wegen seiner phosphorgebundenen Phenyl-Substituenten ähnliche elektronische Eigenschaften wie dppm auf, wobei jedoch die verbrückende Einheit um eine CH_2 -Einheit verlängert ist, wodurch bei der Bildung eines Diborens ein ungespanntes Sechsringsystem erhalten wird. Die Umsetzung von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) mit dppe liefert laut VT-NMR-Studien in der Kälte sowohl das einfache, als auch das zweifach-basenstabilisierte Diboran (Kapitel B 1). Deshalb wird eine Mischung aus **115** und dppe in Toluol bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Suspension von KC_8 in Toluol versetzt und nach zehn Minuten Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Auch nach sechzehn Stunden kann jedoch keine charakteristische Farbänderung beobachtet werden, welche die Bildung eines Diborens andeuten würde (Schema 31). Eine Reaktionskontrolle durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt ein scharfes Signal für freies dppe bei $\delta = -13.6 \text{ ppm}$, ein scharfes Signal bei $\delta = -41.4 \text{ ppm}$ sowie eine breite Resonanz bei $\delta = -12.6 \text{ ppm}$. Hierbei können die beiden letztgenannten Signale nicht eindeutig zugeordnet werden.



Schema 31: Umsetzung von **115** und dppe mit KC_8 bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol.

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von **115** und dppe mit KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur umgehend zu einer Rotfärbung, was auf eine Reduktion von **115** zum Diboren schließen lässt (Schema 32).



Schema 32: Synthese des Diborens $(=\text{BMes})_2\text{-dppe}$ (**132**) durch Reduktion von **115** mit KC_8 in Anwesenheit von dppe in Benzol bei Raumtemperatur.

Durch Kristallisation aus einer Benzol/Hexan-Mischung werden rote, kristalline Nadeln erhalten, welche sich aufgrund der geringen Größe in zwei Raumrichtungen jedoch nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Eine Elementaranalyse (EA) des kristallinen Materials weicht deutlich von den erwarteten Werten für das Diboren **132** ab. Die Ursache hierfür kann durch NMR-Studien aufgeklärt werden. Demzufolge sind die isolierten Kristalle stark mit freiem dppe verunreinigt, welches weder durch Sublimationsversuche, Umkristallisation aus einer THF/Pentan-Mischung bzw. aus siedendem Benzol, noch durch Extraktion mit Hexan abgetrennt werden kann. **132** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 21.4 \text{ ppm}$ und liegt somit zwischen den ^{11}B -NMR-Signalen der dmppe- (**123**: $\delta = 18.1 \text{ ppm}$) und dmpm-stabilisierten Diborene (**126**: $\delta = 24.4 \text{ ppm}$). Das ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = -7.9 \text{ ppm}$) ist aufgrund der Kopplung zum Boratom relativ breit und vergleichbar zu $(=\text{BMes})_2\text{-dmpm}$ (**126**: $\delta = -8.1 \text{ ppm}$). Das UV-Vis-Spektrum von **132** in THF ist in Abbildung 34 gezeigt. Wie bereits in Kapitel B 2.2.5 gezeigt, führt die Erweiterung des Ringsystems um eine CH_2 -Einheit zu einer Verschiebung der Hauptabsorptionsbande zu höheren Wellenlängen (**126**: $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$; **123**: $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$). Dieser Trend wird auch bei den Diborenen mit Phenyl-substituierten Lewisbasen beobachtet (**127**: $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$; **132**: $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$). Im UV-Vis-Spektrum von **132** wird eine Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 304 \text{ nm}$ detektiert.

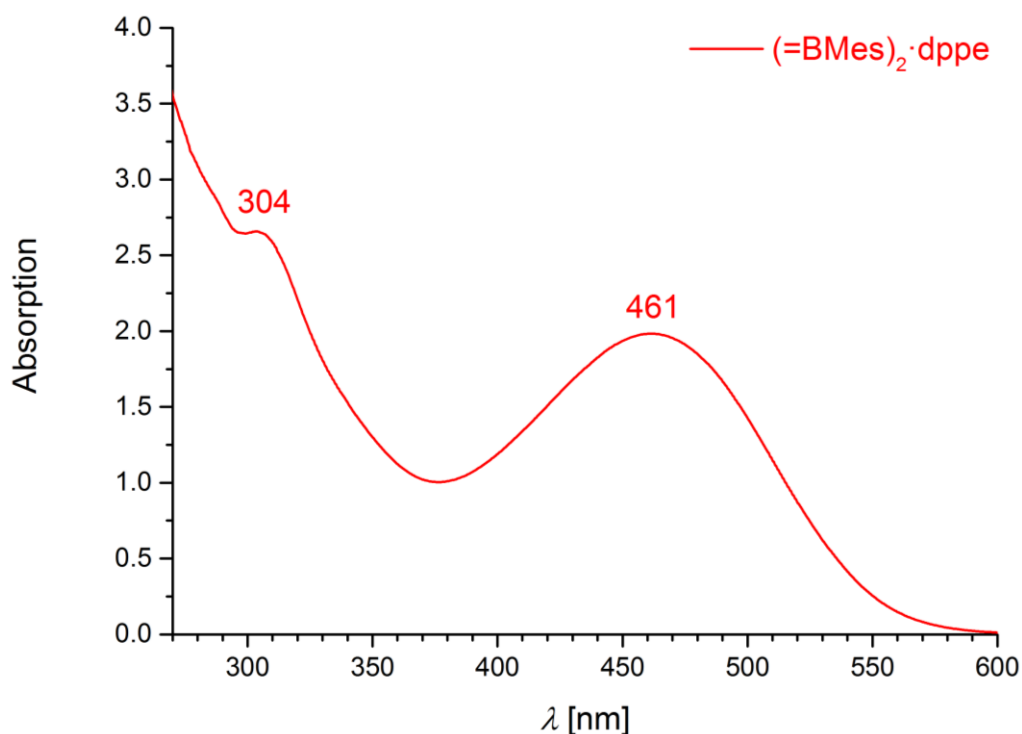
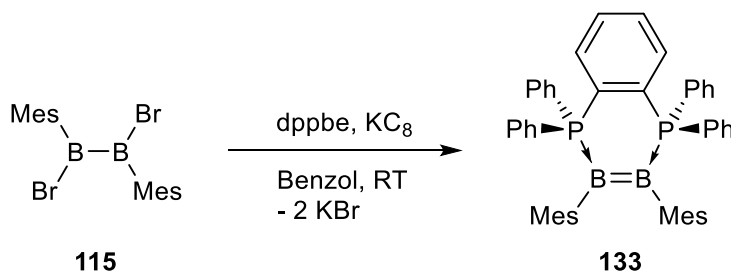


Abbildung 34: UV-Vis-Spektrum von $(=BMes)_2 \cdot dppbe$ (**132**) in THF.

3.2 $(=BMes)_2 \cdot dppbe$ (**133**)

Das chelatisierende Bisphosphan dppbe weist nahezu identische Löslichkeitseigenschaften auf wie das entsprechende Diboren **132**, weshalb dessen Abtrennung durch Kristallisation nicht möglich war. Deshalb wird im Folgenden das Phosphan 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (dppbe, **128**) als Lewisbase für die Diborensynthese gewählt, wodurch die Aufarbeitung erleichtert werden könnte. Zudem besitzt dppbe aufgrund des Phenylspacers eine starre *cis*-Konfiguration, welche die intramolekulare Stabilisierung des resultierenden Diborens begünstigen sollte. Das Diboran(4) **115** wird in Anwesenheit von dppbe mit KC_8 in Benzol bei Raumtemperatur zu dem Diboren **133** reduziert (Schema 33).



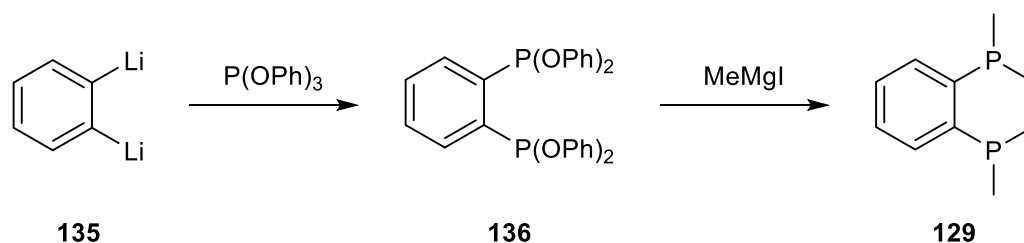
Schema 33: Synthese des Diborens $(=BMes)_2 \cdot dppbe$ (**133**) durch Reduktion von **115** mit KC_8 in Anwesenheit von dppbe.

Durch langsames Abdampfen der gefilterten Reaktionslösung bei Raumtemperatur wird ein rotbrauner Feststoff erhalten, der jedoch amorph und von freiem dppbe verunreinigt ist. Alle

Versuche, das Diboren **133** durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzol- bzw. THF-Lösung oder THF/Benzol-Mischung analysenrein zu isolieren, schlagen jedoch fehl. Das ^{11}B -NMR-Signal von **133** weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 22.2$ ppm auf und wird als breiter Peak detektiert. Dieser ist vergleichbar zu dem des dppe-stabilisierten Diborens **132** ($\delta = 21.4$ ppm). Somit ist der Einfluss des Phenylspacers auf die elektronische Struktur des Diboren-Systems eher gering. Dementsprechend ähneln sich auch die ^{31}P -NMR-Verschiebungen stark (**132**: $\delta = -7.9$ ppm; **133**: $\delta = -7.6$ ppm).

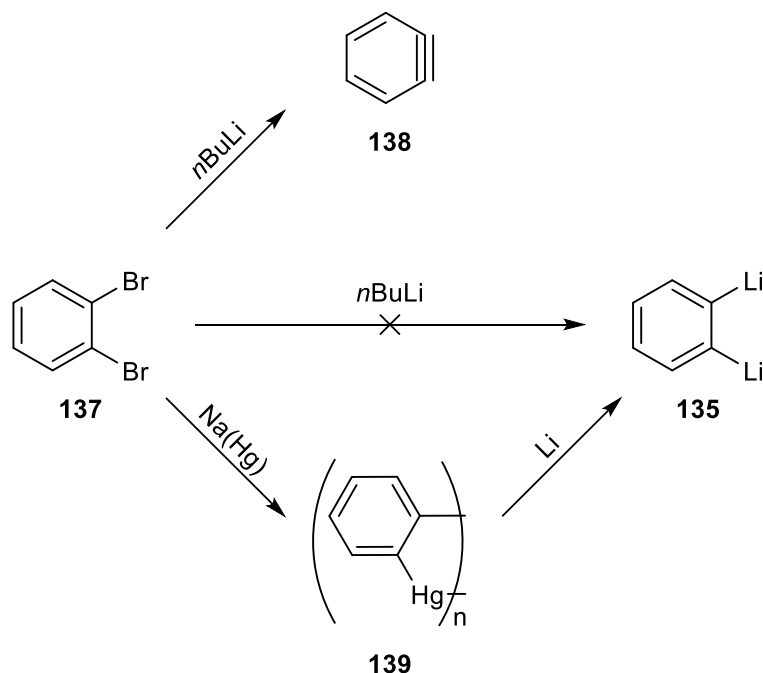
3.3 (=BMes) $_2$ ·dmpbe (**134**)

Nachdem die Abtrennung der Phenyl-substituierten Phosphane dppe und dppbe von den entsprechenden Diborenen **132** und **133** erfolglos war, soll **115** in Gegenwart von 1,2-Bis(dimethylphosphino)benzol (dmpbe, **129**) reduziert werden. Während alle bisher eingesetzten Bisphosphane literaturbekannt sind und somit meist kommerziell erhältlich sind, ist bislang kein Syntheseprotokoll für dmpbe beschrieben. Deshalb wird der in Schema 34 dargestellte Ansatz zur Synthese von dmpbe entwickelt.



Schema 34: Mögliche Synthese von dmpbe (**129**).

Hierbei soll dmpbe (**129**) in Anlehnung an die Synthese von PMe_3 ^[114] durch Umsetzung des Bisphosphits **136** mit MeMgI umgesetzt werden, wobei **136** durch die Reaktion von 1,2-Dilithiobenzol (**135**) mit Triphenylphosphit dargestellt werden soll. Die Synthese von **135** ist jedoch nicht trivial, da die Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol (**137**) mit $n\text{BuLi}$ nicht 1,2-Dilithiobenzol (**135**), sondern das Arin **138** liefert (Schema 35).^[115] Die einzige bekannte Syntheseroute für **135** verläuft über das Quecksilberderivat **139**, welches durch Reaktion von **137** mit Natriumamalgam generiert wird. Die Ausbeuten hierfür schwanken jedoch zwischen 1.45 %^[116] und 52 %.^[117] Die anschließende Umsetzung mit elementarem Lithium führt letztendlich zur Bildung von 1,2-Dilithiobenzol (Schema 35).^[117, 118]

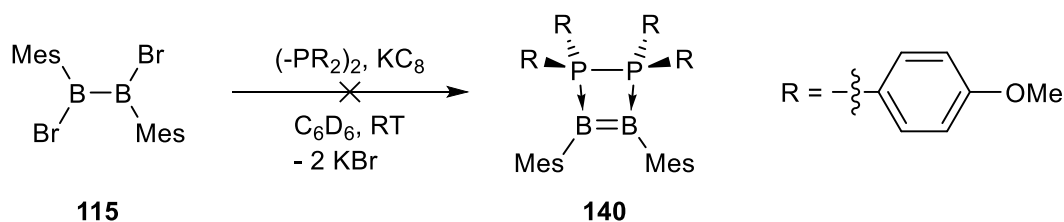


Schema 35: Reaktivität von **137** gegenüber $n\text{BuLi}$ bzw. Na(Hg) und Synthese von **135**.

Im Rahmen dieser Arbeit wird *ortho*-Phenylquecksilber (**139**) in Anlehnung an zwei Literaturvorschriften^[117, 118] mit einer Ausbeute von 0.5 % dargestellt. Die anschließende Umsetzung von **139** mit Lithium in THF liefert nach zehn Tagen bei Raumtemperatur 1,2-Dilithiobenzol (**135**), welches *in situ* mit Triphenylphosphit umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft jedoch nicht selektiv, weshalb eine Vielzahl von Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden kann. Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten werden keine weiteren Versuche zur Synthese von dmpbe unternommen.

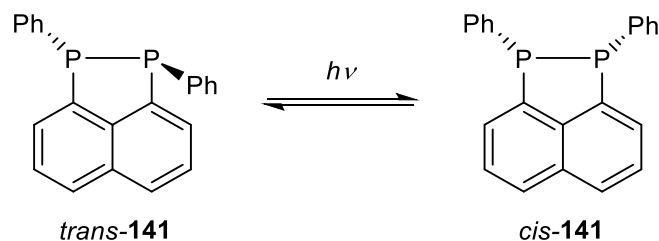
3.4 $(=\text{BMe}_s)_2 \cdot (-\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2)_2$ (**140**)

Neben Sechs- und Fünfringsystemen wird im Folgenden versucht, durch Verwendung von Tetrakis-(*para*-methoxyphenyl)diphosphan (**130**, $(-\text{PR}_2)_2$, $\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) gespannte B=B-Vierringsysteme aufzubauen. Hierzu wird $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) in Gegenwart von **130** in deuteriertem Benzol bei Raumtemperatur mit KC_8 versetzt (Schema 36).



Schema 36: Reduktion von **115** mit KC_8 in Anwesenheit von **130**.

Auch nach einer Woche ist jedoch in den ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren keinerlei Umsatz zu beobachten. Da die freien Elektronenpaare im Diphosphan **130** jedoch *trans* zueinander angeordnet sind,^[119] ist eine Koordination zu zwei Borzentren intermolekular begünstigt. Für eine intramolekulare Reaktion wäre eine *cis*-Anordnung notwendig, weshalb die Reaktionsmischung für sieben Stunden bestrahlt wird. Eine vergleichbare photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung konnte bereits bei dem verwandten Diphosphan **141** beobachtet werden (Schema 37).^[120]

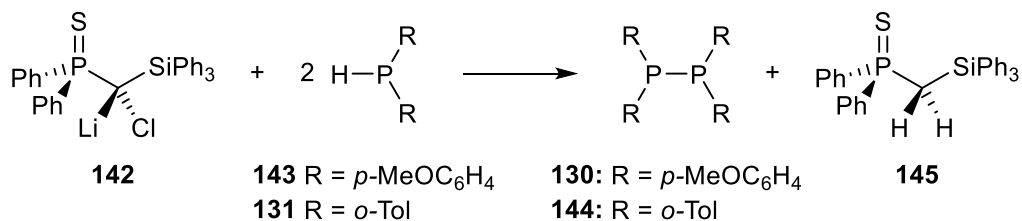


Schema 37: Photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung von **141**.

Jedoch bleibt die Bestrahlung in diesem Fall erfolglos. Während im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm kein Signal mehr beobachtet werden kann, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum neben deutlichen Mengen an Diphosphan **130** zahlreiche weitere Signale.

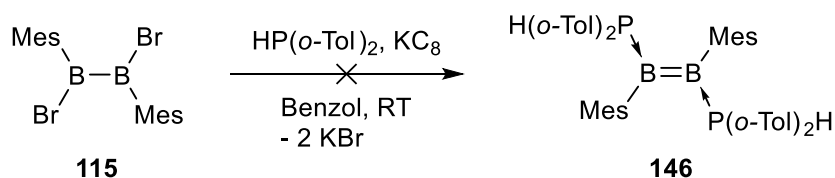
3.5 (=B(Mes)·P(H)(*o*-Tol)₂)₂·(146)

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung eines gespannten B=B-Vierlingsystems besteht in der reduktiven Phosphan-Kupplung eines zweifach Phosphan-stabilisierten Diborens. Ein derartiger Prozess ist beispielsweise auch Teil der Synthese des Diphosphans **130** ((-PR₂)₂, R = *p*-MeOC₆H₄), welches durch Umsetzung des Monophosphans HP(*p*-MeOC₆H₄)₂ (**143**) mit dem Carbenoid **142** dargestellt wird (Schema 38).^[119]



Schema 38: Synthese der Diphosphane **130** bzw. **144** durch Reaktion des Carbenoids **142** mit den entsprechenden Monophosphanen **143** bzw. **131**.

Demzufolge wird **115** zunächst in Anwesenheit von HP(*o*-Tol)₂ (**131**) mit KC₈ reduziert, um das Diboren **146** zu generieren (Schema 39), welches nachfolgend mit dem Carbenoid **142** unter Phosphan-Kupplung zum Vierringsystem umgesetzt werden soll.



Schema 39: Umsetzung des Diborans **115** mit $\text{HP}(o\text{-Tol})_2$ und KC_8 .

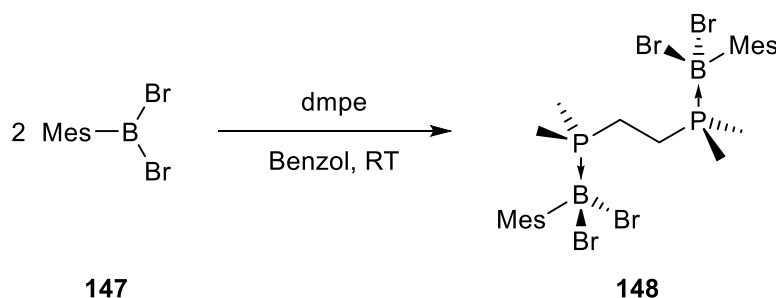
Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt jedoch unzählige Signale, von welchen keines dem Diborene **146** zugeordnet werden kann. Somit wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

4 Versuche zur reduktiven Kupplung von Monoboranen

Die reduktive Kupplung von basenstabilisierten Monoboranen zu Diborensystemen, die für NHC-stabilisierte Monoborane etabliert ist,^[54-57] wurde bislang für Phosphan-stabilisierte Monoborane noch nicht beobachtet.^[61] Bei allen hierzu bekannten Versuchen kamen unseres Wissens nach jedoch nur Monophospane zum Einsatz, weshalb im Folgenden der Einfluss von Bisphosphanen auf die reduktive Kupplung von Monoboranen untersucht werden soll.

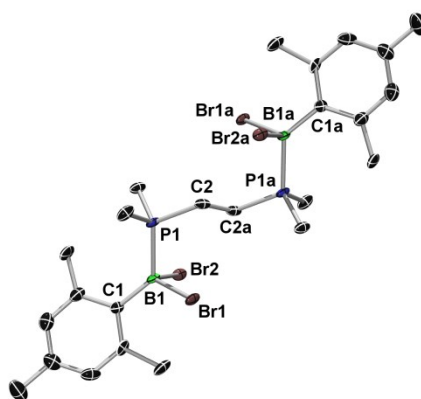
4.1 Adduktbildung von MesBBr_2 mit dmpe

Wie bereits bei der Umsetzung von dppm mit $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ führt auch die Umsetzung von MesBBr_2 (**147**) mit dppm zu keiner Adduktbildung, weshalb der stärkere σ -Donor und sterisch weniger anspruchsvolle Ligand dmpe mit MesBBr_2 (**147**) zur Reaktion gebracht wird. Im Gegensatz zum Reaktionsverlauf mit **115** ist diese Umsetzung nicht mit der Bildung eines farblosen Feststoffes verbunden, sondern das gebildete Addukt bleibt nahezu vollständig in Benzol gelöst. Bei Verwendung von 2.1 Äquivalenten MesBBr_2 wird hierbei das Bisaddukt **148** gebildet (Schema 40).



Schema 40: Synthese des Bisadduktes **148** durch Umsetzung von MesBBr_2 mit dmpe .

Das farblose Addukt **148** wird nach Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 64 % isoliert und im ^{11}B -NMR-Spektrum als breites Signal bei $\delta = -4.9$ ppm detektiert. Im Vergleich zu $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**114**, $\delta = 1.0$ ppm (d, $^1J_{\text{B-P}} = 116.3$ Hz)) ist **148** somit zu höherem Feld verschoben, was hauptsächlich auf die unterschiedlichen Halogenatome zurückzuführen ist. Aufgrund des hier vorliegenden AA'X-Spinsystems wird für **148** nur ein breites Singulett detektiert, während **114** in Form eines Dubletts aufgefunden wird. Dementsprechend zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von **148** auch nur ein breites Singulett bei $\delta = -9.3$ ppm für **148**, während für **114** ein breites Quartett bei $\delta = -13.5$ ppm mit einer P–B-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-B}} = 107.9$ Hz beobachtet wird. Das ^1H -NMR-Spektrum des Bisadduktes zeigt virtuelle, dublettartige Signale für die Protonen der verbrückenden Ethaneinheit ($\delta = 2.20$ ppm) sowie für die Protonen der phosphorgebundenen Methylgruppen ($\delta = 2.15$ ppm), welche jedoch hinsichtlich der Summe an Kopplungskonstanten nicht ausgewertet werden können. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **148** werden für die Kohlenstoffatome der Ethanbrücke ($\delta = 19.94$ ppm) und der phosphorgebundenen Methylgruppen ($\delta = 8.19$ ppm) virtuelle, dublettartige Signale detektiert. Die Molekülstruktur von **148** im Festkörper ist in Abbildung 35 gezeigt.



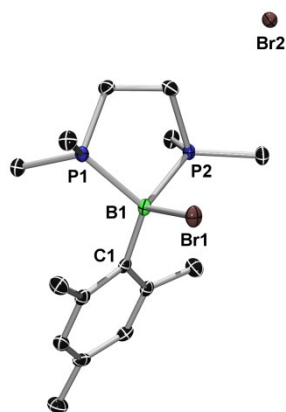
148

Abbildung 35: Molekülstruktur von **148** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–P1 1.984(8), B1–C1 1.60(1), B1–Br1 2.063(9), B1–Br2 2.096(8); P1–B1–C1 127.5(6), P1–B1–Br1 102.2(4), P1–B1–Br2 96.1(4), C1–B1–Br1 109.6(5), C1–B1–Br2 108.9(5).

Die Molekülstruktur von **148** weist C_i -Symmetrie auf, wobei das Inversionszentrum in der Mitte der C2–C2a Bindung lokalisiert ist. Im Vergleich zu $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**114**: 1.960(3) Å) ist die B1–P1-Bindung von **148** (1.984(8) Å) deutlich länger, während die B1–C1-Bindung kürzer ist (**114**: 1.623(4) Å; **148**: 1.60(1) Å). Da die elektronischen Eigenschaften von dmpe und PMe_3 nahezu identisch sind, sind die unterschiedlichen

Strukturparameter vermutlich auf das Substitutionsmuster der Boratome zurückzuführen. Das Boratom in **148** ist verzerrt-tetraedrisch umgeben, wobei der P1–B1–Br2-Winkel ($96.1(4)^\circ$) deutlich kleiner ist als der P1–B1–Br1-Winkel ($102.2(4)^\circ$). Dieser Befund ist mit dem sterischen Anspruch der Mesityleinheit verbunden, da die Winkel in **114** identisch sind (P1–B1–C11: $105.1(2)^\circ$; P1–B1–C12 $105.5(2)^\circ$).

Während das ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung von dmpe mit 1.8 Äquivalenten MesBBr₂ ausschließlich ein Signal für **148** zeigt, können im ^{31}P -NMR-Spektrum neben **148** und freiem dmpe noch ein breites Singulett ($\delta = 7.8$ ppm) sowie ein Dublett ($\delta = -47.5$ ppm ($J_{\text{P-H}} = 24.8$ Hz)) beobachtet werden, welche nicht weiter zugeordnet werden können. Über Nacht kristallisiert aus der Reaktionsmischung ein farbloses Produkt aus, welches mittels NMR-Spektroskopie als reines Bisaddukt **148** identifiziert werden kann. Aus der überstehenden Lösung kann ein weiterer farbloser Feststoff durch Kristallisation isoliert werden, der mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wird (Abbildung 36).



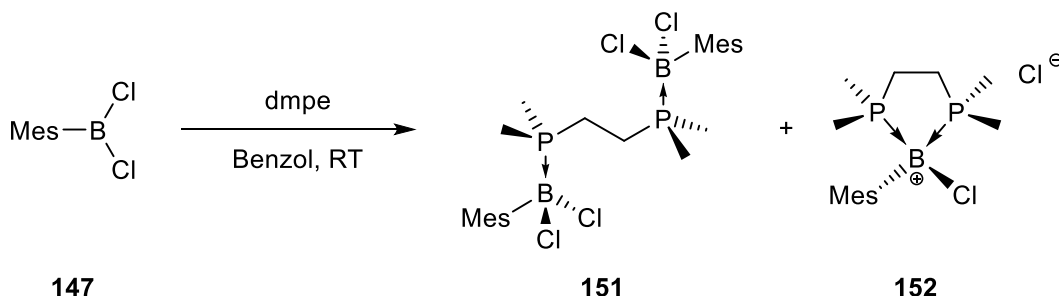
149

Abbildung 36: Molekülstruktur von **149** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein co-kristallisiertes Molekül Benzol nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–P1 2.022(2), B1–P2 2.009(2), B1–C1 1.613(3), B1–Br1 2.062(2); P1–B1–C1 115.0(1), P1–B1–P2 95.80(9), P1–B1–Br1 105.01(9), C1–B1–Br1 111.9(1), C1–B1–P2 126.2(1).

Der Röntgenstrukturanalyse zufolge handelt es sich hierbei um das Boreniumkation **149**, welches durch die Koordination beider Phosphorzentren von dmpe stabilisiert wird, wobei das abgespaltene Bromid das Gegenion bildet. Während die B1–P-Abstände von **149** (B1–P1: 2.022(2) Å; B1–P2: 2.009(2) Å) im Vergleich zum Bisaddukt **148** (B1–P1: 1.984(8) Å) deutlich verlängert sind, sind die B1–C1- (**148**: 1.60(1) Å; **149**: 1.613(3) Å) und B1–Br1-Bindungslängen (**148**: 2.063(9) Å; **149**: 2.062(2) Å) nahezu identisch. Ebenso wie in **148** ist das Boratom von **149** stark verzerrt-tetraedrisch umgeben, wobei sich die entsprechenden Bindungswinkel von **149** deutlich unterscheiden ($95.80(9)^\circ$ – $126.2(1)^\circ$). Eine gezielte Synthese

von **149** durch Umsetzung von MesBBr_2 mit einem Äquivalent dmpe gelingt nicht. In diesem Fall sind im ^{31}P -NMR-Spektrum ausschließlich das Signal des Bisadduktes **148** ($\delta = -9.1$ ppm) und im ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Signal für **148** ($\delta = -4.0$ ppm) freies MesBBr_2 zu beobachten.

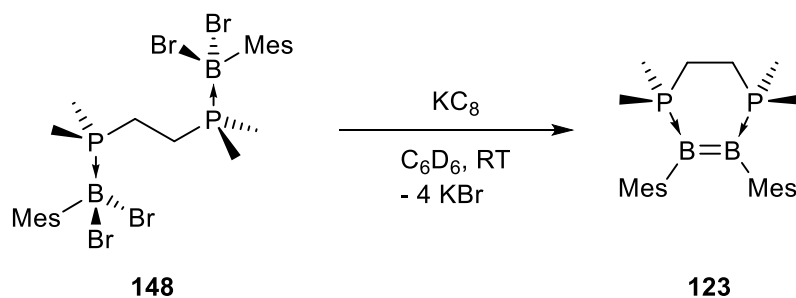
Um die Bildung eines Boreniumkations zu vermeiden, wird MesBCl_2 (**150**) mit dmpe im Verhältnis 1:2 umgesetzt, wobei die stärkere Bor-Halogen-Bindung eine Halogenid-dissoziation verhindern sollte. Während im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ausschließlich das Bisaddukt **151** ($\delta = -8.2$ ppm) beobachtet wird, zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum neben **151** ($\delta = 3.8$ ppm) auch freies Boran ($\delta = 61.9$ ppm) an. Dieser Befund deutet daraufhin, dass neben der 1:2-Umsetzung unter Bildung des Bisadduktes **151** auch eine 1:1-Umsetzung unter Generierung des Boreniumkations **152** abläuft.



Schema 41: Umsetzung von MesBCl_2 mit dmpe zu einer Mischung von **151** und **152**.

4.2 Reduktionsversuche

Die Reduktion des Bisadduktes **148** mit KC_8 in deuteriertem Benzol führt innerhalb von fünf Tagen zur Bildung des Diborens $(=\text{BMe})_2 \cdot \text{dmpe}$ (**123**). Während im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch nur das Signal von **123** ($\delta = -21.3$ ppm) detektiert wird, zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Signal von **123** ($\delta = 19.1$ ppm) auch ein Triplett bei $\delta = -39.5$ ppm ($^1J_{\text{B-H}} = 178.8$ Hz) mit geringer Intensität. Demzufolge ist eine reduktive Kupplung des Monoborans MesBBr_2 unter Verwendung von dmpe als Lewisbase möglich (Schema 42).



Schema 42: Intramolekulare reduktive Kupplung des Bisadduktes **148** zum Diboren **123**.

Die Reaktion ist jedoch auch mit der Bildung eines Nebenproduktes verbunden. Die Isolierung von **123** gelingt nach dieser Strategie jedoch nicht, da nach Filtration der Reaktionsmischung kein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum mehr detektiert werden kann. Deshalb soll die Synthese von **123** im Folgenden durch Variation der Reaktionsbedingungen optimiert werden.

4.2.1 Variation des Lösungsmittels

Zunächst wird die Polarität des Lösungsmittels variiert und Benzol gegen das polarere Fluorbenzol ausgetauscht. Obwohl das Bisaddukt **148** nahezu unlöslich in Fluorbenzol ist, wird bei der Umsetzung mit KC_8 über mehrere Tage die Bildung des Diborens **123** beobachtet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ist hierbei ausschließlich das Signal von **123** zu erkennen, wohingegen das ^{31}P -NMR-Spektrum neben **123** und freiem dmpe noch ein weiteres scharfes Singulett bei $\delta = -50.2$ ppm zeigt, welches nicht weiter zugeordnet werden kann. Ebenfalls war es bei diesem Ansatz nicht möglich, **123** zu isolieren. Viele andere polare Lösungsmittel können für die Reduktion von **148** nicht verwendet werden, da diese eine Reaktion mit dem Bisaddukt **148** eingehen. Ein Grund hierfür ist die relative schwache Bor-Phosphor-Bindung. So verdrängen sauerstoffhaltige Lösungsmittel wie DME, MTBE (2-Methoxy-2-methylpropan), THF und Dioxan den Phosphanliganden unter Ausbildung von Bor-Sauerstoff-Bindungen, welche durch die charakteristische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum identifiziert werden können: DME ($\delta = 31.7$ ppm), MTBE ($\delta = 41.3$ ppm), THF ($\delta = 31.2$ ppm). Während bei diesen Lösungsmitteln die Zersetzung sehr rasch verläuft und infolgedessen im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Signal mehr für das Bisaddukt **148** detektiert werden kann, ist der Zersetzungsprozess in Dioxan hingegen deutlich langsamer. Hier wird im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal des Zersetzungsproduktes ($\delta = 30.0$ ppm) mit einer sehr geringen Intensität im Vergleich zur Intensität des Signals von **148** detektiert. Aus diesem Grund wird Dioxan als potentiell Lösungsmittel für die Verwendung von anderen Reduktionsmitteln eingesetzt.

4.2.2 Variation des Reduktionsmittels

Als Nächstes wird versucht, die Selektivität der Reduktion von **148** durch Variation des Reduktionsmittels zu steigern. Hierzu werden die deutlich milderen Reduktionsmittel $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ph}\}_3]$, $[-\text{Mg}(\text{Nacnac})]_2$ ($\text{Nacnac}^- = N,N'$ -bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-diketimin ($[(\text{N}(\text{Dipp})\text{CMe})_2\text{CH}]^-$)) und Magnesiumanthracen verwendet. Bei dem tiefgrünen Ti(III)-Komplex handelt es sich um ein Einelektronen-Reduktionsmittel, weshalb dieser im

Verhältnis 4:1 mit dem Bisaddukt **148** in deuteriertem Benzol umgesetzt wird. Hierbei ist eine Farbänderung von grün zu gelbbraun und nach einigen Stunden zu rot zu beobachten, was auf die Bildung des oxidierten Ti(IV)-Komplexes $[\text{CITi}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ph}\}_3]$ schließen lässt. Sowohl das ^{11}B -NMR- (zwischen $\delta = 205$ und -85 ppm) als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum (zwischen $\delta = 200$ und -200 ppm) zeigen jedoch keinerlei Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum sind hingegen Signale für den Ti(IV)-Komplex, für das Diboren **123** (in sehr geringen Mengen) und für viele weitere Spezies zu erkennen.

Das Zweielektronen-Reduktionsmittel $[-\text{Mg}(\text{Nacnac})_2]$ wird im Verhältnis 2:1 mit dem Bisaddukt **148** in Benzol umgesetzt. Nach einer Stunde werden zur Reaktionskontrolle ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Während im ^{11}B -NMR-Spektrum nur das BH_2 -Nebenprodukt bei $\delta = -40.2$ ppm (t , $^1J_{\text{B-H}} = 179.5$ Hz) detektiert wird, kann im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal im Bereich von $\delta = 200$ bis -200 ppm beobachtet werden. Nach einem weiteren Tag bei Raumtemperatur werden im ^{11}B -NMR- (zwischen $\delta = 205$ und -85 ppm) sowie im ^{31}P -NMR-Spektrum (zwischen $\delta = 200$ und -200 ppm) keine Signale mehr detektiert.

Auch das Zweielektronen-Reduktionsmittel Magnesiumanthracen (MgAn) wird im Verhältnis 2:1 mit dem Bisaddukt **148** in deuteriertem Benzol umgesetzt und die Reaktion nach dreißig Minuten NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind neben einem scharfen Triplett für das BH_2 -Nebenprodukt bei $\delta = -39.4$ (t , $^1J_{\text{B-H}} = 179.6$ Hz) einige breite Signale mit geringer Intensität bei $\delta = 24.6$, 19.0 und -25.2 ppm zu erkennen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt breite Signale bei $\delta = 11.9$, 9.5 , -11.9 und -21.5 ppm sowie ein scharfes Quartett bei $\delta = -17.3$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 179.5$ Hz. Eine Zuordnung der Signale gelingt nicht. Ein Grund für die geringe Selektivität dieser Umsetzung hängt vermutlich mit der Gegenwart von THF in der Reaktionslösung zusammen, welches an das Reduktionsmittel MgAn koordiniert vorliegt.

Nachfolgend wird elementares Lithium im Überschuss mit **148** umgesetzt. Die Reduktion wird hierbei zunächst in Fluorbenzol durchgeführt, wobei jedoch auch nach Behandlung im Ultraschallbad NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet wird. Deshalb wird die Reduktion in dem koordinierenden Lösungsmittel Dioxan wiederholt, welches im Gegensatz zu den anderen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln DME, MTBE und THF nur sehr langsam mit **148** zu einem Produkt bei $\delta = 30.0$ ppm reagiert. Jedoch kann auch hier nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur, Erhitzen auf 60 °C bzw. nach Behandlung im Ultraschallbad keinerlei Umsatz zu **123** nachgewiesen werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist lediglich das Signal des Zersetzungsproduktes von **148** in Dioxan zu beobachten ($\delta = 31.1$ ppm), während

das ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 9.0$ ppm und zwei scharfe Signale bei $\delta = -49.0$ (freies dmpe) und -57.3 ppm zeigt.

Als letzter Versuch, durch Variation des Reduktionsmittels eine selektivere reduktive Kupplung des Bisadduktes **148** zu erreichen, wird Natriumnaphthalid als Reduktionsmittel verwendet. Dessen Synthese ist jedoch auf die Gegenwart eines polaren, koordinierenden Lösungsmittels angewiesen, weshalb die Synthese des Reduktionsmittels in Fluorbenzol und Difluorbenzol nicht erfolgreich verlief. Stattdessen wird Natriumnaphthalid durch Umsetzung von Natrium mit Naphthalin in Dioxan generiert. Diese dunkelgrüne Lösung wird anschließend bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **148** in Dioxan getropft. Nach insgesamt drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm kein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert, während das ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich freies dmpe zeigt.

Diese Versuche zeigen, dass KC_8 das geeignetste Reduktionsmittel für die Synthese von **123** durch reduktive Kupplung des Monoboranadduktes **148** der hier verwendeten Reagenzien ist.

4.2.3 Variation der Zugabe

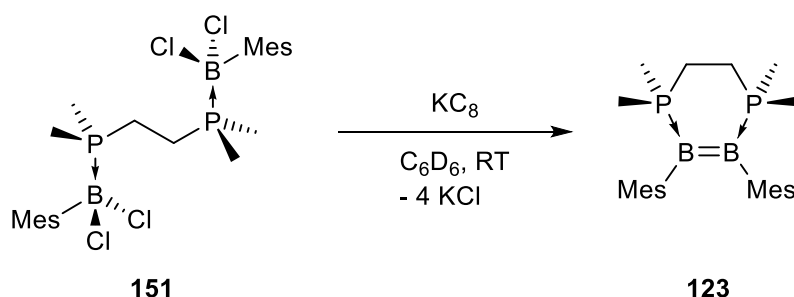
Neben dem Lösungsmittel und dem Reduktionsmittel wird auch die Reihenfolge der Zugabe variiert. In den folgenden Experimenten wird hierbei nicht das isolierte Bisaddukt **148** verwendet, sondern eine Mischung aus MesBBr_2 und dmpe direkt mit KC_8 reduziert. Auch bei dieser Reaktionsführung zeigen die Heterokern-NMR-Spektren in deuteriertem Benzol nach zwei Tagen die Gegenwart des Diborens **123** an. Zudem werden im ^{31}P -NMR-Spektrum noch einige weitere Signale detektiert ($\delta = 8.1$, -1.4 und -8.9 ppm), die jedoch nicht zugeordnet werden können. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung ist im ^{11}B -NMR-Spektrum jedoch erneut kein Signal für **123** mehr zu erkennen, weshalb diese Art der Reaktionsführung keinen Einfluss auf Selektivität bzw. Isolierbarkeit von **123** hat.

Eine weitere Strategie ist an das in Kapitel B 2.1.2 beschriebene Protokoll zur Synthese von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) ausgehend von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) angelehnt. Hierbei wird **123** durch Zugabe von **115** zu einer Mischung aus dmpe und KC_8 in Benzol generiert. Dieser Ansatz soll hier nun auf die reduktive Kupplung von MesBBr_2 übertragen werden. Demnach wird eine Mischung aus dmpe und KC_8 in deuteriertem Benzol mit MesBBr_2 versetzt und der Ansatz unmittelbar nach Zusammengeben der Reagenzien NMR-spektroskopisch untersucht. Während das ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem Bisaddukt **148** ($\delta = -3.7$ ppm) auch freies MesBBr_2 ($\delta = 62.9$ ppm) anzeigt, ist im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich das Bisaddukt ($\delta = -9.2$ ppm) zu erkennen. Da die Umsetzung in einem Verhältnis von MesBBr_2 zu dmpe von

1.9:1 durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, dass neben dem Bisaddukt **148** auch das Boreniumkation **149** gebildet wurde. Trotz der Gegenwart von **148** in der Reaktionsmischung kann auch nach vier Wochen bei Raumtemperatur das Diboren **123** nicht NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.2.4 Variation des Halogens

Eine weitere Möglichkeit, die Selektivität der Synthese und die Isolierbarkeit von **123** zu beeinflussen, ist durch Substitution des borgebundenen Halogens von Brom zu Chlor gegeben. Hierzu wird das Bisaddukt **151** aus dmpe und MesBCl₂ mit KC₈ in deuteriertem Benzol reduziert. Die Heterokern-NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigen hierbei zunächst ausschließlich die Signale des Bisadduktes **151** (¹¹B: δ = 2.8 ppm; ³¹P: δ = -8.6 ppm). Nach zwanzig Tagen bei Raumtemperatur kann das Diboren **123** durch NMR-Spektroskopie der gelben überstehenden Lösung (¹¹B: δ = 17.9 ppm; ³¹P: δ = -22.7 ppm) neben einer weiteren phosphorhaltigen Spezies (³¹P: δ = -18.0 ppm) sowie freiem dmpe (³¹P: δ = -49.6 ppm) detektiert werden. Nach Aufarbeitung und Kristallisation über mehrere Wochen wird das Diboren (=BMes)₂·dmpe (**123**) mit einer Ausbeute von 31 % isoliert, welche jedoch im Vergleich zur Ausbeute der Reduktion von (-B(Mes)Br)₂ **115** (54 %) deutlich niedriger ist (Schema 43).



Schema 43: Synthese von **123** durch reduktive Kupplung von **151** mit KC₈.

Neben der geringeren Ausbeute werden auch längere Reaktionszeiten (zwanzig Tage) für die reduktive Kupplung zweier Monoborane benötigt, als bei der Reduktion eines Diborans (einen Tag). Dennoch ist es hiermit erstmals gelungen, eine reduktive Kupplung zweier Phosphan-stabilsierter Monoborane zu realisieren.

4.2.5 Variation des organischen Restes

Als Nächstes wird der Einfluss des borgebundenen, organischen Substituenten auf die Selektivität der Diborensynthese durch reduktive Kupplung von dmpe-stabilisierten Monoboranen untersucht. Die Umsetzung von DurBCl₂ mit einem halben Äquivalent dmpe in

deutertem Benzol führt umgehend zur Ausbildung eines farblosen Feststoffs. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt hierbei lediglich ein breites Signal von geringer Intensität bei $\delta = 4.0$ ppm und das ^{31}P -NMR-Spektrum ein einziges breites Signal von geringer Intensität bei $\delta = -6.8$ ppm. Da in den Heterokern-NMR-Spektren zudem kein freies Boran mehr detektiert werden kann, ist von einer selektiven und quantitativen Bildung eines Bisadduktes auszugehen. Die Zugabe von KC_8 führt zu einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung und nach zwei Wochen kann die Gegenwart eines Diborens durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (^{11}B : $\delta = 19.4$ ppm; ^{31}P : $\delta = -21.0$ ppm). Jedoch werden auch zahlreiche Nebenprodukte sowie freies dmpe detektiert (^{11}B : $\delta = 4.0, -1.6, -22.0$ und -39.0 ppm (br t, $^1J_{\text{B-H}} = 183.0$ Hz); ^{31}P : $\delta = -2.0, -7.0, -15.9$ und -48.1 ppm), weshalb diese Umsetzung nicht weiter untersucht wird.

Der Einfluss des sterischen Anspruchs des Monoborans auf die reduktive Kupplung wird durch Umsetzung von PhBCl_2 (**96**) mit dmpe abgeschätzt. Hierbei wird erneut ein Gemisch aus Boreniumkation und Bisaddukt (^{11}B : $\delta = 1.6$ ppm) erhalten. Die Reduktion dieser Mischung führt jedoch weder nach vier Tagen bei Raumtemperatur noch nach einem weiteren Tag bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Färbung der Reaktionsmischung, wobei im ^{11}B -NMR-Spektrum ausschließlich ein intensitätsschwaches, breites Signal bei $\delta = 1.9$ ppm für das Bisaddukt detektiert werden kann. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt neben dem breiten Signal für das Bisaddukt ($\delta = -9.0$ ppm) zwei weitere breite Signale im Bereich von freiem dmpe ($\delta = -47.3$ und -49.3 ppm).

Durch Umsetzung von 5-(Trimethylsilyl)thien-2-yl-dichlorboran (TMSThBCl_2 , **153**) mit dmpe wird versucht den elektronischen Einfluss des borgebundenen Substituenten auf die reduktive Kupplung zu untersuchen. Die Heterokern-NMR-Spektren der Reaktionslösung belegen bei dieser Umsetzung die selektive Bildung des entsprechenden Bisaddukts (^{11}B : $\delta = -1.1$ ppm; ^{31}P : $\delta = -9.6$ ppm). Durch Reduktion mit KC_8 in Benzol entsteht im Verlauf von acht Tagen eine orangefarbene Lösung, deren ^{11}B -NMR-Spektrum kein Signal mehr im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm zeigt. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum kann kein Diboren nachgewiesen werden, sondern nur freies Bisphosphan, weshalb dieser Ansatz verworfen wird.

4.2.6 Variation der Lewisbase

Als Letztes wird der Einfluss der Lewisbase auf die reduktive Kupplung untersucht. Wie bereits erwähnt, bildet MesBBr_2 (**147**) mit dppm kein Addukt aus, weshalb analog zur Synthese von $(=\text{BMes})_2\text{dppm}$ (**127**) durch Reduktion einer Mischung aus $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) und dppm mit KC_8 eine Mischung aus **147** und dppm mit KC_8 umgesetzt wird. Jedoch wird

im ^{11}B -NMR-Spektrum der gelben Reaktionsmischung nach vier Tagen bei Raumtemperatur nur das Signal von MesBBr_2 detektiert, weshalb eine reduktive Kupplung zum Diboren unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass für die Adduktbildung und reduktive Kupplung sterisch weniger anspruchsvolle bzw. stärker donierende Lewisbasen benötigt werden, weshalb MesBBr_2 mit dmpm umgesetzt wird. Hierbei kann zunächst die Bildung eines Adduktes NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Dieses zeigt in den Heterokern-NMR-Spektren breite Signale bei $\delta = -3.5$ ppm (^{11}B) und $\delta = -6.1$ ppm (^{31}P). Die Reduktion dieses Adduktes mit KC_8 führt zur Bildung des Diborens $(=\text{BMes})_2\text{dmpm}$ (**126**) sowie weiteren unbekanntenen Nebenprodukten. Die Isolierung von **126** durch Kristallisation gelingt jedoch nicht.

4.2.7 Übersicht

In Tabelle 9 sind die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, sowie eine Übersicht der beobachteten Reaktionsprodukte der eben diskutierten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 9: Übersicht der Reaktionsbedingungen und erhaltenen Produkte der reduktiven Kupplung.

Reaktions- bedingungen	Diboren	NMR-Signale weiterer Reaktionsprodukte [ppm]	
		^{11}B :	^{31}P :
148 + KC_8 in C_6D_6	detektiert	-39.5 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 178.8$ Hz)	-
Variation des Lösungsmittels			
PhF	detektiert	-	-50.2
Variation des Reduktionsmittels			
$[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$	nicht detektiert	-	-
$[-\text{Mg}(\text{Nacnac})_2]$	nicht detektiert	-40.2 (t, $^1J_{\text{B-H}} = 179.5$ Hz).	-
$\text{MgAn}\cdot 3\text{THF}$	nicht detektiert	$24.6, 19.0, -25.2, -39.4$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 179.6$ Hz)	$11.9, 9.5, -11.9, -21.5, -17.3$ (q, $J = 179.5$ Hz).
Li in PhF	keine Reaktion		
Li in Dioxan	nicht detektiert	31.1	$9.0, -49.0, -57.3$
Natriumnaphthalid	nicht detektiert	-	-49.3

Variation der Zugabe

KC ₈ zu MesBBr ₂ und dmpe	detektiert	-	8.1, -1.4, -8.9
MesBBr ₂ zu dmpe und KC ₈	nicht detektiert	-28.8	0.12

Variation des Halogens

MesBCl ₂	detektiert und isoliert	-	-18.0, -49.6
---------------------	-------------------------	---	--------------

Variation des organischen Restes

DurBCl ₂	detektiert	4.0, -1.6, -22.0, -39.0 (t, ¹ J _{B-H} = 183.0 Hz)	-2.0, -7.0, -15.9, -48.1
PhBCl ₂	nicht detektiert	1.9	-9.0, -47.3, -49.3
TMSThBCl ₂	nicht detektiert	-	-49.5

Variation der Lewisbase

dppm	keine Reaktion	-	-
dmpm	detektiert	-14.4, -22.4	7.4, -0.4, -42.3, -51.2, -55.7, -57.4, -57.7

5 Reaktivitätsstudien

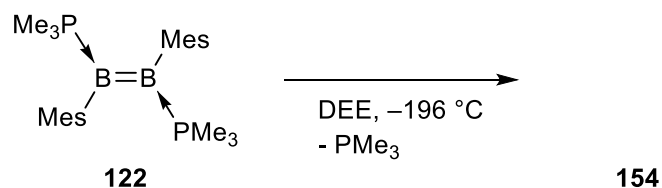
Nachfolgend wird die Reaktivität der Diborene (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**), (=BMes)₂·dmpe (**123**) und (=BMes)₂·dppm (**127**) im Detail untersucht. Die Studien fokussieren sich hierbei vornehmlich auf (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) und (=BMes)₂·dppm (**127**), da **122** PMe₃ als leicht abspaltbare Lewisbase enthält und **127** aufgrund der elektronischen Eigenschaften von dppm eine interessante Reduktionschemie erwarten lässt.

5.1 Stabilität

Zunächst wird die Stabilität der Diborene untersucht. Alle Diborene zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, wobei deren Lösungen innerhalb weniger Minuten ohne Schutzgasatmosphäre farblos werden. Unter einer Argonatmosphäre erweisen sich die Diborene hingegen als thermisch stabil, wobei diese über mehrere Tage bei 80 °C ohne NMR-spektroskopische Anzeichen von Zersetzung erhitzt werden können.

Mehrstündige Bestrahlung der Diborene **122**, **123** und **127** mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe führt hingegen zur allmählichen Zersetzung, wobei in den ^{31}P -NMR-Spektren lediglich die Signale der freien Phosphane eindeutig zugeordnet werden können.

Das *trans*-konfigurierte Diboren ($=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3$)₂ (**122**) weist ein interessantes Verhalten auf. Wird eine Lösung von **122** in Diethylether mehreren *freeze-pump-thaw* Zyklen unterworfen, ist eine allmähliche Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten. Hierbei wird selektiv eine neue Verbindung (**154**) unter Abspaltung eines Moleküls PMe_3 gebildet (Schema 44).

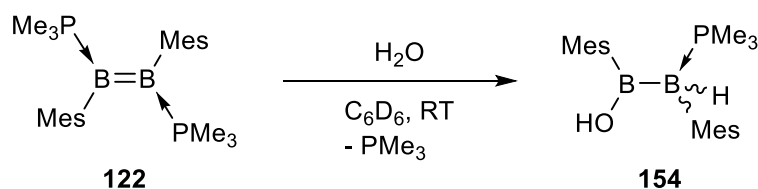


Schema 44: Bildung von farblosem **154** durch Abspaltung von PMe_3 aus **122**.

154 zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale für ein vierfachkoordiniertes Boratom ($\delta = -26.5$ ppm) sowie ein dreifachkoordiniertes Borzentrum ($\delta = 69.4$ ppm), wobei deren chemische Verschiebungen deutlich von der des Diborens ($\delta = 16.7$ ppm) abweichen. Auch das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum wird deutlich verschoben detektiert (**154**: $\delta = -6.5$ ppm; **122**: $\delta = -24.4$ ppm). Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die beiden Mesityl-Liganden nicht mehr äquivalent sind, weshalb zwei Signalsätze beobachtet werden. Zudem scheint die freie Drehbarkeit einer der Mesitylgruppen eingeschränkt zu sein, was aus den je zwei Signalsätzen für die *meta*-Protonen sowie der *ortho*-Methylprotonen hervorgeht. Außerdem wird für **154** nur noch ein Phosphan-Ligand detektiert, was die Abspaltung eines Moleküls PMe_3 aus dem Diboren **122** belegt. Bislang ist es jedoch nicht gelungen, die Molekülstruktur von **154** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu ermitteln, da die Kristallisationsversuche aus einer gesättigten Toluol-Lösung, Benzol-Lösung, Diethylether-Lösung bzw. Diethylether/Hexan-Mischung keine geeigneten Einkristalle lieferten.

Um den Reaktionsverlauf sowie die Natur von **154** aufzuklären, werden systematisch Parameter der Reaktion geändert. Zunächst wird der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Dieser ist jedoch gering, da sowohl in Toluol, Diethylether als auch Benzol **154** gebildet wird. Selbst im Festkörper, in fein verteilter Form, kann diese Umwandlung beobachtet werden, wobei deutlich längere Reaktionszeiten notwendig sind. Durch weitere Versuche kann gezeigt werden, dass weder das Anlegen eines Vakuums, noch das Abkühlen der Lösung auf -196 °C für die Bildung von **154** nötig sind, wobei die Umwandlung durch Anlegen eines Vakuums deutlich schneller abläuft.

Um zu überprüfen, ob die Bildung von **154** auf die Gegenwart von Spuren an Wasser zurückzuführen ist, wird das Diboren **122** mit entgastem Wasser umgesetzt, wobei sich die Reaktionsmischung nach kräftigem Schütteln vollständig entfärbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile zeigt das NMR-Spektrum des Rückstandes die Signale von **154**, was vermuten lässt, dass **154** durch geringste Spuren von Wasser im Lösungsmittel bzw. in der Argonatmosphäre gebildet wird. Die Konnektivität von **154** kann durch aufwendige NMR-spektroskopische Studien eindeutig aufgeklärt werden (Schema 45).

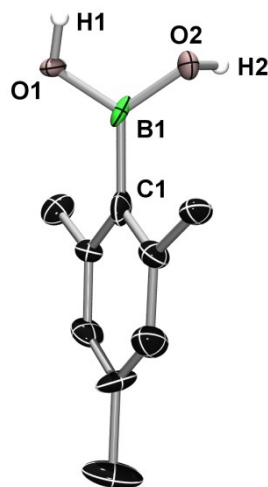


Schema 45: Umsetzung von **122** mit Wasser zu einem racemischen Gemisch des Hydrolyseproduktes **154**.

Dabei ist der in seiner freien Drehbarkeit beschränkte Mesitylrest an das vierfachkoordinierte Borzentrum gebunden, während der frei drehbare Mesitylrest am dreifachkoordinierten Boratom lokalisiert ist. Das Proton der OH-Gruppe wird im ^1H -NMR-Spektrum als sehr breites Signal bei $\delta = 6.01$ ppm detektiert. Das borgebundene Proton bedingt aufgrund der H-B- und H-P-Kopplungen ein sehr breites Signal und kann deshalb im $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum nicht bestimmt werden. In einem bei $\delta = -27$ ppm ^{11}B -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum ist dieses Proton jedoch als Dublett bei $\delta = 2.55$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-P}} = 39.88$ Hz zu erkennen. Da das Dublett in einem bei $\delta = 68$ ppm ^{11}B -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden kann, ist auch eine eindeutige Zuordnung zu dem vierfachkoordinierten Borzentrum möglich. Dieser Befund wird durch das ^1H -gekoppelte, ^{11}B -entkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum gestützt, welches ein Dublett von Dezetts zeigt. Die aus der Spektrensimulation erhaltenen Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P-H}} = 10.3$ Hz und $^2J_{\text{P-H}} = 39.8$ Hz stimmen hierbei mit den experimentellen Spektren überein und werden auch im ^1H -NMR-Spektrum für die PMe_3 -Protonen ($^2J_{\text{H-P}} = 10.25$ Hz) bzw. dem borgebundene Proton ($^2J_{\text{H-P}} = 39.88$ Hz) gefunden. Da durch die Hydrolyse von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ **122** ein Stereozentrum generiert wird, sollten zwei Enantiomere als racemisches Gemisch entstehen, was jedoch durch NMR-Spektroskopie nicht bestätigt werden kann.

Zwei mögliche Zersetzungsprodukte können im Gegensatz zu **154** im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Langsames Abdampfen einer Benzol-

Lösung von **154** bei Raumtemperatur ohne Schutzgas liefert farblose Nadeln von MesB(OH)_2 (**155**), dessen Molekülstruktur im Festkörper in Abbildung 37 gezeigt ist.



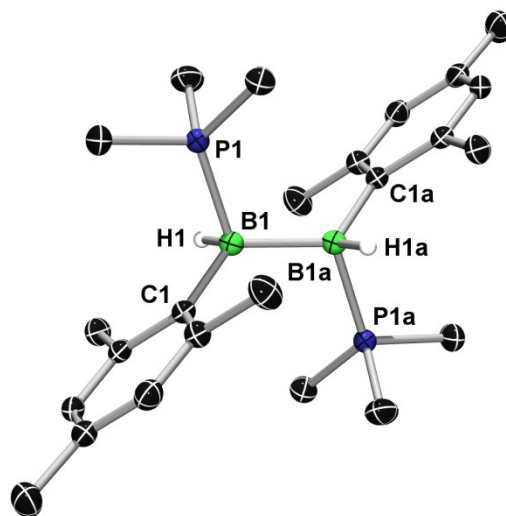
155

Abbildung 37: Molekülstruktur von MesB(OH)_2 im Festkörper. Aufgrund der schlechten Qualität des kristallographischen Datensatzes können keine strukturellen Parameter diskutiert werden.

Aufgrund der schlechten Qualität des kristallographischen Datensatzes kann die Molekülstruktur von **155** lediglich als Konstitutionsbeweis dienen, wobei Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden können. Zusätzlich belegen NMR-spektroskopische Studien an diesem kristallinen Material die Bildung von **155**.

Die Lagerung einer Benzol-Lösung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) über mehrere Wochen in einem verschlossenen Schlenkgefäß ist hingegen mit der Bildung des Diboranadduktes $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**156**) in Form farbloser Kristalle verbunden, dessen Molekülstruktur im Festkörper in Abbildung 38 gezeigt ist. Hierbei werden für die Molekülstruktur von $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**156**) im Festkörper zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden, welche jedoch ähnliche strukturelle Parameter aufweisen. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur ein Molekül diskutiert. **156** besitzt C_i -Symmetrie, wobei das Inversionszentrum auf der B–B-Bindung lokalisiert ist. Die B–B-Bindung in **156** (1.791(5) Å) ist hierbei deutlich länger als im Diboren $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (1.573(6) Å) bzw. im freien Diboran $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) (1.673(6) Å),^[113] jedoch signifikant kürzer als im analogen NHC-Addukt $(-\text{B}(\text{H}_2)\cdot\text{IDipp})_2$ (**44**) (1.828(4) Å).^[54] Dies ist auf die schwächeren σ -Donoreigenschaften von Phosphanen im Vergleich zu NHCs zurückzuführen. Die weiteren Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **122**, während die Winkel um das Boratom deutliche Abweichungen aufweisen. Dies ist jedoch eindeutig auf die

Vierfachkoordination in **156** zurückzuführen. Die Winkel C1–B1–B1a (123.2(2)°) und H1–B1–P1 (96(1)°) weichen hierbei deutlich vom idealen Tetraederwinkel (109.49°) ab.



156

Abbildung 38: Molekülstruktur von **156** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome an den Boratomen gezeigt, welche kristallographisch lokalisiert werden konnten. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1a 1.791(5), B1–P1 1.940(2), B1–C1 1.643(3), B1–H1 1.15(2); P1–B1–B1a 108.8(2), C1–B1–B1a 123.2(2), P1–B1–C1 108.1(1), H1–B1–P1 96(1), H1–B1–C1 107(1), H1–B1–B1a 111(1).

Die Zersetzungsprodukte MesB(OH)₂ (**155**) und (-B(Mes)(H)·PMe₃)₂ (**156**) leiten sich formal aus der B–B-Bindungsspaltung von **154** und anschließender Reaktion mit Wasser (**155**) bzw. Dimerisierung (**156**) ab.

Um die Stabilität der Diborene weiter zu untersuchen, wird nachfolgend versucht, die Phosphanliganden in (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) und (=BMes)₂·dppm (**127**) durch Umsetzung mit unterschiedlichen Mono- oder Bisphosphanen bzw. mit IMe auszutauschen. Hierbei sollte **122** aufgrund der schwächeren Phosphor-Bor-Bindung und den beiden Monophosphanen leichter Liganden-Austauschreaktionen eingehen als die *cis*-konfigurierten Diborene mit chelatisierenden Lewisbasen. Zunächst wird das PMe₃-stabilisierte **122** mit dem stärkeren σ -Donor PEt₃ versetzt. In diesem Fall kann jedoch bei Raumtemperatur bzw. bei 60 °C NMR-spektroskopisch keine Austauschreaktion beobachtet werden, weshalb im nächsten Schritt **122** mit dem chelatisierenden Liganden (dmpe) versetzt wird. Trotz des möglichen Entropiegewinns wird auch bei diesem Ansatz keine Umsetzung erreicht. Während die deutlich stärkere Lewisbase IMe bei Raumtemperatur keine Reaktion mit **122** eingeht, können nach sechs Stunden bei 60 °C erste Hinweise auf die Bildung des IMe-stabilisierten Diborens (=B(Mes)·IME)₂ (**49**) im ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert werden. Erhitzen der Reaktionsmischung über Nacht führt indes zur Zersetzung des NHCs, weshalb kein

signifikanter Umsatz von **122** zu **49** realisiert werden kann. Jedoch konnte gezeigt werden, dass das Phosphan durch einen deutlich stärkeren σ -Donor ausgetauscht werden kann. Die Durchführung dieser Reaktion bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck, um die Abtrennung des flüchtigen PMe_3 -Liganden zu erleichtern, führt nicht zum Erfolg.

Demzufolge ist eine Liganden-Austauschreaktion von $(=\text{BMes})_2\text{dppm}$ (**127**) nicht zu erwarten, da hier die Phosphor-Bor-Bindungen noch stärker sind als in **122**. Diese Vermutung wird durch Umsetzung von **127** mit PCy_3 , PPh_3 , PMe_3 bestätigt, wobei selbst mit IMe kein Austausch des dppm -Liganden verbunden ist.

5.2 Cycloadditionsreaktionen

Cycloadditionsreaktionen sind in der organischen Chemie weit verbreitet und eine wichtige Quelle für C–C-Kupplungsreaktionen. Im Folgenden soll die elektronenreiche B=B-Doppelbindung der verschiedenen Diborene hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Cycloadditionsreaktionen untersucht werden.

5.2.1 [4+2]-Cycloadditionen

Die wichtigste Klasse der Cycloadditionen ist die der [4+2]-Cycloadditionen oder Diels-Alder-Reaktionen, bei welchen ein Dien mit einem Dienophil umgesetzt wird. Eine normale Diels-Alder-Reaktion wird bei Verwendung eines elektronenarmen Dienophils und eines elektronenreichen Dien bevorzugt, da hier das HOMO des Diens energetisch sehr nahe am LUMO des Dienophils liegt. Da das Diboren jedoch eine elektronenreiche Doppelbindung besitzt, ist in diesem Fall von einer inversen Diels-Alder-Reaktion auszugehen, bei welcher ein elektronenreiches Dienophil mit einem elektronenarmen Dien reagiert. Generell sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln Cycloadditionen, bei denen $4n+2$ π -Elektronen beteiligt sind, thermisch erlaubt.^[121]

Aus diesem Grund wird Cyclopentadien mit $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) bzw. mit $(=\text{BMes})_2\text{dmpe}$ (**123**) für vier Tage bei 60 °C umgesetzt. Die Reaktionen verlaufen laut NMR-Spektroskopie jedoch unvollständig und wenig selektiv. Es werden zahlreiche Signale detektiert, welche jedoch bis auf die freien Phosphane nicht weiter zugeordnet werden können.

Aufgrund dieser schlechten Selektivität wird Isopren, welches durch eine Methylgruppe an der 2-Position ein niedrigeres LUMO aufweisen sollte als das Cyclopentadien, mit **122** für drei Tage bei 60 °C umgesetzt. Nach dieser Zeit wird NMR-spektroskopisch kein Diboren mehr beobachtet und das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei Signale bei $\delta = 88.4$ und 74.2 ppm. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand durch

^1H -NMR-Spektroskopie analysiert, wobei ein Produktgemisch erkennbar ist, welches weder getrennt noch charakterisiert werden kann.

5.2.2 [2+2]-Cycloadditionen

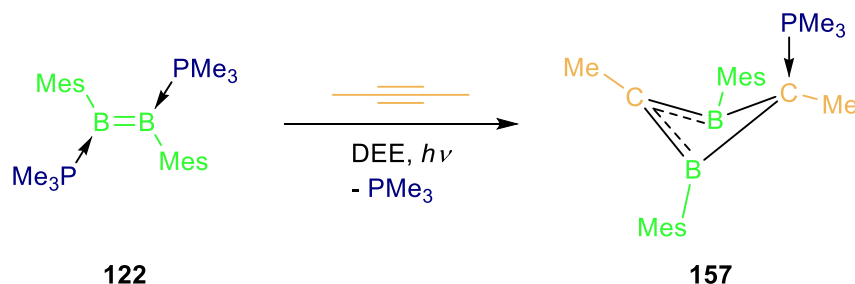
Eine weitere wichtige Cycloadditionsreaktion stellt die [2+2]-Cycloaddition dar. Diese ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln für konzertierte Reaktionen photochemisch erlaubt, da $4n$ π -Elektronen an der Reaktion beteiligt sind.^[121] Demzufolge werden die Diborene $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**), $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) und mit $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) mit verschiedenen Doppel- und Dreifachbindungssystemen versetzt und anschließend bestrahlt.

Als einfachste $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wird **127** zunächst mit Acetylen durch Atmosphären-austausch in Kontakt gebracht, wobei weder nach Erhitzen noch nach Bestrahlung mit UV-Licht eine Umsetzung durch NMR-Spektroskopie beobachtet werden kann.

Auch das Versetzen von **127** mit 2-Butin führt zu kaum einem erkennbaren Umsatz. Nach zwei Tagen Bestrahlung werden neben den charakteristischen Zersetzungsprodukten des Diborens unter photolytischen Bedingungen lediglich zwei neue Signale von sehr geringer Intensität im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert ($\delta = 9.3$ und -40.6 ppm).

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion des hellgelben $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) mit 2-Butin bereits nach fünf Stunden Bestrahlung zu einer farblosen Lösung. Die ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren deuten hierbei jedoch auf Zersetzung von **123** hin.

Auch die Reaktion des gelben $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) mit 2-Butin liefert innerhalb von dreieinhalb Stunden Bestrahlung eine farblose Lösung. NMR-spektroskopische Studien zeigen hier jedoch eine hochselektive Umsetzung von **122** zu dem Phosphan-stabilisierten Diboreten **157** an (Schema 46).



Schema 46: Umsetzung von **122** mit 2-Butin unter photolytischen Bedingungen zum Phosphan-stabilisierten 1,3-Diboreten **157**.

Die Entstehung von **157** erscheint zunächst erstaunlich, da dessen Bildung formal mit einer Spaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung verbunden ist. Sowohl theoretische^[122] als auch experimentelle Arbeiten^[123, 124] haben jedoch bereits gezeigt, dass ein 1,3-Diboreten

thermodynamisch stabiler ist als das entsprechende 1,2-Isomer. Rechnungen von *McKee* zur Stammverbindung $C_2B_2H_4$ zufolge ist das 1,3-Diboreten energetisch um $8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als das 1,2-Diboreten (Abbildung 39).^[122]

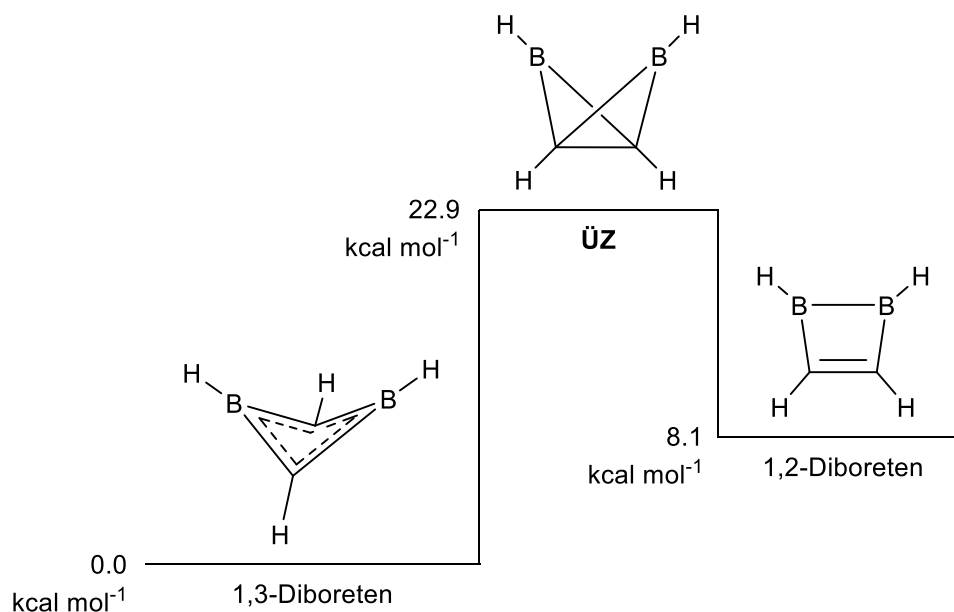
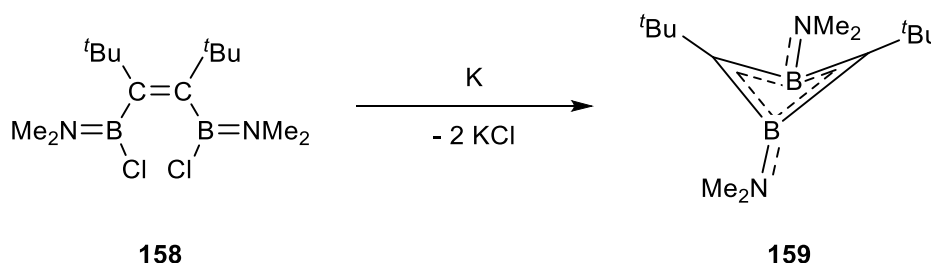


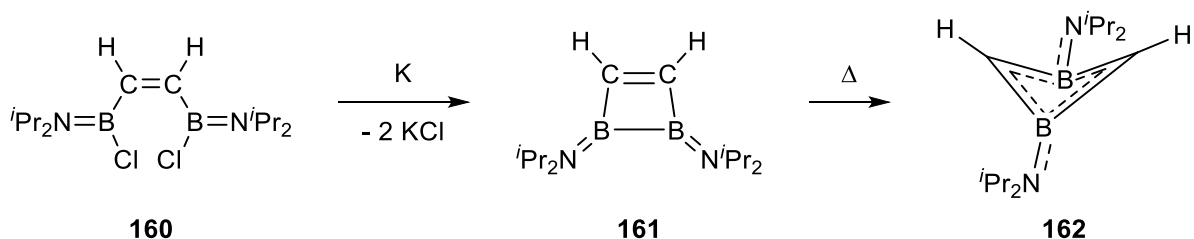
Abbildung 39: Rechnungen von *McKee* zur Umlagerung von $B_2C_2H_4$ ([MP4/6-311+G-(d,p)]//MP2/6-31G(d)).

Experimentell wurde in der Gruppe um *Siebert* ein 1,3-Diboreten **159** durch Reduktion des Bisborans **158** mit Kalium realisiert (Schema 47).^[123]



Schema 47: Literaturbekannte Umsetzung des Bisborylolefins **158** mit Kalium zum 1,3-Diboreten **159**.

Bei geeigneter Wahl der Reste (N^iPr_2 am Boratom und H am Kohlenstoffatom) war auch die Isolierung eines 1,2-Diboretens (**161**) möglich, welches erst bei höheren Temperaturen von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zum stabileren 1,3-Derivat (**162**) isomerisiert (Schema 48).^[124]



Schema 48: Literaturbekannte Synthese eines 1,2-Diboretens (**161**) durch Reduktion des Bisborylolefins **160** und dessen thermische Umlagerung zum 1,3-Diboreten **162**.

Demzufolge erscheint die Bildung des Phosphan-stabilisierten Diboretens **157** durch [2+2]-Cycloaddition von $(=\text{B}(\text{Mes})\text{-PMe}_3)_2$ (**122**) und 2-Butin unter Bildung eines 1,2-Diboretens und nachfolgender Isomerisierung zum 1,3-Derivat plausibel. Bislang wurden jedoch aufgrund der Komplexität des Reaktionsmechanismus durch den beteiligten Phosphan-Liganden noch keine mechanistischen Studien durchgeführt, welche eine eindeutige Zuordnung zu einem konzertierten oder radikalischen Mechanismus erlauben.

157 wird mit einer Ausbeute von 80 % isoliert und kann vollständig charakterisiert werden. Die Methylprotonen des Vierrings werden im ^1H -NMR-Spektrum als Dubletts bei $\delta = 2.46$ (B_2CCH_3) bzw. 1.25 ppm ($\text{B}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_3$) mit Kopplungskonstanten von $^5J_{\text{H-P}} = 10.05$ Hz bzw. $^3J_{\text{H-P}} = 19.55$ Hz detektiert, während die PMe_3 -Protonen bei $\delta = 0.72$ ppm (d, $^2J_{\text{H-P}} = 11.55$ Hz) detektiert werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **157** weist lediglich ein breites Singulett bei $\delta = 25.6$ ppm auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein breites Singulett bei $\delta = 23.1$ ppm. Zusätzlich kann die Molekülstruktur von **157** im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 40).

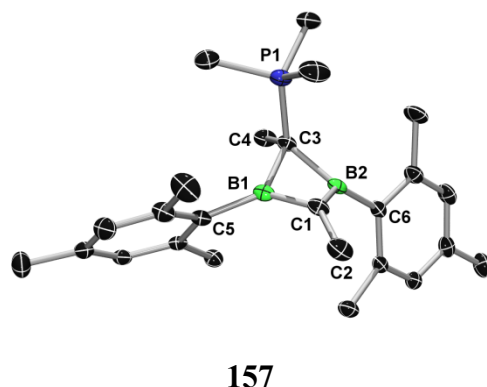


Abbildung 40: Molekülstruktur von **157** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1–C1 1.465(4), B2–C1 1.486(4), B1–C3 1.666(4), B2–C3 1.630(4), B1 \cdots B2 1.878(4), P1–C3 1.759(2); B1–C1–B2 79.0(2), B1–C3–B2 69.5(2), C1–B1–C3 98.9(2), C1–B2–C3 99.7(2).

Die Kristallstruktur von **157** weist zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf, welche jedoch vergleichbare Strukturparameter zeigen, weshalb im Folgenden nur eine

Struktur diskutiert wird. Während in dem freien 1,3-Diboreten **159** alle B–C-Bindungen im Vierring gleich lang sind ($\sim 1.50 \text{ \AA}$),^[123] unterscheiden sich diese im Phosphan-stabilisierten 1,3-Diboreten **157** aufgrund der PMe_3 -Koordination deutlich voneinander und sind kürzer (B–C1: 1.465(4) bzw. 1.486(4) Å) bzw. länger (B–C3: 1.666(4) bzw. 1.630(4) Å) als in **159**. Die P1–C3-Bindung liegt mit 1.759(2) Å im typischen Bereich einer dativen Bindung. Die Geometrie des Vierrings weist eine Butterfly-Struktur auf, wobei der Kippwinkel α (Abbildung 41a) 34.4° beträgt.

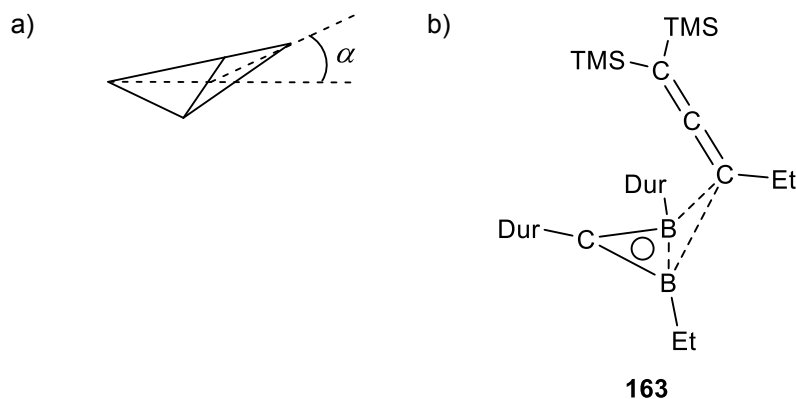


Abbildung 41: a) Schema einer Butterfly-Struktur mit Kippwinkel α ; b) Allenyl-verbrücktes **163** von der Arbeitsgruppe um *Berndt*.

Somit ähneln die spektroskopischen und strukturellen Parameter von **157** denen der Allenyl-verbrückten Spezies **163** (Abbildung 41b).

Quantenchemische Rechnungen von Dr. M. A. Celik (BP86/def2-SVP) an **157** zufolge besitzt das HOMO ($E = -4.91 \text{ eV}$) π -Charakter und ist vornehmlich über die Atome B1/C1/B2 delokalisiert (Abbildung 42a).

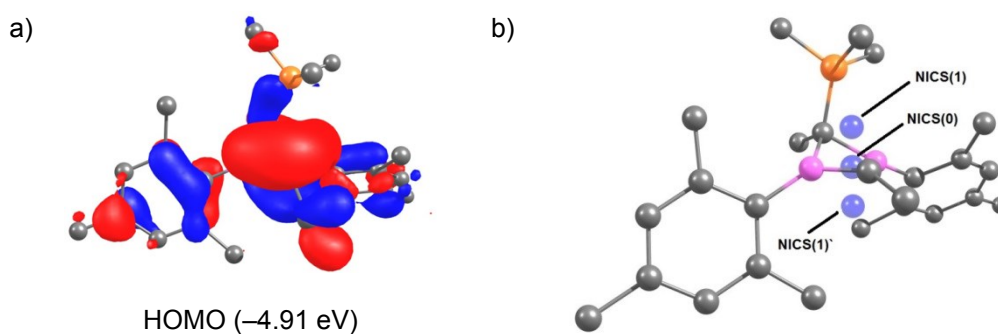
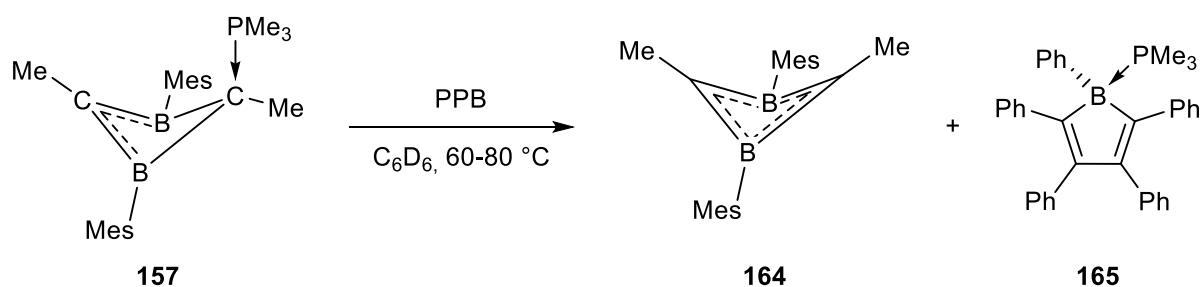


Abbildung 42: a) HOMO von **157** (BP86/def2-SVP); b) Lage der isotropischen Punkte der berechneten NICS-Werte in (NICS(0)), ober- (NICS(1)) und unterhalb (NICS(1')) der Ebene des homoaromatischen Rings.

Die Gestalt des HOMOs von **157** in Verbindung mit den B–C1-Abständen, welche zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen, deuten auf die Gegenwart eines homoaromatischen Systems hin, was durch die stark negativen NICS-Werte (nucleus-

independent chemical shift) bestätigt wird (B3LYP/def2-TZVPP//def2-SVP). Somit belegen die NICS(0)- (-20.62) NICS(1)- (-6.27) bzw. NICS(1)'-Werte (-14.59) (Abbildung 42b) den aromatischer Charakter von **157**, welcher durch zwei π -Elektronen hervorgerufen wird.

Zur Generierung eines basenfreien 1,3-Diboretens wird die stabilisierte Verbindung **157** mit der starken Lewisäure Pentaphenylborol (PPB) zur Reaktion gebracht. Nach mehrtägigem Erhitzen (sieben Tage bei 60 °C und drei Tagen bei 80 °C) ist ein quantitativer Umsatz von **157** zum freien 1,3-Diboreten **164** und dem PMe_3 -Boroladdukt **165** zu beobachten (Schema 49).



Schema 49: Basenabstraktion von **157** durch PPB zum freien 1,3-Diboreten **164** mit Bildung des Boroladduktes **165**.

Das Boroladdukt zeigt sowohl im ^{11}B -NMR- ($\delta = -8.3$ ppm), als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -15.2$ ppm) breite Signale im erwarteten Bereich.^[125] Durch NMR-Spektroskopie kann **164** eindeutig identifiziert werden, welches im ^{11}B -NMR-Spektrum im Vergleich zum PMe_3 -stabilisierten 1,3-Diboreten **157** ($\delta = 25.6$ ppm) bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 36.7$ ppm) beobachtet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum von **164** sind die nun chemisch äquivalenten Methylgruppen am Vierring als Singulett bei $\delta = 1.92$ ppm zu erkennen, während diese in **157** noch deutlich getrennt voneinander detektiert werden ($\delta = 2.46$ (B_2CCH_3) und 1.25 ppm ($\text{B}_2\text{C}(\text{PMe}_3)\text{CH}_3$)). Eine Isolierung des freien 1,3-Diboretens **164** gelingt jedoch nicht, weshalb **164** nur in Lösung nachgewiesen und charakterisiert werden kann.

Aufgrund der selektiven Reaktion von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) mit 2-Butin wird im Folgenden auch die Reaktivität gegenüber anderen Dreifachbindungssystemen untersucht. Zunächst wird **122** mit dem sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)acetylen in Diethylether bestrahlt. Nach zwanzig Stunden können im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung neben **122** drei weitere borhaltige Verbindungen in geringen Mengen nachgewiesen werden ($\delta = 87.3$, 74.4 und 54.0 ppm), welche jedoch nicht auf die photolytisch-induzierte Zersetzung des Diborens zurückzuführen sind. Nach fünf weiteren Tagen Bestrahlung ist **122** vollständig umgesetzt und die Reaktionsmischung farblos. Hierbei ist die Selektivität der Reaktion jedoch sehr gering und es werden vier Signale im ^{11}B -NMR-

Spektrum beobachtet ($\delta = 87.3, 53.5, 31.2$ und -28.6 ppm). Aus diesem Grund wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Als Nächstes wird **122** mit Di-*tert*-butyliminoboran ($t\text{BuN}\equiv\text{B}^t\text{Bu}$), welches ein zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung isoelektronisches $\text{B}\equiv\text{N}$ -System aufweist, unter photolytischen Bedingungen umgesetzt. Bei dieser Reaktion werden bereits nach zwei Stunden zahlreiche neue borhaltige Spezies im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert, weshalb der Ansatz aufgrund mangelnder Selektivität verworfen wird.

Auch die Eignung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung von Acetonitril eine [2+2]-Cycloaddition mit der $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) einzugehen, wird untersucht. Hierzu wird eine Lösung von **122** in Diethylether mit Acetonitril versetzt und für zwei Stunden bestrahlt, wobei das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung anschließend zwei breite Signale bei $\delta = 50.0$ und -26.3 ppm anzeigt. Nachfolgend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand erneut NMR-spektroskopisch analysiert, wobei keine borhaltigen Verbindungen im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm mehr nachgewiesen werden können. Da das ^1H -NMR-Spektrum unzählige, undefinierte Produkte anzeigt, wird auch dieser Ansatz verworfen.

Neben Dreifachbindungssystemen können auch $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen in [2+2]-Cycloadditionsreaktionen verwendet werden, weshalb **122** mit Cyclohexen umgesetzt wird. Nach zweieinhalb Stunden Bestrahlung werden auch in diesem Fall zahlreiche neue Verbindungen in den Heterokern-NMR-Spektren beobachtet, wobei keine Versuche zu deren Isolierung unternommen werden.

Um die Selektivität der [2+2]-Cycloadditionsreaktion zu erhöhen, soll $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) im Anschluss mit Methacrolein umgesetzt werden, welches eine elektronenarme $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung besitzt. Zuvor wird jedoch die Fähigkeit der Carbonylfunktionalität zu [2+2]-Cycloadditionen mit **127** untersucht, um eine derartige Reaktivität von Methacrolein einordnen zu können. Hierzu wird **127** mit Aceton versetzt, wobei NMR-spektroskopische Studien nach drei Tagen belegen, dass die Carbonylfunktion keinerlei Reaktion mit der $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung eingeht. Demzufolge wird **127** anschließend mit Methacrolein versetzt, wobei bei Raumtemperatur keine Reaktion nachgewiesen werden kann. Nach Erhitzen für zwanzig Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ werden im ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung hingegen keinerlei borhaltige Spezies im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm mehr detektiert, während im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem Signal für freies dppm ($\delta = -22.2$ ppm) ein weiteres Signal von sehr geringer Intensität ($\delta = -12.1$ ppm) beobachtet wird. Diese Befunde deuten darauf hin, dass kein [2+2]-Cycloadditionsprodukt gebildet wird. Deshalb wird Methacrolein auch mit

(=BMes)₂·dmpe (**123**) umgesetzt, wobei nach sechzehn Stunden bei Raumtemperatur im ¹¹B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = -27.0$ ppm und im ³¹P-NMR-Spektrum ein Multiplett bei $\delta = 35.6$ ppm sowie ein breites Signal bei $\delta = -0.1$ ppm detektiert wird. Alle Versuche, durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung bzw. aus einer Benzol/Hexan-Mischung ein definiertes Produkt zu isolieren, schlagen jedoch fehl.

5.2.3 [2+1]-Cycloadditionen

Die [2+1]-Cycloadditionen sind eine besondere Art der Cycloaddition, bei der zwei Bindungen zu einem Atom ausgebildet werden. Dieser cheletrope Reaktionstyp wird beispielsweise häufig bei Kohlenstoffmonoxid beobachtet, welches bereits mit einer B≡B-Dreifachbindung eine derartige Reaktion eingegangen ist.^[66] Deshalb wird im Folgenden auch die Eignung der B=B-Doppelbindung zur [2+1]-Cycloaddition mit Kohlenstoffmonoxid untersucht. Hierzu wird eine Lösung von (=BMes)₂·dmpe (**123**) unter einer CO-Atmosphäre für zwei Tage bei 60 °C erhitzt, wobei NMR-spektroskopisch keinerlei Reaktion nachgewiesen werden kann. Gleiches gilt für die Umsetzung von (=BMes)₂·dppm (**127**) mit Kohlenstoffmonoxid über einen Zeitraum von drei Wochen bei Raumtemperatur.

Auch Isonitrile stellen geeignete Reagenzien für eine cheletrope Reaktion dar. Die Umsetzung von **127** mit Ethylisonitril führt nach zwei Tagen bei Raumtemperatur jedoch zur Zersetzung des Diborens und das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt kein Signal mehr im Bereich zwischen $\delta = 205$ und -85 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird hingegen ausschließlich freies Bisphosphan ($\delta = -22.3$ ppm) detektiert.

5.2.4 [3+2]-Cycloaddition

Bei [3+2]-Cycloadditionen finden 1,3-dipolare Reaktionen statt. Ob ein derartiger Reaktionstyp mit einem Diboren möglich ist, wird durch Umsetzung von (=BMes)₂·dmpe (**123**) und (=BMes)₂·dppm (**127**) mit Trimethylsilylazid untersucht. Während die thermische Behandlung von **123** mit TMSN₃ (achtzehn Stunden bei 60 °C) zu keiner Reaktion führt, liefert die Bestrahlung für zwanzig Stunden lediglich eines der Zersetzungsprodukte, welches bereits bei der Photolyse von **123** beobachtet wurde (¹¹B: $\delta = -9.9$ ppm). Im ³¹P-NMR-Spektrum kann ausschließlich freies dmpe ($\delta = -48.6$ ppm) detektiert werden. Im Gegensatz dazu kann bei **127** weder durch Erhitzen für sieben Stunden bei 60 °C, noch durch Bestrahlen für sieben Stunden in Gegenwart von Trimethylsilylazid eine Reaktion induziert werden.

5.3 Hydroborierungsreaktionen

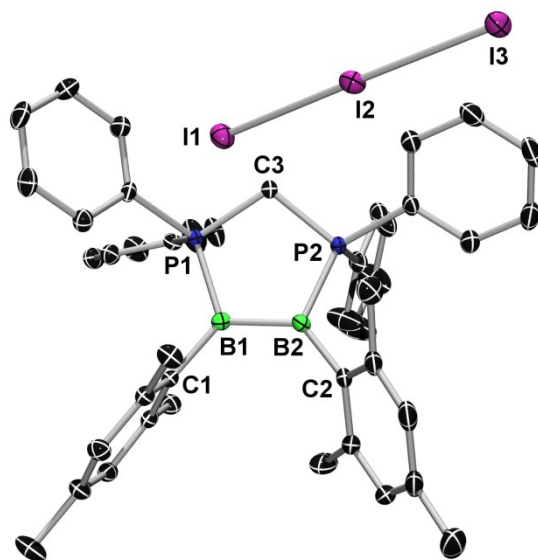
2014 konnte demonstriert werden, dass B=B-Doppelbindungen mit Catecholboran eine Hydroborierungsreaktion eingehen können.^[56] Aus diesem Grund soll diese Reaktivität auf $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) und $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) übertragen werden. Bei der Umsetzung von **122** mit Catecholboran werden nach drei Tagen bei 60 °C im ^{31}P -NMR-Spektrum zwar zwei neue Signale detektiert ($\delta = -5.4$ und -7.3 ppm), jedoch nur mit sehr geringer Intensität, weshalb von nahezu keinem Umsatz ausgegangen werden muss. Auch die Umsetzung von **127** mit Catecholboran verläuft erfolglos, weshalb **127** mit dem deutlich reaktiveren BH_3 umgesetzt wird. Hierbei wird jedoch ausschließlich Zersetzung von **127** beobachtet, was durch eine Vielzahl an Signalen im ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektrum angezeigt wird.

5.4 Umsetzung mit Halogenen

Eine bei den Alkenen gut untersuchte Reaktivität ist die Umsetzung mit Halogenen. Dabei wird bei der Reaktion mit elementarem Brom zunächst ein Bromoniumion gebildet, welches durch einen Rückseitenangriff von einem Bromidion das elektrophile Additionsprodukt bildet.^[126] Auch die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Diborene werden auf ihre Reaktivität gegenüber Halogenen untersucht. Hierzu wird $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) zunächst mit elementarem Brom umgesetzt und die Reaktion durch NMR-Spektroskopie verfolgt. Alle spektroskopischen Daten deuten jedoch auf die Zersetzung von **127** zu undefinierten Spezies hin.

Deshalb wird **127** mit dem weniger reaktiven Iod im Verhältnis 1:1 umgesetzt, wobei das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung einen selektiven Reaktionsverlauf anzeigt. Neben den im Vergleich zu **127** leicht verschobenen Signalen der Arylgruppen werden die verbrückenden CH_2 -Protonen getrennt voneinander als Multiplett bei $\delta = 4.83$ - 4.71 bzw. 4.61 - 4.49 ppm detektiert. Somit sind diese Protonen nicht mehr chemisch äquivalent wie es im Diboren **127** der Fall ist ($\delta = 3.43$ ppm (t, $^2J_{\text{H-P}} = 4.78$ Hz)). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt indes kein Signal mehr im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm, wohingegen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 8.1$ ppm detektiert wird, welches im Vergleich zu **127** ($\delta = 2.4$ ppm) zu tieferem Feld verschoben ist. Bei Umsetzung von **127** mit zwei Äquivalenten Iod werden vergleichbare Beobachtungen gemacht, wobei vor allem die Signale der verbrückenden CH_2 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei deutlich anderen Verschiebungen auftreten ($\delta = 5.33$ - 5.20 bzw. 4.69 - 4.55 ppm). Wie bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Iod kann auch bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Iod im ^{11}B -NMR-Spektrum erneut

kein Signal im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm detektiert werden und im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal bei einer vergleichbaren Verschiebung beobachtet ($\delta = 8.3$ ppm). Aus dieser Reaktionslösung kristallisiert ein gelber Feststoff, dessen Molekülstruktur im Festkörper durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann (Abbildung 43).



166

Abbildung 43: Molekülstruktur von **166** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein co-kristallisiertes Molekül Benzol nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.633(3), B1–P1 1.956(3), B1–C1 1.577(3), B2–P2 1.945(3), B2–C2 1.585(4); P1–B1–B2 111.0(2), C1–B1–B2 125.7(2), P1–B1–C1 123.3(2), P2–B2–B1 107.9(1), C2–B2–B1 128.0(2), P2–B2–C2 124.1(2).

Die Molekülstruktur von **166** im Festkörper lässt auf einen salzartigen Aufbau mit einem kationischen Borfragment und einer anionischen I_3 -Einheit schließen. Alle Strukturparameter des borhaltigen Fragments unterscheiden sich kaum von denen des Diborens **127**, mit Ausnahme der deutlich längeren B1–B2-Bindung (**166**: 1.633(3) Å; **127**: 1.593(2) Å). Somit liegt der B–B-Abstand in **166** im Bereich zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung und ist vergleichbar zu den B–B-Abständen der Radikalkationen **64** [$(-\text{B}(\text{Dur})\cdot\text{IME})_2$][BAR_4^f] (1.636(4) Å)^[61] und **65** [$(-\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PET}_3)_2$][BAR_4^f] (1.631(6) Å)^[61] sowie dem Silberchlorid- **62** (1.645(6) Å)^[55] und dem Kupferchloridkomplex **63** (1.633(4) Å)^[64] des Diborens ($=\text{B}(\text{Dur})\cdot\text{IME})_2$ (**48**). Bei allen vier Verbindungen wird aus der B=B-Doppelbindung von **48** entweder durch Oxidation (**64**, **65**) oder durch Koordination an ein Metallzentrum (**62**, **63**) Elektronendichte entfernt, was in einer Aufweitung der B–B-Bindung resultiert. Die Gegenwart eines Radikalkations erscheint auf den ersten Blick jedoch unerwartet, da das Reaktionsprodukt der Umsetzung von **127** mit Iod NMR-aktiv ist. Deshalb wird die Umsetzung von **127** mit zwei Äquivalenten Iod durch ESR-Spektroskopie analysiert, wobei

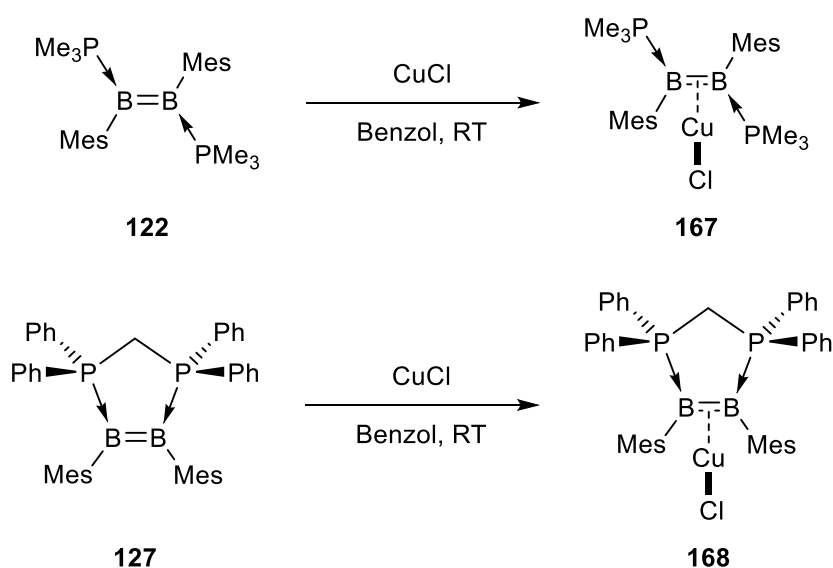
jedoch kein Signal detektiert werden kann, was ebenfalls auf die Abwesenheit einer radikalischen Spezies hindeutet. Um zu überprüfen, ob in Lösung ein anderes Produkt vorliegt als im Festkörper, werden VT-NMR-Studien der Reaktion von **127** mit zwei Äquivalenten Iod durchgeführt. Auch hier wird im ^{11}B -NMR-Spektrum selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kein Signal im Bereich von $\delta = 75$ bis -75 ppm beobachtet. Demzufolge können die unterschiedlichen Befunde der spektroskopischen bzw. kristallographischen Analysen im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Eine Reaktion von Iod mit freiem dppm kann jedoch ausgeschlossen werden, da eine Lösung beider Reagenzien im ^{31}P -NMR-Spektrum nur das Signal des Bisphosphans ($\delta = -22.3$ ppm) zeigt.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen führt die Umsetzung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) mit der Interhalogenverbindung Iodchlorid ausschließlich zu Zersetzung des Diborens.

5.5 Umsetzung mit Metallchloriden

Frühere Studien haben gezeigt, dass $(=\text{B}(\text{Dur})\cdot\text{IME})_2$ (**48**) mit AgCl bzw. CuCl zu den Metallkomplexen **62** (AgCl) bzw. **63** (CuCl) umgesetzt werden kann, welche äußerst interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen.^[55, 64] Im Folgenden wird die Reaktivität von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) und $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) gegenüber Metallchloriden untersucht.

Hierzu werden zunächst die Kupferkomplexe **167** und **168** analog zur Synthese von **63** dargestellt (Schema 50).



Schema 50: Darstellung der Kupferkomplexe **167** und **168**.

Durch Umsetzung der Diborene **122** und **127** mit Kupfer(I)chlorid in Benzol können die beide Kupferkomplexe in guten Ausbeuten von 81 % (**167**) bzw. 84 % (**168**) isoliert werden.

Während das ^1H -NMR-Spektrum von **167** zwei Signale ($\delta = 3.25$ und 2.53 ppm) für die *ortho*-Methylgruppen der Mesitylreste zeigt, wird für **168** nur ein Signal ($\delta = 2.52$ ppm) detektiert. Im Gegensatz dazu treten die verbrückenden CH_2 -Protonen von **168** als zwei getrennte Signale auf ($\delta = 4.38$ und 3.13 ppm). Auch die vier Phenylgruppen spalten im ^1H -NMR-Spektrum von **168** in zwei Signalsätze auf, da diese durch die CuCl -Koordination nicht mehr chemisch äquivalent sind. In den ^{11}B -NMR-Spektren verursacht die Koordination von CuCl an die $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung hingegen nur einen geringen Hochfeldshift der Signale im Vergleich zu den Diborenen (**167**: $\delta = 15.8$ ppm; **122**: $\delta = 16.7$ ppm; **168**: $\delta = 24.9$ ppm; **127**: $\delta = 29.0$ ppm). Ebenso verhält es sich in den ^{31}P -NMR-Spektren (**167**: $\delta = -20.8$ ppm; **122**: $\delta = -24.4$ ppm; **168**: $\delta = 2.8$ ppm; **127**: $\delta = 2.4$ ppm). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **167** zeigt sowohl zwei Signale der Kohlenstoffatome der *ortho*-Methylgruppe ($o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$: $\delta = 31.37$ bzw. 27.12 ppm), als auch des *ortho*-Kohlenstoffatoms ($o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$: $\delta = 142.91$ bzw. 141.12 ppm). Analog zu den Ergebnissen für **122** wird für die Kohlenstoffatome der PMe_3 -Gruppe in **167** ein virtuelles Triplett bei $\delta = 12.46$ ppm ($N = |^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 37.70$ Hz) gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **168** werden die chemisch nicht äquivalenten *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen jeweils als zwei virtuelle Triplets ($o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$: $\delta = 133.08$ ($N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 9.94$ Hz) und 132.83 ppm ($N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 9.65$ Hz); $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$: $\delta = 129.43$ ($N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 11.01$ Hz) und 128.94 ppm ($N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 10.20$ Hz)), die *para*-Kohlenstoffatome als zwei Singulets ($\delta = 131.67$ bzw. 130.93 ppm) detektiert. Das verbrückende CH_2 -Kohlenstoffatom von **168** wird wie im Diboren **127** auch als echtes Triplett aufgefunden ($\delta = 28.85$ ppm ($^1J_{\text{C-P}} = 45.78$ Hz)). Die Molekülstrukturen von **167** und **168** im Festkörper sind in Abbildung 44 gezeigt. Die Molekülstruktur von **167** ähnelt der des literaturbekannten NHC-substituierten Kupferkomplexes **63** stark.^[64] Der größte Unterschied wird für die $\text{Cu1}-\text{Cl1}$ -Bindung (**167**: $2.2091(5)$ Å; **63**: $2.1730(9)$ Å) aufgefunden, welche in **167** deutlich länger ist. Dies hängt vermutlich mit der elektronenärmeren $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung im PMe_3 -stabilisierten Diboren **122** zusammen, welche durch den *trans*-Einfluss direkt die $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Bindung beeinflusst. Zudem ist das Chloratom in **167** aus der B1B2Cu1 -Ebene herausgekippt, wie aus der Winkelsumme $\Sigma_{\text{Cu1}} = 344.81^\circ$ hervorgeht. Im Gegensatz dazu beträgt die Winkelsumme in **63** nahezu 360° , womit das Kupferatom planar umgeben ist. Die $\text{B1}-\text{B2}$ -Bindung ist in **167** und **168** wie bereits in **63** im Vergleich zu den jeweiligen Diborenen deutlich verlängert (**167**: $1.626(3)$ Å; **122**: $1.573(6)$ Å; **168**: $1.628(3)$ Å; **127**: $1.593(2)$ Å; **63**: $1.633(4)$ Å; **48**:

1.590(5) Å), was mit der geringeren Elektronendichte zwischen den Boratomen aufgrund der Komplexbildung zusammenhängt.

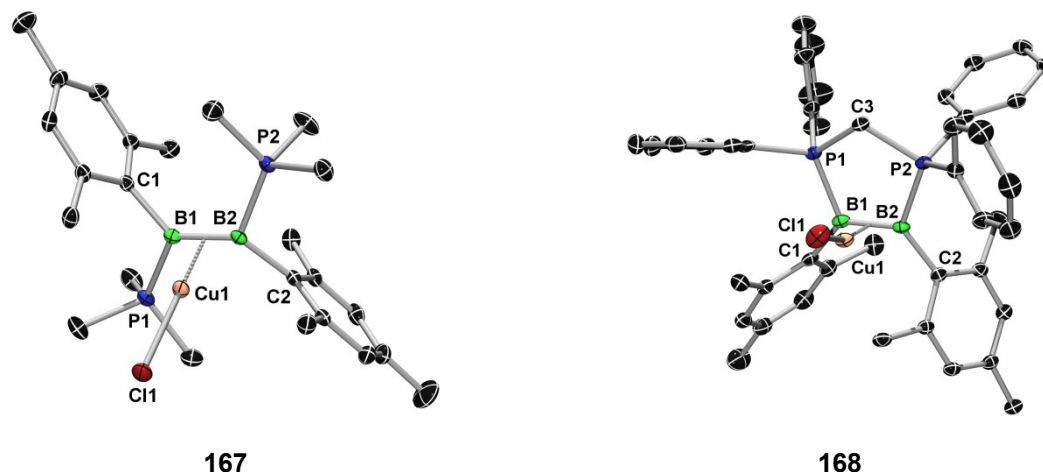


Abbildung 44: Molekülstrukturen von **167** (links) und **168** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und jeweils ein co-kristallisiertes Molekül Benzol nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **167:** B1–B2 1.626(3), B1–P1 1.932(2), B1–C1 1.618(4), B1–Cu1 2.155(2), B2–P2 1.934(2), B2–C2 1.623(3), B2–Cu1 2.138(2), Cu1–Cl1 2.2091(5); P1–B1–B2 119.3(1), C1–B1–B2 128.3(1), P1–B1–C1 111.7(1), P2–B2–B1 115.6(1), C2–B2–B1 132.6(2), P2–B2–C2 109.3(1), B1–Cu1–B2 44.52(7), B1–Cu1–Cl1 141.97(6), B2–Cu1–Cl1 158.32(6). **168:** B1–B2 1.628(3), B1–P1 1.921(2), B1–C1 1.601(3), B1–Cu1 2.167(2), B2–P2 1.926(2), B2–C2 1.600(3), B2–Cu1 2.161(2), Cu1–Cl1 2.1482(7); P1–B1–B2 110.5(1), C1–B1–B2 128.1(2), P1–B1–C1 121.0(2), P2–B2–B1 109.7(1), C2–B2–B1 124.7(2), P2–B2–C2 125.3(2), B1–Cu1–B2 44.17(9), B1–Cu1–Cl1 156.10(6), B2–Cu1–Cl1 151.94(6).

Der direkte Vergleich von **167** und **168** zeigt, dass die Cu1–Cl1-Bindung in **168** (2.1482(7) Å) deutlich kürzer ist als in **167** (2.2091(5) Å), was erneut auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluss der borhaltigen Fragmente zurückzuführen ist. Während die Boratome in beiden Spezies nahezu trigonal-planar umgeben sind (**167:** $\Sigma_{B1} = 359.3^\circ$; $\Sigma_{B2} = 357.5^\circ$. **168:** $\Sigma_{B1} = 359.6^\circ$; $\Sigma_{B2} = 359.7^\circ$), ist das Chloratom Cl1 in **168** deutlich weniger stark aus der B1B2Cu1-Ebene herausgedreht ($\Sigma_{Cu1} = 352.21^\circ$), als in **167** ($\Sigma_{Cu1} = 344.81^\circ$).

Aufgrund der interessanten Fluoreszenz-Eigenschaften von **63**^[64] werden auch die photophysikalischen Eigenschaften von **167** und **168** in Kooperation mit B. Hupp untersucht. Das Absorptionsspektrum von **167** erweist sich als unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels und es werden sowohl in Toluol (blaue Kurve), als auch in THF (rote Kurve) nahezu identische Spektren erhalten (Abbildung 45). Dabei zeigt **167** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 315$ (THF) bzw. 316 nm (Toluol) mit einer Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 345$ (Toluol) bzw. 346 nm (THF). Im Gegensatz dazu wird bei dem freien Diboren **122** die Schulter ($\lambda_{\text{sch}} = 290$ nm) bei kleineren Wellenlängen beobachtet als das Maximum ($\lambda_{\max} = 365$ nm) (magentafarbene Kurve). Die Blauverschiebung des Maximums von **167** spiegelt

sich auch in dessen Farbe wider. Während $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) eine gelbe Färbung aufweist und kein Licht emittiert, ist der Kupferkomplex **167** farblos und emittiert bei $\lambda_{\text{em}} = 564$ nm (Toluol (cyanfarbene Kurve) und THF (orangefarbene Kurve)). Somit ist auch das Emissionsspektrum von **167** lösungsmittel-unabhängig.

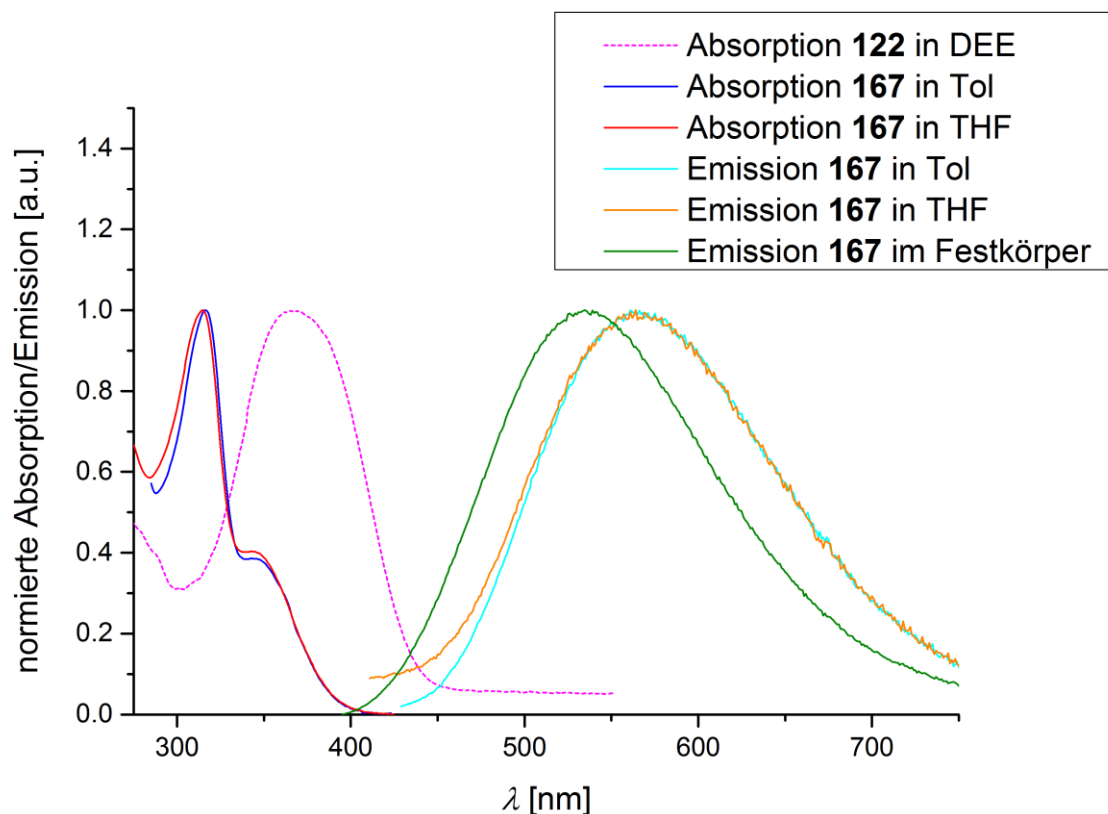


Abbildung 45: Absorptionsspektren von **122** in Diethylether (magenta gestrichelt) und **167** in Toluol (blau) bzw. THF (rot), sowie Emissionsspektren von **167** in Toluol (cyan), THF (orange) und im Festkörper (grün).

Zudem sind die Emissionsspektren unabhängig von der Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{ex}} = 315$ bzw. 350 nm). Der Stokes Shift ist für **167** mit 11300 cm^{-1} (Toluol) bzw. 11200 cm^{-1} (THF) relativ groß. Aufgrund der geringen Emission in Lösung können keine weiteren Parameter wie Quantenausbeute und Lebenszeit bestimmt werden, weshalb die Emission von **167** auch im Festkörper untersucht wird. Hierbei wird eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 373$ nm verwendet, wobei sich das Emissionsmaximum leicht zu $\lambda_{\text{em}} = 535$ nm verschiebt (grüne Kurve). Dies ist auf die geringe Anzahl an Freiheitsgraden im Festkörper zurückzuführen. Hierbei beträgt die Quantenausbeute von **167** $\Phi = 16$ % und es können die Lebenszeiten $\tau_1 = 5.91$ ns und $\tau_2 = 12.51$ ns bestimmt werden, wodurch sich eine mittlere Lebenszeit von $\tau_{\text{av}} = 8.60$ ns berechnen lässt. Tabelle 10 fasst die erhaltenen photophysikalischen Daten von **122** und **167** zusammen.

Tabelle 10: Ausgewählte photophysikalische Parameter für **122** in Diethylether und **167** in Toluol, THF und im Festkörper.

Verbindung	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes Shift [cm ⁻¹]	Φ	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_{av} [10 ⁷ s ⁻¹]
122 (DEE)	290 (sch), 365	X	-	-	-	-	-
167 (Toluol)	316, 345 (sch)	564	11300	a)	a)	a)	a)
167 (THF)	315, 346 (sch)	564	11200	a)	a)	a)	a)
167 (Festkörper)	b)	535	-	0.16	5.91	12.51	8.60

a) Kann aufgrund der geringen Emission nicht bestimmt werden. b) Kann aufgrund der Messmethodik nicht bestimmt werden.

Die geringe Lebenszeit von wenigen ns ($\tau_1 = 5.91$ ns; $\tau_2 = 12.51$ ns) und die geringe Quantenausbeute von 16 % lassen bei der Emission von **167** einen Fluoreszenzprozess vermuten. Die photophysikalischen Parameter von **167** sind somit vergleichbar zu denen des NHC-substituierten Kupferkomplex **63**,^[64] für welchen ebenfalls geringe Lebenszeiten von 2.47 ns (in Toluol) bzw. 1.11 ns (in THF) und niedrige Quantenausbeuten von 0.18 (Toluol) bzw. 0.11 (THF) beschrieben wurden. Diese Arbeiten führen den für Fluoreszenzprozesse vergleichsweise großen Stokes Shift von 6700 cm⁻¹ (in Toluol) bzw. 6900 cm⁻¹ (in THF) von **63** auf dessen *charge-transfer*-Charakter desselben bzw. eine signifikante Veränderung in der Geometrie des angeregten Singulettzustandes S₁ zurück. Diese Argumentation kann auch auf **167** übertragen werden.

Auch für **127** und **168** werden die photophysikalischen Eigenschaften in Kooperation mit Dr. R. Edkins untersucht. Wie in Kapitel B 2.2.5 erläutert, weist das Absorptionsspektrum von (=BMes)₂·dppm (**127**) deutlich andere Absorptionsbanden auf als (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**). Jedoch kann auch für **127** keine Emissionsbande detektiert werden. Das Absorptionsspektrum des Kupferkomplexes **168** ähnelt dem Spektrum von **167** stark, auch wenn die Banden leicht verschoben auftreten (Abbildung 46). Das Absorptionsspektrum von **168** zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 329$ (Toluol, dunkelblaue Kurve) bzw. 327 nm (THF, magentafarbene Kurve), welches im Vergleich zum Maximum von **167** ($\lambda_{\text{max}} = 316$ (Toluol) bzw. 315 nm (THF)) bathochrom verschoben ist. Zusätzlich wird bei **168** eine zweite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 380$ (Toluol) bzw. 378 nm (THF) beobachtet, welche bei **167** lediglich als Schulter bei $\lambda_{\text{sch}} = 345$ (Toluol) bzw. 346 nm (THF) detektiert wird. Auch bei **168** wird ein lösungsmittelunabhängiges Verhalten des Absorptionsspektrums aufgefunden. Gleiches gilt für die Emissionsspektren von **168** in Toluol (cyanfarbene Kurve) und THF (orangefarbene Kurve), welche mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm aufgenommen werden.

Beide zeigen eine Emissionsbande bei $\lambda_{em} = 551$ nm mit einem Stokes Shift von 8170 cm^{-1} (Toluol) bzw. 8310 cm^{-1} (THF). Alle relevanten photophysikalischen Parameter sind in Tabelle 11 aufgeführt.

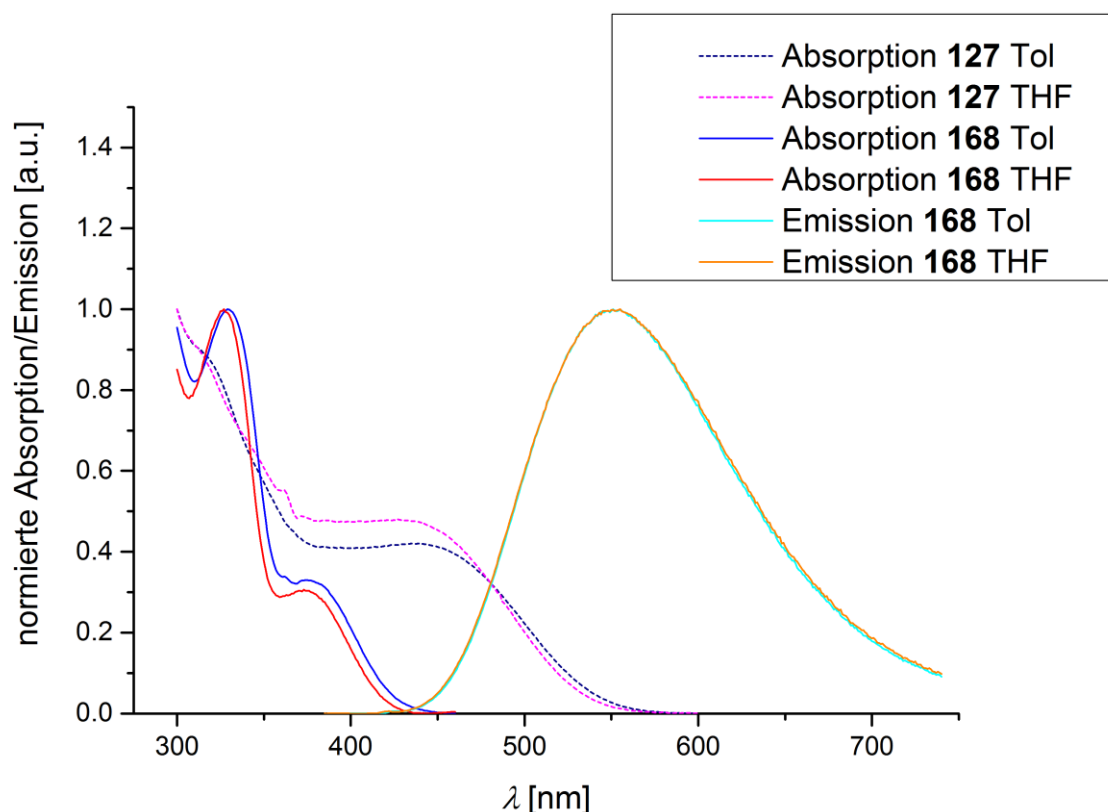


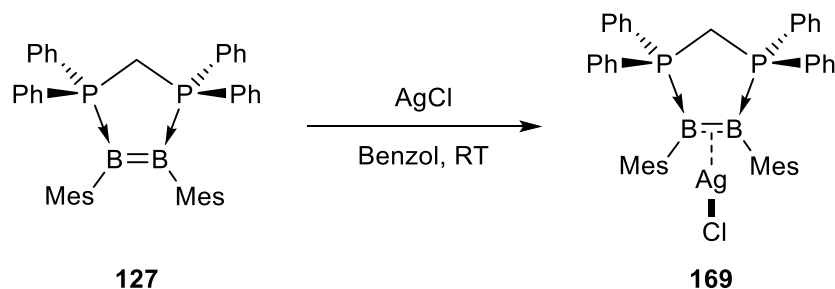
Abbildung 46: Absorptionsspektren von **127** in Toluol (dunkelblau gestrichelt) und THF (magenta gestrichelt) bzw. von **168** in Toluol (blau) und THF (rot), sowie Emissionsspektren von **168** in Toluol (cyan) und THF (orange).

Tabelle 11: Ausgewählte photophysikalische Parameter für **127** und **168** in Toluol und THF.

Verbindung	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes Shift [cm^{-1}]	Φ	τ [ns]	τ_0 [ns]
127 (Toluol)	320 (sch), 440 (br)	X	-	-	-	-
127 (THF)	315 (sch), 430 (br)	X	-	-	-	-
168 (Toluol)	329, 380	551	8170	0.19	7.80	41
168 (THF)	327, 378	551	8310	0.18	7.25	40

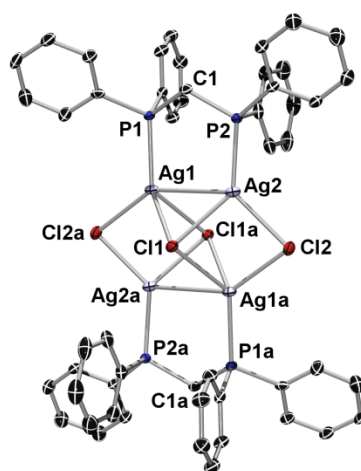
Die Quantenausbeute ist mit 0.19 in Toluol und 0.18 in THF nahezu identisch wie in **167** ($\Phi = 0.16$) und auch die Lebenszeiten sind mit $\tau = 7.80$ (Toluol) bzw. 7.25 ns (THF) vergleichbar zu der gemittelten Lebenszeit bei **167** ($\tau_{av} = 8.60$ ns). Die intrinsische Lebenszeit für **168** kann zu $\tau_0 = 41$ (Toluol) bzw. 40 ns (THF) berechnet werden.

Neben den Kupferkomplexen **167** und **168** ist auch ein analoger Silberkomplex **169** durch Umsetzung von $(=BMe)_2\cdot dppm$ (**127**) mit Silber(I)chlorid zugänglich (Schema 51).



Schema 51: Umsetzung von **127** mit AgCl zum Silberkomplex **169**.

Die NMR-spektroskopischen Parameter der Reaktionsmischung sind im Einklang mit der Bildung einer Münzmetall-Diboren-Spezies. So führt die Koordination von AgCl an die B=B-Doppelbindung im ^{11}B -NMR-Spektrum nur zu einem geringen Hochfeldshift im Vergleich zum freien Diboren **127** (**169**: $\delta = 26.7$ ppm; **127**: $\delta = 29.3$ ppm). Analoge Befunde wurden bereits für den vergleichbaren Silber-NHC-Komplex (**62**: $\delta = 18.1$ ppm; **48**: $\delta = 24.7$ ppm) sowie bei der Synthese der Kupferkomplexe **167** und **168** beobachtet. Auch die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von **169** ($\delta = 5.4$ ppm) unterstützt diese Vermutung. Aufarbeitung und Kristallisation dieses Ansatzes liefern Einkristalle die durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können. Diese zeigt jedoch, dass das kristalline Material nicht dem Silberkomplex **169** entspricht, sondern vielmehr der tetranuklearen Silberspezies **170** (Abbildung 47).



170

Abbildung 47: Molekülstruktur von **170** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Da **170** bereits strukturell charakterisiert werden konnte,^[127] wird hier von einer Strukturdiskussion abgesehen. Da die in der Literatur bekannte Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals von **170** ($\delta = 22.96$ ppm in CDCl₃) im Verlauf der Umsetzung von **127** mit AgCl nicht beobachtet werden kann, wird davon ausgegangen, dass **170** durch Zersetzung von **169** im Verlauf der Aufarbeitung gebildet wird. Die dabei entstehenden borhaltigen Produkte sind jedoch nicht bekannt.

Aufgrund der erfolgreichen Koordination von CuCl an die B=B-Doppelbindung von **122** und **127** wird als Nächstes das Koordinationsvermögen des isoelektronischen ZnCl₂ untersucht. Bereits eine Stunde nach Umsetzung von **127** mit ZnCl₂ bei Raumtemperatur kann im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung jedoch kein Signal mehr im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm detektiert werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden neben freiem dppm ($\delta = -21.3$ ppm) drei weitere Signale von undefinierten Spezies beobachtet ($\delta = 7.9, 0.1$ und -19.8 ppm), weshalb der Ansatz verworfen wird.

Nach CuCl und ZnCl₂ wird **127** auch mit dem isoelektronischen GaCl₃ umgesetzt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta = 83.7$ ppm und das ³¹P-NMR-Spektrum eines bei $\delta = -12.9$ ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein zu freiem dppm verschobener Signalsatz zu erkennen, welcher nicht auf eine direkte Reaktion von dppm mit GaCl₃ zurückzuführen ist. Weitere ¹H-NMR-Signale sowie die beobachtete chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta = 83.7$ ppm) deuten auf die Gegenwart von (-B(Mes)Cl)₂ (**124**) ($\delta = 85$ ppm) hin.^[113, 128] Demzufolge fungiert GaCl₃ bei dieser Umsetzung vermutlich als Chlorierungsmittel. Da die Reaktion mit zwei Äquivalenten GaCl₃ durchgeführt wurde, würden formal zwei niedervalente GaCl₂-Spezies entstehen, welche durch das freie dppm stabilisiert werden könnten. Eine Isolierung der Reaktionsprodukte durch Kristallisation ist weder aus einer gesättigten Benzol-Lösung noch aus einer Benzol/Pentan-Mischung möglich. THF ist als Lösungsmittel nicht geeignet, da sich bei Kristallisation aus diesem das THF-Gallium-Addukt bildet.

5.6 weitere Umsetzungen

Wie in der Einleitung erwähnt, führt die Umsetzung eines B≡B-Dreifachbindungssystems mit M[BAr^{Cl}₄] (M = Li, Na) unter anderem zu dikationischen Spezies durch π -Einschluss zweier Alkalimetallkationen.^[68] Deshalb wird auch die Reaktivität einer B=B-Doppelbindung gegenüber einem derartigen Alkalimetallkation mit einem schwach koordinierenden Anion

untersucht. Hierzu wird $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) mit $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ für fünfzehn Tage bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei NMR-spektroskopisch jedoch keinerlei Umsetzung beobachtet werden kann.

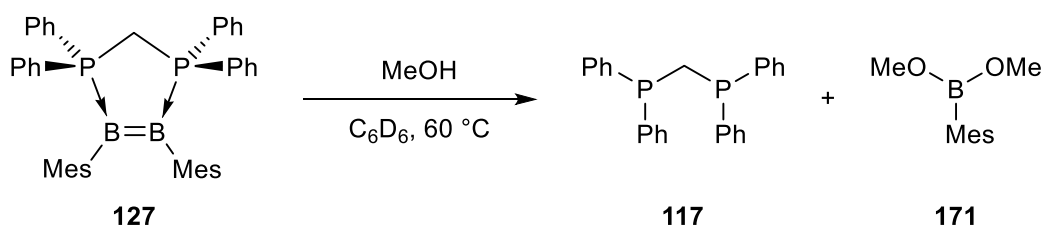
Frühere Studien haben auch gezeigt, dass B–B-Mehrfachbindungssysteme von $(=B(\text{R})\cdot\text{IME})_2$ (**52**, $\text{R} = 5\text{-Methylfuran-2-yl}$), $(\equiv\text{B}\cdot\text{IDipp})_2$ (**56**) und $(=B\cdot\text{cAAC}^{\text{Me}})_2$ (**59**) mit $(-\text{SPh})_2$ eine 1,2-Additionsreaktion eingehen,^[129] weshalb auch $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) mit Diphenyldisulfid versetzt wird. In diesem Fall kann jedoch erneut kein Umsatz nachgewiesen werden.

Die Fähigkeit der B=B-Doppelbindung zur Addition von elementarem Wasserstoff wird durch Atmosphären austausch einer $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ -Lösung mit Wasserstoff untersucht. Auch nach zwei Wochen bei Raumtemperatur kann jedoch NMR-spektroskopisch keine Umsetzung detektiert werden. Demzufolge kann das bereits beobachtete Diboran $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PEt}_3)_2$ (**156**) nicht auf diesem Weg dargestellt werden.

Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) mit etherischer Salzsäure zur vollständigen Zersetzung des Diborens, wie aus zahlreichen Signalen im ^{11}B -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum hervorgeht.

Neben der Reaktion mit einer Säure wird versucht durch Versetzen von **127** mit einer Base ein Rückgratproton zu abstrahieren und somit das Ligandensystem zu deprotonieren. Jedoch wird selbst mit der starken Base Natriumhydrid keine Umsetzung im NMR-Spektrum beobachtet.

Zuletzt wird die Reaktivität von **127** mit Methanol untersucht. Nach vierzehn Stunden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ausschließlich freies dppm ($\delta = -22.3\text{ ppm}$) zu erkennen, während im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 31.6\text{ ppm}$ beobachtet wird, welches Mesityldimethoxyboran (**171**) zugeordnet werden kann (Schema 52). Die Identität dieses Reaktionsproduktes wird zudem durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt.



Schema 52: Umsetzung von **127** mit Methanol zu freiem dppm und Mesityldimethoxyboran (**171**).

5.7 Redoxreaktionen von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$

Die Cyclovoltammogramme der Diborene **122**, **123**, **126** und **127** lassen alle einen reversiblen sowie einen irreversiblen Oxidationsprozess bei unterschiedlichen Potentialen erkennen. Als einziges Diboren zeigt $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) jedoch auch einen irreversiblen

Reduktionsprozess (vgl. Tabelle 3), weshalb das Redoxverhalten von **127** im Folgenden näher untersucht wird.

5.7.1 Oxidationsverhalten

Bereits die Umsetzung von **127** mit Iod führte laut Einkristallröntgenstrukturanalyse zur Bildung des Radikalkations **166** durch Einelektronenoxidation. Da diese Beobachtung jedoch nicht mit den spektroskopischen Eigenschaften dieses Materials (NMR-aktiv, ESR-inaktiv) vereinbar ist, wird versucht, selektiv ein vergleichbares Radikalkation durch Umsetzung von **127** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$, welches ein ähnliches Potential wie elementares Iod besitzt, ^[130] zu generieren und die erhaltene Verbindung durch ESR-Spektroskopie zu charakterisieren. Tatsächlich zeigt die Reaktionsmischung ein ESR-Signal, welches in Abbildung 48 dargestellt ist.

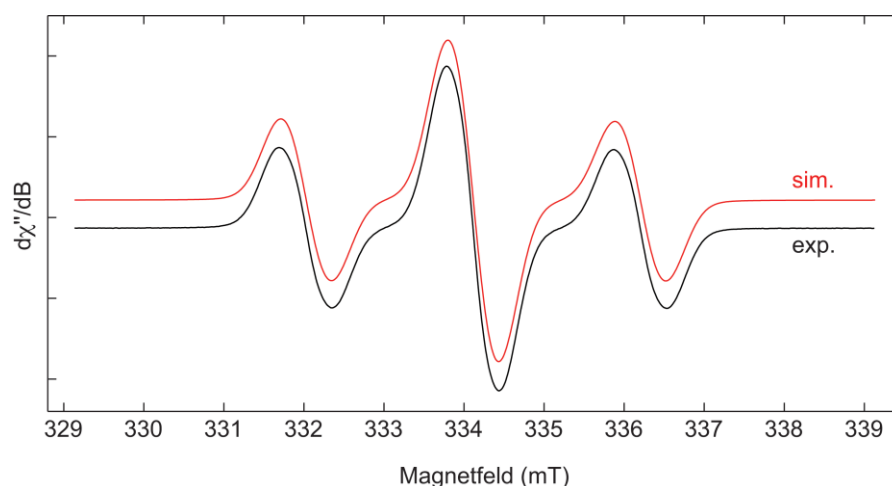
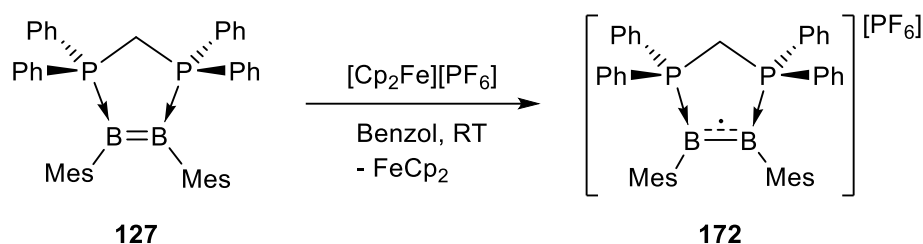


Abbildung 48: Experimentell bestimmtes (schwarz) und simuliertes (rot) X-Band-ESR-Spektrum von **172** in Benzol.

Aufgrund der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten Phosphoratomen wird ein 1:2:1-Triplett mit einer Hyperfeinkopplungskonstante $A(^{31}\text{P}) = 21 \text{ G}$ (58 MHz) bei einem gyromagnetischer Faktor g_{iso} von 2.0023 detektiert. Dabei zeigt das simulierte Spektrum eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum. Eine Bor-Hyperfeinkopplung kann nicht nachgewiesen werden. Das ESR-Spektrum ähnelt zudem stark dem des bereits bekannten Radikalkation **65** mit PEt_3 -Liganden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Umsetzung von **127** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ zur Bildung des Radikalkations **172** führt (Schema 53).



Schema 53: Synthese des Radikalkations **172** durch Reaktion von **127** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$.

Dieses Radikal erweist sich jedoch als nicht langzeitstabil und bereits nach zwei Tagen bei Raumtemperatur kann kein ESR-Signal mehr detektiert werden. Aus diesem Grund ist eine vollständige Charakterisierung von **172** nicht möglich.

5.7.2 Reduktionsverhalten

Um das Reduktionsverhalten von **127** abschätzen zu können, wird **127** zunächst mit elementarem Lithium umgesetzt, wobei jedoch weder in Benzol noch in Diethylether über mehrere Tage bei Raumtemperatur eine Umsetzung beobachtet werden kann.

Demnach wird **127** anschließend mit dem stärkeren Reduktionsmittel KC_8 in Benzol umgesetzt und der Ansatz vor und nach dem Filtrieren NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass in Anwesenheit von KC_8 selektiv ein neues Produkt gebildet wird (^{11}B : $\delta = 22.4$ ppm; ^{31}P : $\delta = 18.6$ ppm). Dieses scheint jedoch in Abwesenheit des Reduktionsmittels nicht stabil zu sein, da es nach Filtration der Reaktionsmischung in den Heterokern-NMR-Spektren nicht mehr beobachtet werden kann. Dafür werden neue Spezies (^{11}B : $\delta = 28.5$ ppm; ^{31}P : $\delta = 2.2, -27.5$ ppm) sowie freies dppm detektiert.

Zur Stabilisierung des Reaktionsprodukts in reduktionsfreier Umgebung wird versucht, das Kaliumkation durch ein härteres Kation (Li^+) auszutauschen. Hierzu wird ein schwach gebundenes Lithiumion benötigt, weshalb $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ als Gegenion gewählt wurde. Somit wird **127** zunächst mit KC_8 reduziert und der Ansatz nach Filtration direkt in eine Lösung von $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ in Diethylether eingerührt. Durch NMR-Spektroskopie kann die vollständige Umsetzung zu einem neuen Produkt detektiert werden, welches im ^{11}B -NMR-Spektrum neben dem schwach koordinierendem Anion $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ ($\delta = -6.9$ ppm) bei $\delta = 27.3$ ppm aufgefunden wird. Zusätzlich wird ein Signal sehr schwacher Intensität ($\delta = -0.4$ ppm) detektiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt hingegen nur ein Signal bei $\delta = 3.6$ ppm. Eine Isolierung des Produkts durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung gelingt jedoch nicht. Identische Resultate werden bei der direkten Reduktion von **127** mit KC_8 in Gegenwart von $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ erhalten.

Als Letztes wird die Reduktion von **127** mit Natriumnaphthalid untersucht. Die Reaktion verläuft jedoch deutlich weniger selektiv als mit KC_8 und im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zahlreiche Signale beobachtet ($\delta = 18.5, 11.2, 2.7$ und -32.3 ppm), wohingegen im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 21.6$ ppm aufgefunden wird. Aufgrund der Vielzahl an phosphorhaltigen Spezies wird von einer weiterführenden Untersuchung abgesehen.

III ZUSAMMENFASSUNG

Ein Teil der hier vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Boran-Addukte. Dabei wurden neben den NHCs IMe und IMe^{Me} die Phosphane PEt₃ und PMe₃ als stabilisierende Lewisbasen eingesetzt. Neben dem Liganden wurde auch der borgebundene organische Rest variiert (Phenyl und *n*-Butyl), um deren Einfluss auf die Eigenschaften der Addukte zu untersuchen. Die NHC-stabilisierten Monoborane IMe·B(*n*Bu)Cl₂ (**99**) und IMe^{Me}·B(Ph)Cl₂ (**100**) konnten in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Zusammen mit dem bereits bekannten Addukt IMe·B(Ph)Cl₂ (**98**) wurden die analytischen Daten dieser drei Spezies miteinander verglichen, wobei sich die strukturellen Parameter im Festkörper stark ähneln. Die vergleichsweise lange B–C_{Carben}-Bindungen (**98**: 1.621(3) Å; **99**: 1.619(5) Å; **100**: 1.631(3) Å) konnten hierbei als Beleg für den dativen Charakter dieser Wechselwirkungen herangezogen werden.

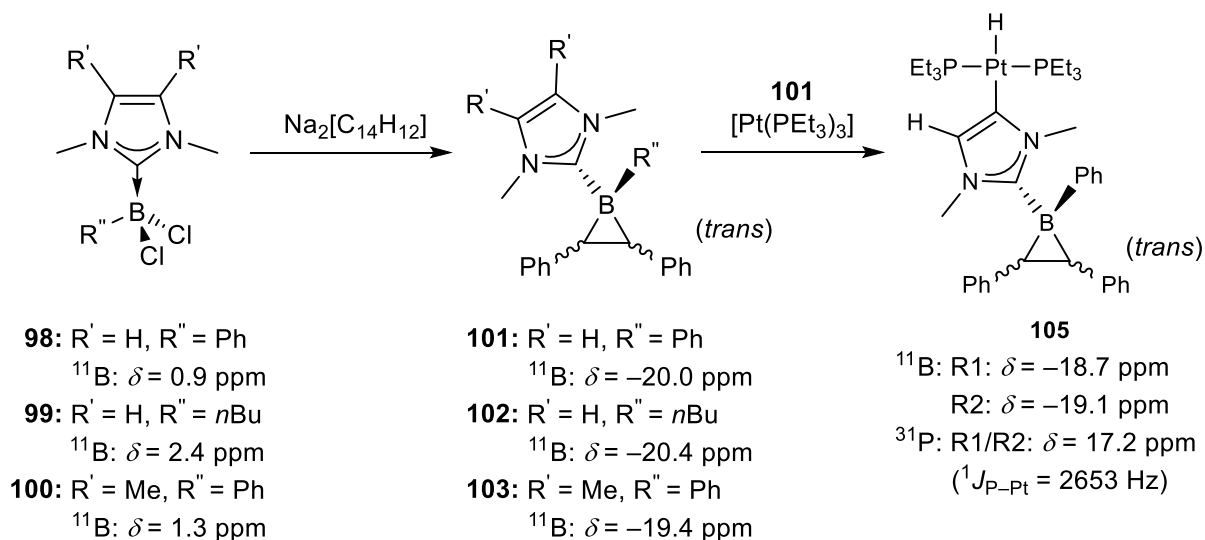
Tabelle 12: Boran-Addukte mit NMR-Verschiebungen.

Verbindung	Ligand	Rest	δ (¹¹ B) [ppm]	δ (³¹ P) [ppm]
98	IMe	Ph	0.9	-
99	IMe	<i>n</i> Bu	2.4	-
100	IMe ^{Me}	Ph	1.3	-
112	PEt ₃	Ph	1.5	-1.3
113	PEt ₃	<i>n</i> Bu	2.5	-0.7
114	PMe ₃	Ph	1.0	-13.5

Auch bei den Phosphan-Boran-Addukten Et₃P·B(Ph)Cl₂ (**112**), Et₃P·B(*n*Bu)Cl₂ (**113**) und Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) wurden relativ lange dative B–P-Bindungen (**112**: 1.987(2) Å; **113**: 1.980(2) Å; **114**: 1.960(3) Å) gefunden, wobei diese in Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) deutlich kürzer ist als bei den PEt₃-Addukten **112** und **113**. Da die Lewisbasizität von PMe₃ geringer ist als von PEt₃ konnte dieser Befund auf den geringeren sterischen Anspruch von PMe₃ zurückgeführt werden.

Die reduktive Umsetzung der Phosphan-Boran-Addukte **112**, **113** und **114** mit 1,2-Diphenyl-1,2-dinatriumethan (Na₂[C₁₄H₁₂]) verlief in allen Fällen unselektiv und führte nicht zur Bildung eines Phosphan-stabilisierten Borirans. Das gleiche Ergebnis lieferte das NHC-stabilisierte Boran IMe·B(Dur)Cl₂. Im Gegensatz dazu konnten die Addukte **98**, **99** und **100** mit NHC-Liganden und kleineren organischen Resten selektiv in die Borirane

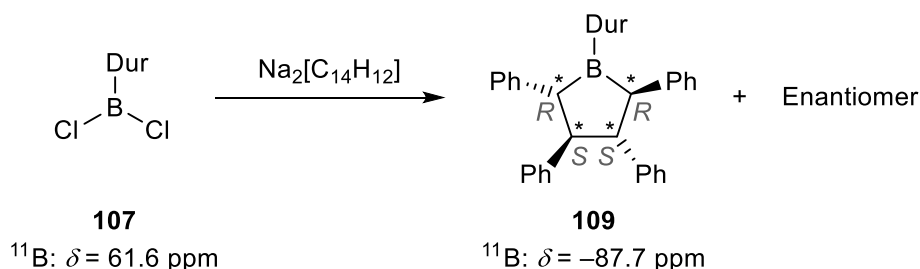
IME·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**), IME·B(*n*Bu)(C₁₄H₁₂) (**102**) und IME^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) durch Umsetzung mit Na₂[C₁₄H₁₂] überführt werden. Hierbei wurden jene als racemische Gemische erhalten, wobei die Phenylgruppen am C₂B-Dreiring ausschließlich *trans* zueinander orientiert sind. Die sterisch gehinderte Rotation um die B–C_{Carben}-Bindung resultiert in einer Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Signale des NHCs im ¹H-NMR-Spektrum. Die Strukturparameter der Molekülstrukturen im Festkörper von **101**, **102** und **103** unterscheiden sich nur geringfügig.



Schema 54: Umsetzung der NHC-stabilisierten Borane **98**, **99** und **100** zu den Borirane **101**, **102** und **103** und Synthese des Platin-Komplexes **105** durch Reaktion von **101** mit [Pt(PET₃)₃].

Die NHC-stabilisierten Borirane **101**, **102** und **103** weisen trotz der enormen Ringspannung eine erstaunlich hohe Stabilität sogar gegenüber Luft und Wasser auf. Während gegenüber [Pt(PCy₃)₂] keine Reaktivität beobachtet wurde, erfolgte bei Umsetzung von IME·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) mit [Pt(PET₃)₃] eine langsame und unvollständige C–H-Bindungsaktivierung am NHC-Rückgrat unter Bildung des Platin(II)-Komplexes **105**. Aufgrund der gehinderten Rotation um die B–C_{Carben}-Bindung wurde hierbei ein racemisches Gemisch von jeweils zwei Rotameren erhalten, welche in den NMR-Spektren in Form zweier Signalsätze zu beobachten waren. Die chemische Verschiebung des platingebundenen Hydrid-Signals bestätigt zudem eine vinylartige Natur des Boriran-Liganden mit starkem *trans*-Effekt. Die Konstitution von **105** im Festkörper konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden, wobei die geringe Qualität des Datensatzes keine Strukturdiskussion zulässt. Erwartungsgemäß ging das Boriran IME^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) mit [Pt(PET₃)₃] keine Reaktion ein, da der IME^{Me}-Ligand keine C–H-Einheiten im NHC-Rückgrat aufweist.

Basenfreie Borirane konnten hingegen weder durch Basenabstraktion aus dem NHC-stabilisierten Boriran **101** mit Hilfe starker Lewisäuren (PPB, $B(C_6F_5)_3$, $AlCl_3$ oder $[Lu\cdot BCl_2][AlCl_4]$), noch durch Reduktion einfacher Dihalogenborane mit $Na_2[C_{14}H_{12}]$ realisiert werden. Während die Umsetzungen mit Lewisäuren entweder mit keiner Reaktion oder mit Zersetzung verbunden waren, bestand eine Schwierigkeit des reduktiven Ansatzes in der Wahl des Lösungsmittels, in welchem das Reduktionsmittel generiert wurde. Die meisten polaren Lösungsmittel führten hierbei direkt zur Zersetzung des Borans und lediglich DME erwies sich als geeignet. Jedoch wurde bei der Umsetzung von $DurBCl_2$ mit $Na_2[C_{14}H_{12}]$ in DME kein Boriran, sondern das Borolan **109** mit syndiotaktisch angeordneten Phenylgruppen gebildet. Die Molekülstruktur im Festkörper offenbarte hierbei ein planar-kordiniertes Boratom.



Schema 55: Synthese des Borolans **109** durch Umsetzung von $DurBCl_2$ mit $Na_2[C_{14}H_{12}]$.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf der Synthese und Reaktivität neuer Phosphan-stabilisierter Diborene. Hierbei konnte zunächst gezeigt werden, dass das sterisch anspruchsvolle Bisphosphan $dppe$ mit $(-B(Mes)Br)_2$ (**115**) bei Raumtemperatur kein Addukt ausbildet. Bei -40 °C konnten neben freiem $dppe$ auch ein Mono- und ein Bisaddukt im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu lieferte die Umsetzung von **115** mit $dmpe$ einen nahezu unlöslichen Feststoff, welcher sich in nachfolgenden Reduktionsversuchen als ungeeignet erwiesen hat. Deshalb wurde eine Eintopfsynthese entwickelt, mit der **115** mit KC_8 in Gegenwart der jeweiligen Bisphosphane zu den *cis*-konfigurierten Diborenen $(=BMe)_2\cdot dmpe$ (**123**), $(=BMe)_2\cdot dmpm$ (**126**) und $(=BMe)_2\cdot dpmp$ (**127**) umgesetzt werden konnte. Ebenfalls konnte $(-B(Mes)Cl)_2$ (**124**) selektiv zum Diboren **123** reduziert werden, wobei kein signifikanter Unterschied in Selektivität oder Reaktionszeit beobachtet wurde. Das *trans*-konfigurierte Diboren $(=B(Mes)\cdot PMe_3)_2$ (**122**) wurde hingegen durch Reduktion des einfach-stabilisierten Diborans $(-B(Mes)Br)_2\cdot PMe_3$ (**119**) dargestellt. Anhand der Molekülstrukturen von **122**, **123**, **126** und **127** im Festkörper konnten die Abstände der B=B-Doppelbindungen (1.55(2)-1.593(2) Å) ermittelt werden. Dabei sind die Boratome nahezu planar von ihren Substituenten umgeben. Durch Analyse der P1-B1-B2-

Winkel konnte zudem gezeigt werden, dass das *trans*-konfigurierte Diboren ($=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) ($116.6(3)^\circ$) und das *cis*-konfigurierte Diboren ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) ($118.7(1)^\circ$) nahezu ungespannte Spezies darstellen, wohingegen die Fünfring-Systeme ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) ($110.6(2)^\circ$) und ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) ($110.4(1)^\circ$) eine signifikante Ringspannung aufweisen. Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, DFT-Rechnungen und UV-Vis-Spektroskopie konnte der Einfluss der Konfiguration, der Ringgröße und der Lewisbase auf die elektronischen Eigenschaften des Diborensystems untersucht werden.

Tabelle 13: Übersicht wichtiger Parameter der Diborene ($=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**), ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**), ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpm}$ (**126**) und ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**).

	NMR		CV			Grenzorbitale			UV-Vis	
	^{11}B [ppm]	^{31}P [ppm]	E_{pc} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]	λ_{max} [nm]	λ_{sch} [nm]
122	16.7	-24.4	-	-1.06	+0.11	-4.823	0.974	5.797	365	290
123	18.1	-21.4	-	-1.00	± 0.00	-4.968	0.887	5.855	340	285
126	24.4	-8.1	-	-0.79	+0.05	-5.148	0.928	6.076	320	-
127	29.3	2.4	-3.17	-0.51	+0.33	-5.436	-0.411	5.025	430	315

Hierbei wurde bei nahezu allen Parametern eine Tendenz in der Reihenfolge **122**, **123**, **126** zu **127** beobachtet. **127** nimmt aufgrund der phosphorgebundenen Phenyl-Substituenten eine gesonderte Rolle im Hinblick auf den HOMO-LUMO-Abstand ein, und es wurde für dieses Diboren erstmals eine Reduktionswelle im Cyclovoltammogramm beobachtet. Einige NMR-Signale der Diborene **122**, **123**, **126** und **127** wurden aufgrund des AA'X-Spinsystems als virtuelle Signale detektiert, bei denen bei geeigneter Auflösung bzw. Signalüberlappung nur die Summe an Kopplungskonstanten ausgewertet werden konnte. Das HOMO ist bei allen Diborenen auf die B–B-Bindung lokalisiert und weist π -Charakter auf.

Versuche, analoge Diborene mit den Lewisbasen dppe, dppbe, dmpbe, $(-\text{PR}_2)_2$ ($\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) oder $\text{HP}(o\text{-Tol})_2$ zu realisieren und vollständig zu charakterisieren, schlugen fehl. Lediglich die Diborene ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dppe}$ (**132**) und ($=\text{BMes})_2\cdot\text{dppbe}$ (**133**) konnten spektroskopisch nachgewiesen werden.

Auch durch reduktive Kupplung von Monoboranen mit chelatisierenden Phosphanen wurde versucht, Diborene darzustellen. Hierzu wurde zunächst die Adduktbildung von Monoboranen und Bisphosphanen untersucht. Während mit dppm kein Addukt nachgewiesen werden konnte, lieferte die Umsetzung von dmpe mit MesBBR_2 das Bisaddukt **148**.

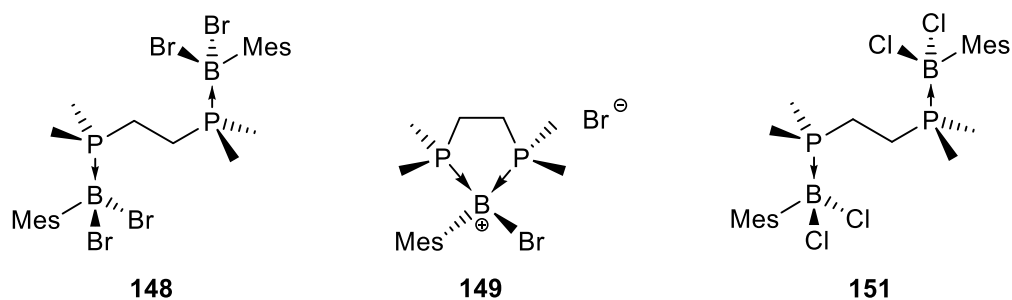


Abbildung 49: Bisaddukt **148**, Boreniumkation **149** und Bisaddukt **151**.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde jedoch auch das Boreniumkation **149** beobachtet, welches sich nicht zur reduktiven Kupplung zum Diboren **123** eignet. Auch bei der Umsetzung von MesBCl_2 mit dmpe wurde neben dem Bisaddukt **151** eine zu **149** analoge Spezies gebildet. Die nachfolgende Reduktion von **148** mit KC_8 in Benzol war mit der Bildung des Diborens $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dmpe}$ (**123**) verbunden, welches allerdings nicht isoliert werden konnte. Auch die Variation des Lösungsmittels, des Reduktionsmittels, der Zugabe, des organischen Restes und der Lewisbase ermöglichte keine selektivere Umsetzung bzw. eine Isolierung des Diborens. Im Gegensatz dazu konnte das Diboren **123** durch reduktive Kupplung des Bisadduktes **151** mit KC_8 in Benzol dargestellt und isoliert werden. Im Vergleich zur Synthese von **123** durch Reduktion von $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) benötigt dieser Ansatz jedoch deutlich längere Reaktionszeiten (zwanzig Tage statt einen Tag) und lieferte schlechtere Ausbeuten (31 % statt 54 %).

Durch Umsetzung mit Wasser konnte $(=\text{B}(\text{Mes}) \cdot \text{PMe}_3)_2$ (**122**) selektiv in das Hydrolyseprodukt **154** überführt werden. Dieses Produkt konnte, aufgrund geringer Spuren Wasser im Reaktionsgemisch, ebenfalls durch *freeze-pump-thaw* Zyklen einer Lösung von **122** erhalten werden. Die Identität von **154** als gemischtes $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diboran konnte mit Hilfe von NMR-Spektroskopie eindeutig erklärt werden.

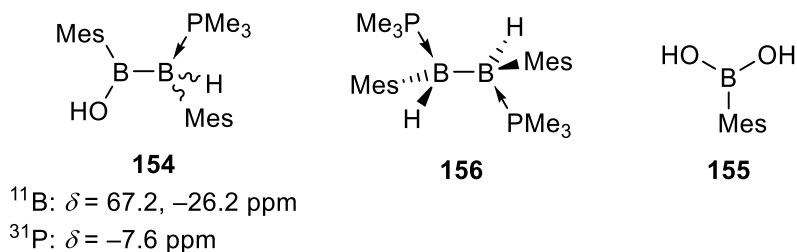


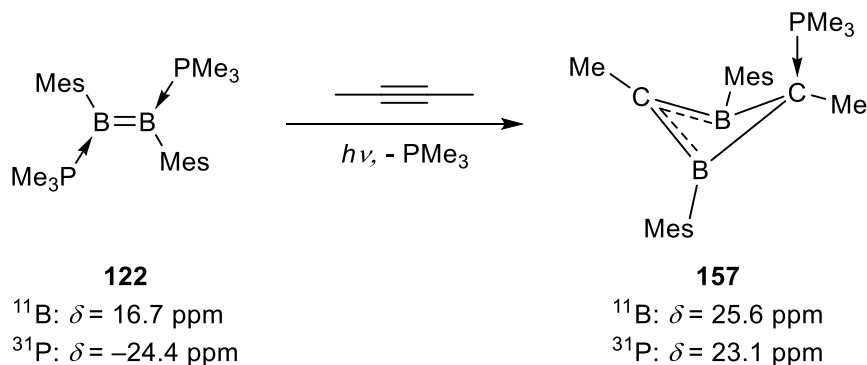
Abbildung 50: Hydrolyseprodukt **154**, $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H}) \cdot \text{PMe}_3)_2$ (**156**) und $\text{MesB}(\text{OH})_2$ (**155**).

Zusätzlich konnten zwei weitere mögliche Zersetzungsprodukte durch Einkristallröntgenstrukturanalysen als $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H}) \cdot \text{PMe}_3)_2$ (**156**) und $\text{MesB}(\text{OH})_2$ (**155**) identifiziert werden.

Die Versuche die Liganden der Diborene ($=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) und $(=B\text{Mes})\cdot\text{dppm}$ (**127**) durch Mono- oder Bisphosphane bzw. IMe auszutauschen verlief nur für **122** mit IMe erfolgreich zum Diboren $(=B(\text{Mes})\cdot\text{IMe})_2$ (**49**).

Auch Cycloadditionsreaktionen unter Beteiligung der B=B-Doppelbindung wurden im Detail untersucht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass weder eine [4+2]-Cycloaddition von Isopren (mit **122**) oder Cyclopentadien (mit **122** oder **123**), noch eine [2+2]-Cycloaddition von Acetylen (mit **127**), 2-Butin (mit **123** oder **127**), Bis(trimethylsilyl)acetylen (mit **122**), Di-*tert*-butyliminoboran (mit **122**), Acetonitril (mit **122**), Cyclohexen (mit **122**), Aceton (mit **127**) oder Methacrolein (mit **123** oder **127**), sowie eine [2+1]-Cycloaddition von Kohlenstoffmonoxid (mit **123** oder **127**) oder Ethylisonitril (mit **127**), noch eine [3+2]-Cycloaddition von Trimethylsilylazid (mit **123** oder **127**) möglich ist.

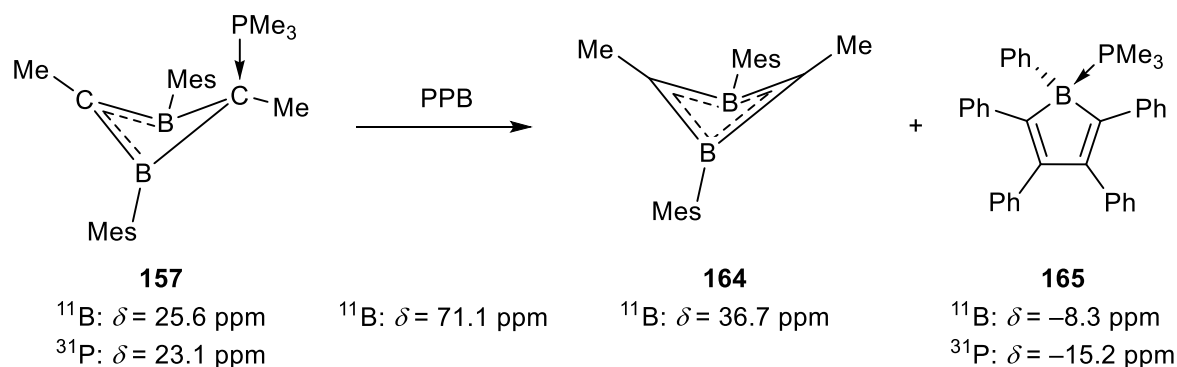
Lediglich mit 2-Butin konnte eine selektive Reaktion von $(=B(\text{Mes})\text{PMe}_3)_2$ (**122**) zum Phosphan-stabilisierten 1,3-Diboreten **157** herbei geführt werden.



Schema 56: Synthese des Phosphan-stabilisierten 1,3-Diboretens **157** durch Umsetzung von **122** mit 2-Butin unter photolytischen Bedingungen.

Diese ungewöhnliche Reaktion beinhaltet formal die Spaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, wobei als möglicher Reaktionsmechanismus eine [2+2]-Cycloaddition zum 1,2-Diboretin mit nachfolgender Isomerisierung zum 1,3-Derivat **157** postuliert werden konnte. DFT-Rechnungen an **157** zufolge besitzt das HOMO π -artigen Charakter und ist über die beiden Boratome und die CMe-Einheit delokalisiert. Demnach konnte **157** als homoaromatisches System mit zwei π -Elektronen identifiziert werden, was durch die negativen NICS-Werte ($\text{NICS}(0) = -20.62$; $\text{NICS}(1) = -6.27$; $\text{NICS}(1)' = -14.59$) und den unterschiedlich langen B-C-Bindungen des Vierrings in der Molekülstruktur im Festkörper (B-C1: 1.465(4) bzw. 1.486(4) Å; B-C3: 1.666(4) bzw. 1.630(4) Å) weiter bestätigt wurde. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegte zudem eine Butterfly-Struktur des 1,3-Diboretens **157** mit einem Kippwinkel $\alpha = 34.4^\circ$. Die Bindung zwischen Phosphoratom und dem Kohlenstoffatom im Vierring liegt mit 1.759(2) Å im Bereich einer dativen Bindung.

Durch Basenabstraktion mit PPB konnte das stabilisierte Diboreten **157** in das basenfreie 1,3-Diboreten **164** überführt werden, welches jedoch nicht isoliert werden konnte. Die NMR-spektroskopischen Parameter von **164** belegen hingegen eindeutig dessen Natur.



Schema 57: Synthese des basenfreien 1,3-Diboretens **164** durch Übertragung von PMe_3 von **157** auf PPB.

Neben Cycloadditionsreaktionen wurde auch das Redoxverhalten des Diborens $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dppm}$ (**127**) untersucht. So verlief die Umsetzung von **127** mit Iod hochselektiv zu einer in Lösung vermutlich diamagnetischen Spezies (NMR-aktiv/ESR-inaktiv). Durch Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper stellte sich jedoch heraus, dass diese Umsetzung zu einer Oxidation der elektronenreichen $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung unter Bildung des Radikalkations **166** führte ($\text{B}-\text{B}$: $1.633(3) \text{ \AA}$). Somit wurde eine signifikante Diskrepanz zwischen kristallographischen und spektroskopischen Befunden beobachtet, weshalb die Natur des Reaktionsproduktes in Lösung nicht eindeutig ermittelt werden konnte.

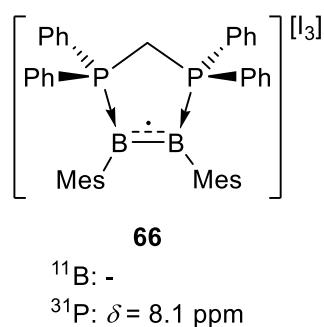
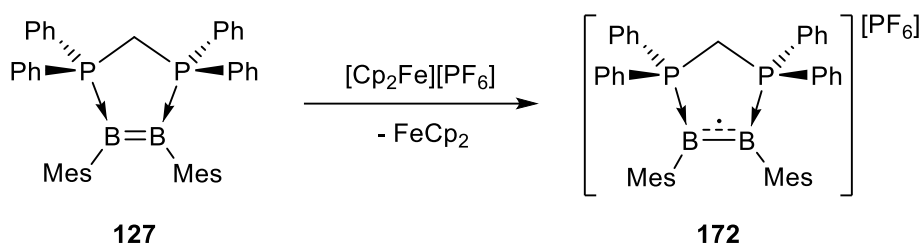


Abbildung 51: Radikalkation **166**.

Aus diesem Grund wurde $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dppm}$ (**127**) auch mit dem Enelektronenoxidationsmittel $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ umgesetzt und ESR-spektroskopisch analysiert. Hierbei konnte im ESR-Spektrum das typische 1:2:1-Triplett bei $g_{\text{iso}} = 2.0023$ mit $A(^{31}\text{P}) = 21 \text{ G}$ (58 MHz) für ein derartiges Radikalkation detektiert werden.



Schema 58: Umsetzung von **127** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ zum Radikalkation **172**.

Die Reduktion von **127** mit Lithium und Natriumnaphthalid lieferte entweder keinen Umsatz (Lithium) oder eine unselektive Zersetzung des Diborens (Natriumnaphthalid). Die Umsetzung mit KC_8 verlief jedoch äußerst selektiv zu einer neuen borhaltigen Spezies (^{11}B : $\delta = 22.4$ ppm; ^{31}P : $\delta = 18.6$ ppm), welche sich in Anwesenheit des Reduktionsmittels jedoch als nicht stabil erwies und somit nicht isoliert werden konnte. Auch der Versuch durch einen Kationenaustausch mit $\text{Li}[\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]$ ein stabileres Produkt zu erhalten schlug fehl.

Im Gegensatz dazu führte die Umsetzung der Diborene $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) und $(=\text{B}(\text{Mes})_2\cdot\text{dppm})$ (**127**) mit $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ zur Bildung der Kupferkomplexe **167** und **168**, deren Molekülstrukturen im Festkörper vergleichbar zu dem analogen NHC-stabilisierten Kupferkomplex **63** sind (B–B: 1.626(3) Å (**167**); 1.628(3) Å (**168**); 1.633(4) Å (**63**)). Beide Spezies zeigen hierbei erwartungsgemäß ein interessantes photophysikalisches Verhalten, wobei dieses lösungsmittelunabhängig ist und Fluoreszenzprozesse für die Emission verantwortlich sind.

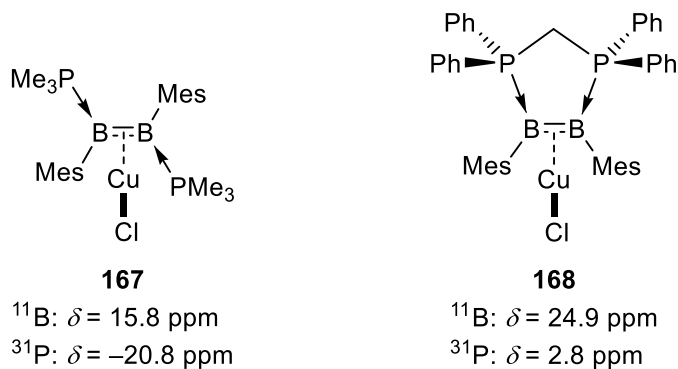


Abbildung 52: Kupferkomplexe **167** und **168**.

Tabelle 14: Photophysikalische Parameter der Diborene **122** und **127** sowie der Kupferkomplexe **167** und **168**.

	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes Shift [cm ⁻¹]	Φ	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_{av} [10 ⁷ s ⁻¹]	τ [ns]	τ_0 [ns]
122 (DEE)	290 (sch), 365	X	-	-	-	-	-	-	-
167 (Toluol)	316, 345 (sch)	564	11300	a)	a)	a)	a)	-	-
167 (THF)	315, 346 (sch)	564	11200	a)	a)	a)	a)	-	-
167 (Festkörper)	b)	535	-	0.16	5.91	12.51	8.60	-	-
127 (Toluol)	320 (sch), 440 (br)	X	-	-	-	-	-	-	-
127 (THF)	315 (sch), 430 (br)	X	-	-	-	-	-	-	-
168 (Toluol)	329, 380	551	8170	0.19	-	-	-	7.80	41
168 (THF)	327, 378	551	8310	0.18	-	-	-	7.25	40

a) Kann aufgrund der geringen Emission nicht bestimmt werden. b) Kann aufgrund der Messmethodik nicht bestimmt werden.

Durch analoge Umsetzung von **127** mit Ag(I)Cl konnte der entsprechende Silberkomplex **169** generiert und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (¹¹B: $\delta = 26.7$ ppm; ³¹P: $\delta = 5.4$ ppm). **169** erwies sich jedoch als nicht stabil und zersetzte sich im Verlauf der Aufarbeitung zu der bekannten tetranukleare Silberverbindung **170**.

Im Rahmen der Reaktivitätsstudien wurden die Diborene **122**, **123** und **127** auch noch mit einer Reihe weiterer Reagenzien wie Catecholboran (mit **122** oder **127**), THF·BH₃ (mit **127**), Brom (mit **127**), Iodchlorid (mit **123**), ZnCl₂ (mit **127**), GaCl₃ (mit **127**), Na[BAr^F₄] (mit **122**), (-SPh)₂ (mit **127**), HCl (**127**), Wasserstoff (mit **122**), Natriumhydrid (mit **127**) und Methanol (mit **127**) versetzt. Hierbei konnte entweder keine Reaktion oder Zersetzung beobachtet werden. Lediglich bei der Umsetzung von **127** mit Methanol konnte das Zersetzungsprodukt Mesityldimethoxyboran (**171**) eindeutig charakterisiert werden.

IV SUMMARY

One part of the present thesis focused on the synthesis and characterization of novel Lewis base borane adducts. In addition to NHCs (IME, IMe^{Me}), the monophosphines PEt₃ and PMe₃ were used as the stabilizing Lewis base. However, not only the Lewis base was varied, but also the boron-bound organic substituent (phenyl, *n*-butyl) in order to evaluate its influence on the electronic structure of the adducts. Thus, the NHC-stabilized boranes IMe·B(*n*Bu)Cl₂ (**99**) und IMe^{Me}·B(Ph)Cl₂ (**100**) were isolated in good yields and could be fully characterized. Including the known adduct IMe·B(Ph)Cl₂ (**98**), a reasonable comparison of the analytical data of the three adducts became feasible. While the structural parameters of **98**, **99** and **100** in the solid state strongly resemble each other, rather long B-C_{carbene} bonds (**98**: 1.621(3) Å; **99**: 1.619(5) Å; **100**: 1.631(3) Å) illustrated the dative character of these interactions.

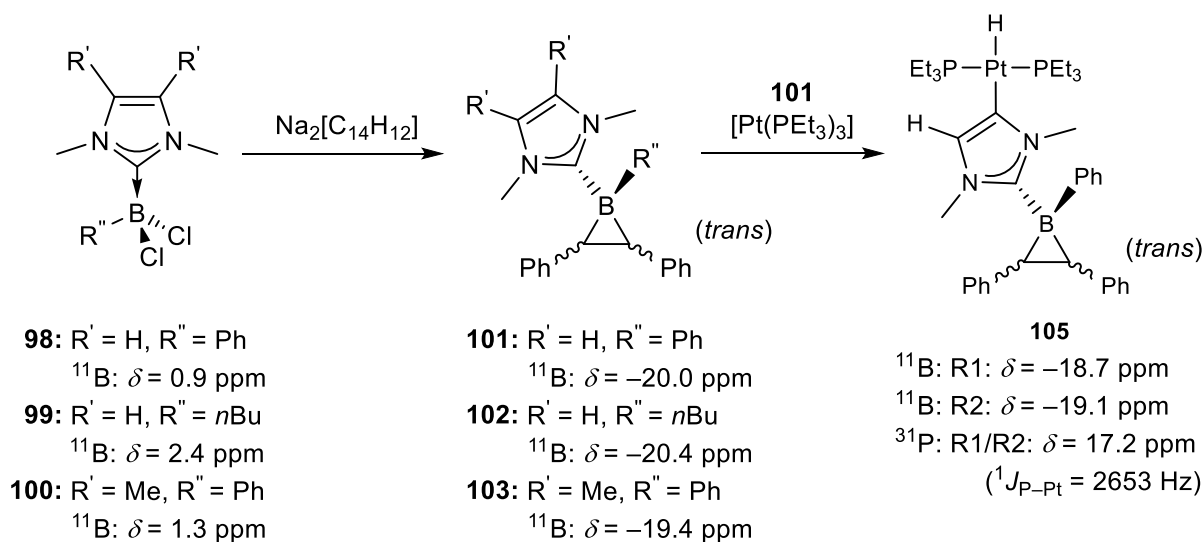
Table 1: Lewis base borane adducts with NMR chemical shifts.

compound	ligand	organic moiety	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]
98	IME	Ph	0.9	-
99	IME	<i>n</i> Bu	2.4	-
100	IME ^{Me}	Ph	1.3	-
112	PEt ₃	Ph	1.5	-1.3
113	PEt ₃	<i>n</i> Bu	2.5	-0.7
114	PMe ₃	Ph	1.0	-13.5

Similarly, the phosphine borane adducts Et₃P·B(Ph)Cl₂ (**112**), Et₃P·B(*n*Bu)Cl₂ (**113**), and Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) showed quite long dative B–P bonds (**112**: 1.987(2) Å; **113**: 1.980(2) Å; **114**: 1.960(3) Å), which is however significantly shorter in Me₃P·B(Ph)Cl₂ (**114**) as those of the PEt₃ adducts **112** and **113**. Since the lewis basicity of PMe₃ is lower than that of PEt₃, this finding is presumably associated with the smaller sterical demand of the PMe₃ ligand.

Attempts to reduce the phosphine borane adducts **112**, **113** and **114** by Na₂[C₁₄H₁₂] consistently proceeded with low selectivities and did not result in the generation of borirane species. The same result was obtained for the reduction of the NHC-stabilized borane IMe·B(Dur)Cl₂. By contrast, the adducts **98**, **99** and **100** featuring NHC ligands in combination with smaller organic moieties were successfully converted selectively into the boriranes IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**), IMe·B(*n*Bu)(C₁₄H₁₂) (**102**) and IMe^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) by reaction with Na₂[C₁₄H₁₂]. Here, the boriranes were isolated as racemic mixtures with *trans*-configured phenyl groups at the C₂B rings. Due to hindered rotation at the

B-C_{carbene}-bond, the signals of the NHC in the ¹H-NMR-spectrum broadened and split, respectively. The molecular structures of **101**, **102** and **103** in the solid state were also determined by X-ray diffraction, and were shown to differ only marginally.

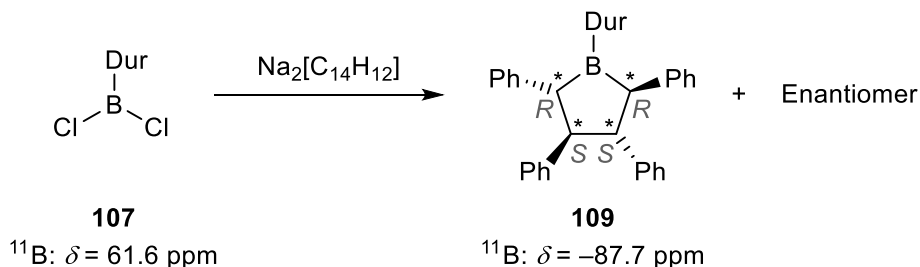


Scheme 1: Reduction of the NHC-stabilized boranes **98**, **99** and **100** affording boriranes **101**, **102** and **103**, and synthesis of the platinum complex **105** by reaction of **101** with [Pt(PEt₃)₃].

Despite the presence of significant molecular ring strain, the NHC-stabilized boriranes **101**, **102** and **103** are surprisingly stable towards air and moisture. While no reaction was observed with [Pt(PCy₃)₂], treatment of IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) with [Pt(PEt₃)₃] resulted in a slow and incomplete C–H bond activation process at the NHC backbone to afford the platinum(II) complex **105**. Due to hindered rotation towards the B–C_{carbene} bond, a racemic mixture of two rotameres was observed, which showed two sets of signals in the NMR spectra. In the ¹H-NMR spectrum the chemical shift of the platinum-bound hydride of **105** further confirmed the vinyl-like nature of the borirane ligand featuring a *trans*-effect. The identity of **105** was also substantiated in the solid state X-ray diffraction, while the poor quality of the crystallographic data prevented any discussion of the structural parameters. As expected, IMe^{Me}·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**103**) did not react with [Pt(PEt₃)₃], because of the lack of C–H moieties within the NHC backbone.

By contrast, the realization of base-free boriranes either by Lewis base abstraction reactions from the NHC-stabilized borirane **101** using strong Lewis acids (PPB, B(C₆F₅)₃, AlCl₃, [Lu·BCl₂][AlCl₄]) or by direct reduction of free dihaloboranes with Na₂[C₁₄H₁₂] was not successful. While the reactions with Lewis acids either suffered any visible conversion or showed complete decomposition of the borirane precursors, the reductive approach was hampered by the choice of an adequate reaction medium in which the reductant can be generated. Thus, most of the suitable polar solvents reacted with the free boranes themselves,

and only DME appeared to be practical. However, reaction of DurBCl_2 with $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in DME did not afford a borirane species. Instead, borolane **109** with syndiotactically-arranged phenyl groups was formed, which was fully characterized in solution, and in the solid state. Thereby a trigonal-planar boron atom was observed.



Scheme 2: Synthesis of borolane **109** by reaction of DurBCl_2 with $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$.

Another main part of the present thesis dealt with the synthesis and reactivity of phosphine-stabilized diborenes. Initially, it was demonstrated that the sterically demanding diphosphine dppe does not form an adduct with $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) at room temperature, while at -40°C dppe, a mono- and a bisadduct were evident in the ^{31}P -NMR spectrum. By contrast, reaction of **115** with dmpe provided an almost insoluble solid, which however, proved unsuitable in subsequent reduction experiments. Consequently, a simple one-pot protocol was developed, which enabled the isolation of the *cis*-configured diborenes $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dmpe}$ (**123**), $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dmpm}$ (**126**) and $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dppm}$ (**127**) by reduction of **115** with KC_8 in the presence of the respective diphosphines. Also $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Cl})_2$ (**124**) could be reduced selectively to diborene **123**, whereat no significant difference was observed in the selectivity or the reaction time. The related *trans*-configured diborene $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) was realized by reduction of the mono-stabilized diborane $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2 \cdot \text{PMe}_3$ (**119**) with KC_8 in the presence of an excess PMe_3 . Analysis of the structural parameters of **122**, **123**, **126** and **127** in the solid state revealed typical B–B distances (1.55(2)-1.593(2) Å) for B=B double bond systems. Thereby all boron atoms are effectively planar. In addition, large P1–B1–B2 bond angles for the *trans*-configured diborene **122** ($116.6(3)^\circ$) and the *cis*-configured diborene **123** ($118.7(1)^\circ$) suggested rather unstrained species, while the five membered ring systems **126** ($110.6(2)^\circ$) and **127** ($110.4(1)^\circ$) feature significant ring strain. The influence of the configuration, the ring size, and the Lewis base on the electronic properties of the diborene systems was further evaluated in detail by NMR spectroscopy, cyclic voltammetry, DFT calculations, and UV-visible spectroscopy.

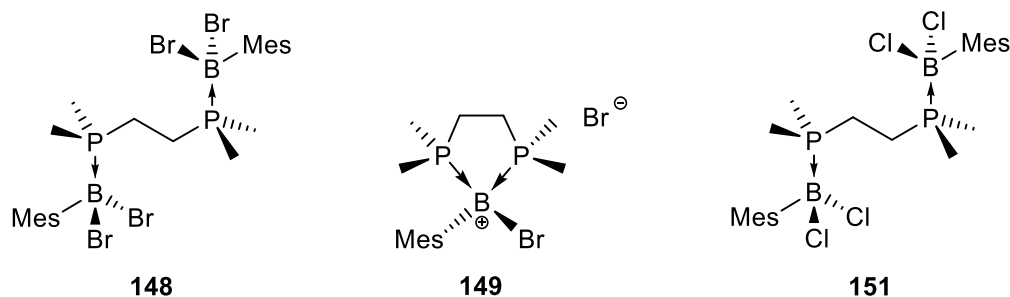
Table 2: Overview of the important parameters of the diborenes (=B(Mes) \cdot PMe $_3$) $_2$ (**122**), (=BMe) $_2$ \cdot dmpe (**123**), (=BMe) $_2$ \cdot dmpm (**126**) and (=BMe) $_2$ \cdot dppm (**127**).

	NMR		CV			frontier orbitals			UV-vis	
	^{11}B [ppm]	^{31}P [ppm]	E_{pc} [V]	$E_{1/2}$ [V]	E_{pa} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔE [eV]	λ_{max} [nm]	λ_{sh} [nm]
122	16.7	-24.4	-	-1.06	+0.11	-4.823	0.974	5.797	365	290
123	18.1	-21.4	-	-1.00	± 0.00	-4.968	0.887	5.855	340	285
126	24.4	-8.1	-	-0.79	+0.05	-5.148	0.928	6.076	320	-
127	29.3	2.4	-3.17	-0.51	+0.33	-5.436	-0.411	5.025	430	315

Here, a tendency was observed in the sequence **122**, **123**, **126** to **127** for all parameters. Thereby **127** is an exceptional compound, due to the phosphorous-bound phenyl moieties, in regard to the HOMO-LUMO gap and the first reduction wave was observed for this diborene in a cyclic voltammogram. Some NMR signals of the diborenes **122**, **123**, **126** and **127** were detected as virtual signals as a result of the AA'X-spin systems. Here, only the sum of the coupling constant can be determined by a suitable resolution of the signals. The HOMO of all diborenes is located on the B–B-bond and possesses π -character.

All attempts to prepare and fully characterize analogous diborenes featuring the Lewis bases dppe, dppbe, dmpbe, (-PR $_2$) $_2$ (R = *p*-MeOC $_6$ H $_4$), and HP(*o*-Tol) $_2$ failed so far, and only the diborenes (=BMe) $_2$ \cdot dppe (**132**) and (=BMe) $_2$ \cdot dppbe (**133**) could be generated and identified spectroscopically in solution.

Subsequently, we studied an alternative approach to realize diborenes by reductive coupling of monoboranes with chelating phosphine ligands. Initially, we focused on the adduct formation process between monoboranes and diphosphines. While no adduct was formed with dppm, reaction of MesBBr $_2$ with dmpe afforded the bisadduct **148**.

**Figure 1:** Bisadduct **148**, boreniumcation **149** and bisadduct **151**.

However, the borenium cation **149** was observed as a side product of this transformation, which itself has proven unsuitable for the reductive coupling to yield diborene **123**. Similarly,

reaction of MesBCl_2 with dmpe afforded a related cationic species in addition to the bisadduct **151**. Subsequent reduction of **148** with KC_8 in benzene led to the formation of $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**), which however, could not be isolated by this route. Variation of the solvent, the reductant, the order of addition, the organic moiety, and the Lewis base exerted no influence on the selectivity of the reduction process or the possibility of isolation of the diborene. Only reduction of **151** with KC_8 in benzene facilitated the isolation of pure $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**). However, the reductive coupling approach required significantly longer reaction times (twenty days) and provided significantly lower yields (31 %) than the synthesis of **123** by reduction of $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (one day; 54%).

Reaction of $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) with water selectively afforded the hydrolysis product **154**, which had already been observed after a few *freeze-pump-thaw* cycles, due to the presence of trace amounts of water in the reaction mixture. The nature of **154** as mixed $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ diborane was clearly verified by NMR spectroscopy.

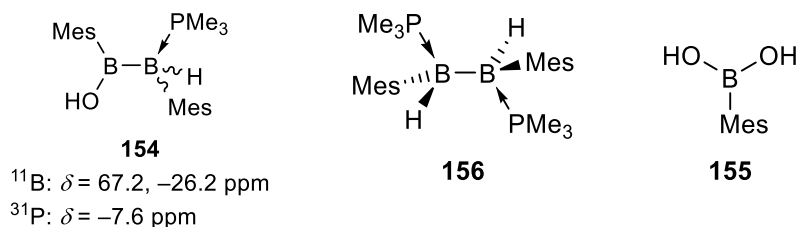


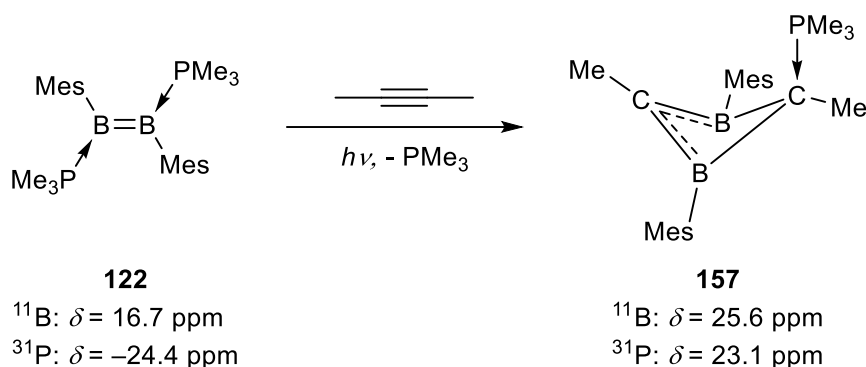
Figure 2: Hydrolysis product **154**, $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**156**) and $\text{MesB}(\text{OH})_2$ (**155**).

Two other possible decomposition products were also identified by X-ray diffraction as $(-\text{B}(\text{Mes})(\text{H})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**156**) and $\text{MesB}(\text{OH})_2$ (**155**).

Experiments of ligand exchange of $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) and $(=\text{BMes})\cdot\text{dppm}$ (**127**) with mono-, diphosphines or IME are only successful for **122** with IME to the diborene $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{IME})_2$ (**49**).

Subsequently, cycloaddition reactions involving the $\text{B}=\text{B}$ double bond system were studied in detail. Here, we could show that neither [4+2]-cycloaddition with isoprene (**122**) or cyclopentadiene (**122/123**), [2+2]-cycloaddition with acetylene (**127**), 2-butyne (**123/127**), bis(trimethylsilyl)acetylene (**122**), di-*tert*-butyliminoborane (**122**), acetonitrile (**122**), cyclohexene (**122**), acetone (**127**), or methacrolein (**123/127**), [2+1]-cycloaddition with CO (**123/127**) or ethylisocyanide (**127**), nor [3+2]-cycloaddition reactions with trimethylsilylazide (**123/127**) are feasible.

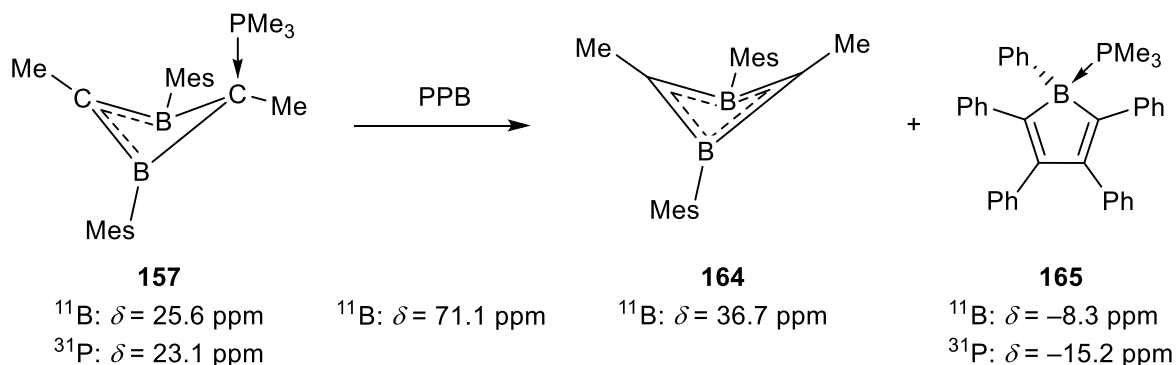
Only 2-butyne showed a selective reaction when treated with $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) to afford the phosphine-stabilized 1,3-diboretene **157**.



Scheme 3: Synthesis of the phosphine-stabilized 1,3-diboretene **157** by reaction of **122** with 2-butyne under photolytic conditions.

This uncommon transformation formally involves cleavage of the $\text{C}\equiv\text{C}$ -triple bond. A plausible mechanism combines the initial formation of the 1,2-diboretene and subsequent isomerisation to the more stable 1,3-diboretene derivative **157**. According to DFT calculations, **157** possesses a π -type HOMO, which is delocalized over the two boron atoms and the CMe moiety. Consequently, **157** features a homoaromatic system with two π -electrons, which was verified by its negative NICS values (NICS(0) = -20.62 ; NICS(1) = -6.27 ; NICS(1)' = -14.59) and the differences in the B–C-bond lengths in the molecular structure in the solid state (B–C1: 1.465(4), 1.486(4) Å; B–C3: 1.666(4), 1.630(4) Å). Furthermore, an X-ray diffraction study on **157** revealed a butterfly structure with a tilt angle α of 34.4° . The bond between the phosphorous and the carbon atom in the ring possesses dative character (1.759(2) Å).

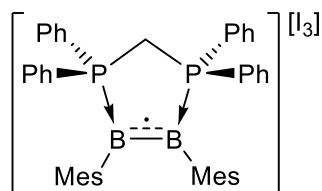
Subsequent reaction of **157** with PPB enabled the generation of the base-free 1,3-diboretene **164**, which could not be isolated. However, the NMR spectroscopic parameters of **164** clearly verified its base-free nature.



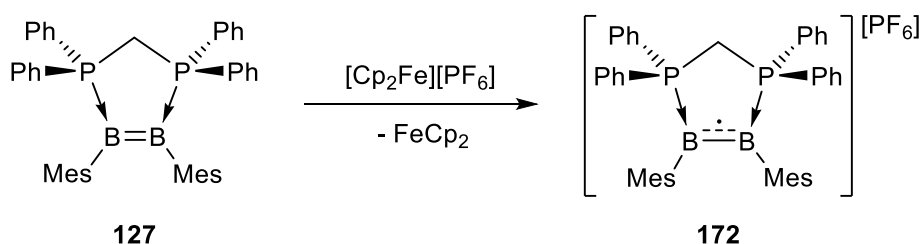
Scheme 4: Synthesis of base-free 1,3-diboretene **164** by transfer of PMe_3 from **157** to PPB.

In addition to cycloaddition reactions, we also studied the redox properties of $(=\text{BMe}_2)_2\text{dppm}$ (**127**). Thus, reaction of **127** with iodine proceeded highly selective to presumably afford a diamagnetic species in solution (NMR-active/EPR-inactive). However, determination of the

molecular structure showed the presence of the radical cation **166** (B–B: 1.633(3) Å), which has been formed by one-electron oxidation of the B=B double bond of **127**. Thus, we observed a significant discrepancy between the spectroscopic and the crystallographic results, for which reason the nature of the primary reaction product in solution remains unknown so far.

**66**¹¹B: -³¹P: $\delta = 8.1$ ppm**Figure 3:** Radical cation **166**.

Accordingly, **127** was also oxidized selectively by reaction with the one-electron oxidant [Cp₂Fe][PF₆], while the reaction mixture was characterized by EPR spectroscopy. Here, a typical 1:2:1 triplet at $g_{iso} = 2.0023$ with $A(^{31}\text{P}) = 21$ G (58 MHz) was found in the EPR spectrum, which strongly suggested the generation of a radical cationic species (**172**).

**127****172****Scheme 5:** Treatment of **127** with [Cp₂Fe][PF₆] to the radical cation **172**.

Reduction of **127** by lithium or sodium naphthalenide did not afford either a reaction (lithium) or an unselective decomposition of the diborene (sodium naphthalenide). Thus, reduction with KC₈ initially indicated a selective transformation to afford a new boron-containing species (¹¹B: $\delta = 22.4$ ppm; ³¹P: $\delta = 18.6$ ppm), which however, readily decomposed during work-up in the absence of the reductant. Also the attempt to stabilize the reduction product by exchange of the cation with Li[BAr^{Cl}₄] was not successful.

By contrast, reaction of (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) and (=BMe)₂·dppm (**127**) with Cu(I)Cl led to the formation of the copper complexes **167** and **168**, respectively, which feature solid state structures comparable to that of the analogous NHC-stabilized copper diborene complex **63** (B–B: 1.626(3) Å (**167**); 1.628(3) Å (**168**); 1.633(4) Å (**63**)). As expected, both species exhibit interesting photophysical properties, which caused by fluorescence processes. The

photophysical data of both complexes are independent from the solvent and the emission is a result of fluorescent processes.

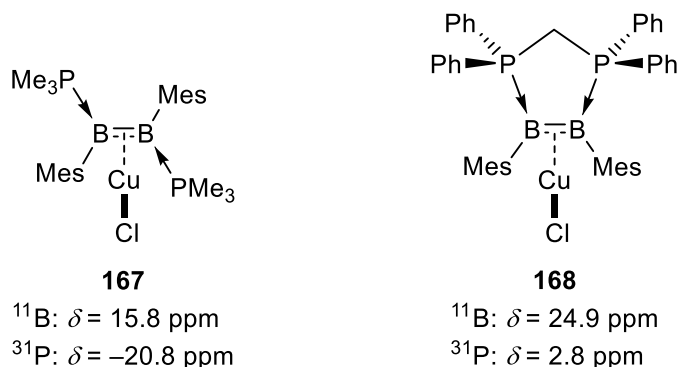


Figure 4: Copper complexes **167** and **168**.

Table 3: Relevant photophysical parameters of the diborenes **122** and **127**, and copper complexes **167** and **168**.

	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Stokes shift [cm^{-1}]	Φ	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_{av} [10^7 s^{-1}]	τ [ns]	τ_0 [ns]
122 (DEE)	290 (sh), 365	X	-	-	-	-	-	-	-
167 (toluene)	316, 345 (sh)	564	11300	a)	a)	a)	a)	-	-
167 (THF)	315, 346 (sh)	564	11200	a)	a)	a)	a)	-	-
167 (solid)	b)	535	-	0.16	5.91	12.51	8.60	-	-
127 (toluene)	320 (sh), 440 (br)	X	-	-	-	-	-	-	-
127 (THF)	315 (sh), 430 (br)	X	-	-	-	-	-	-	-
168 (toluene)	329, 380	551	8170	0.19	-	-	-	7.80	41
168 (THF)	327, 378	551	8310	0.18	-	-	-	7.25	40

a) Cannot be determined due to weak emission. b) Cannot be determined due to the method of measurement.

The analogous silver complex **169** could also be generated by reaction of **127** with Ag(I)Cl and identified spectroscopically in solution (^{11}B : $\delta = 26.7$ ppm; ^{31}P : $\delta = 5.4$ ppm). However, all attempts to isolate this species failed, and **169** consistently decomposed during work-up to afford the known tetranuclear silver complex **170**.

As part of the reactivity studies, diborenes **122**, **123** and **127** were also reacted with numerous other reagents such as catecholborane (**122/127**), $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ (**127**), bromine (**127**), iodine

monochloride (**123**), ZnCl_2 (**127**), GaCl_3 (**127**), $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**122**), $(-\text{SPh})_2$ (**127**), hydrogen (**122**), HCl (**127**), NaH (**127**) and MeOH (**127**). However, either no reaction or decomposition of the diborenes was noticed. Only for the reaction of **127** with MeOH the decomposition product $\text{MesB}(\text{OMe})_2$ (**171**) could be assigned.

V EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Argonatmosphäre (Argon 5.0) durchgeführt und Standard Schlenkline- und Glovebox-Techniken angewandt. Deuterierte Lösungsmittel wurden ebenso wie Fluorbenzol, Aceton und Methanol mittels dreier *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden von geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre destilliert und anschließend über Molekularsieb (4 Å) unter Argonatmosphäre gelagert: DEE, Toluol (Natrium), Benzol, THF, DME, Dioxan (Kalium), Hexan, Pentan (Na/K Legierung), Dichlormethan (P₂O₅) und Acetonitril (CaH₂). Bestrahlungsexperimente wurden an einer 500 W Hg(Xe)-Bogenlampe der Firma Andover Corporation LOT-Oriel durchgeführt. Experimente in der Mikrowelle wurden in einem Discover SP Mikrowellenofen der Firma CEM durchgeführt.

1.2 Analytik

Die gemessenen NMR-Spektren wurden entweder an einem Bruker Avance 500 NMR-Spektrometer (¹H: 500.13 MHz, ¹¹B: 160.46 MHz, ¹³C{¹H}: 125.76 MHz, ³¹P{¹H}: 202.46 MHz), einem Bruker Avance 400 NMR-Spektrometer (¹H: 400.13 MHz, ¹¹B: 128.38 MHz, ³¹P{¹H}: 161.98 MHz) oder einem Avance 300 NMR-Spektrometer (¹¹B: 96.31 MHz, ³¹P: 115.20 MHz) aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur gemessen. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm angegeben und bezieht sich als internen Standard auf das Restprotonensignal (¹H) bzw. die Kohlenstoffkerne (¹³C{¹H}) des Lösungsmittels. Bei den ¹¹B-NMR- bzw. ³¹P-NMR-Spektren wurde als externer Standard BF₃·OEt₂ bzw. 85 % H₃PO₄ verwendet. Konnten die Signale der NMR-Spektren nicht eindeutig zugewiesen werden, wurden zweidimensionale Spektren (COSY, HMBC und HSQC) aufgenommen und zur Auswertung hinzugezogen. Die Elementaranalysen wurden an einem Elementar vario MICRO cube Instrument (Elementar Analysensysteme GmbH) oder an einem CHNS-932 (Leco) unter Zugabe von Vanadiumpentoxid durchgeführt. Alle photophysikalischen Messungen wurden in einer Standard-Quarz-Küvette (1 cm × 1 cm Querschnitt) mit einem Teflonverschluss unter

Argonatmosphäre durchgeführt. UV-Vis Absorptionsspektren wurden entweder an einem Agilent 8453 UV-Vis-Spektrometer oder an einem JASCO-V6660 Spektrometer aufgenommen. Emissionsspektren wurden an einem Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometer gemessen, welches mit einem Doppelmonochromator für Anregung und Emission ausgestattet ist und in einer rechtwinkligen Anordnung betrieben wird. Alle Spektren wurden vollständig korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit des Gerätes. Die photophysikalischen Analysen verwendeten Lösungen, besaßen $A < 0.15$, um innere Filtereffekte zu minimieren. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mithilfe einer kalibrierten Ulbrichtkugel von Edinburgh Instruments (innerer Durchmesser: 150 nm) zusammen mit einem Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometer bestimmt. Jede Probe wurde zweifach analysiert mit konsistenten Werten ± 0.02 . Die Lebenszeiten wurden mittels der TCSPC- (time-correlated single-photon counting) Methode und einem Edinburgh Instruments FLSP920 Spektrometer bestimmt. Die Lösungen des Kupferkomplexes **168** sowie des Diborens **127** wurden mit einem in Pikosekunden (Halbwertsbreite ca. 75 ps) gepulsten (10 MHz) Diodenlaser (377 nm) angeregt. Die IRF (instrument response function) hat eine Halbwertsbreite von ca. 1.0 ns, gemessen an der Streuung einer verdünnten Ludox Suspension, welche mit der Anregungswellenlänge bestrahlt wurde. Die Festkörpermessungen des Kupferkomplexes **167** wurden mit einem in Pikosekunden (Halbwertsbreite ca. 75 ps) gepulsten (5 MHz) Diodenlaser (377 nm) durchgeführt. Die IRF (instrument response function) hat eine Halbwertsbreite von ca. 2.5 ns, gemessen an der Streuung an trockenem Bariumsulfat, welches mit der Anregungswellenlänge bestrahlt wurde. Die Zerfälle wurden aufgenommen, bis 10 000 Impulse mit einer Aufzeichnungslänge von mindestens 1 000 Kanälen detektiert wurden. Der Bandpass des Monochromators wurde eingestellt und ein neuer Dichtefilter auf der Seite der Anregung wurde verwendet, um eine Zählrate unter 25 kHz zu erzeugen. Iterative Rekonvolution der IRF mit einer Zerfallsfunktion und nicht-linearer Least-Square-Analyse wurden zur Auswertung der Daten verwendet. Die Qualität aller Zerfallsfunktionen wurde als zufriedenstellend beurteilt, basierend auf den berechneten Werten der reduzierten χ^2 (jeweils 1.1-1.2) und der Durbin-Watson Parameter (jeweils 1.7-1.8) und der Sichtkontrolle der gewichteten Reste.

1.3 Ausgangsverbindungen

Die im Folgenden aufgeführten Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: IMe ,^[131] PhBCl_2 ,^[132] IMe^{Me} ,^[133] $\text{IMe}\cdot\text{PhBCl}_2$,^[134] $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$,^[91] $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$,^[135] $[\text{Lu}\cdot\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$,^[103] $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2\cdot\text{PMe}_3$,^[62] $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ph}\}_3]$,^[136] Natriumnaphthalid^[130] und

Cu(I)Cl .^[137] $\text{MgAn}\cdot 3\text{THF}$ wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[138] dargestellt, jedoch wurde statt Bromethan 1,2-Dibromethan verwendet.

Nachfolgende Edukte wurden von der Arbeitsgruppe Braunschweig zur Verfügung gestellt:

$\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}_2$, PEt_3 , $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$, PPB , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, AlCl_3 , DurBCl_2 , TerBCl_2 , PMe_3 , $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Br})_2$, $(-\text{B}(\text{Mes})\text{Cl})_2$, Hg , $\text{MesLi}\cdot\text{OEt}_2$, BBr_3 , MesBCl_2 , $[-\text{Mg}(\text{Nacnac})]_2$, TMSThBCl_2 , PCy_3 , 2-Butin, $(\equiv\text{C-TMS})_2$, Di-*tert*-butyliminoboran, Cyclohexen, Ethylisonitril, Trimethylsilylazid, Catecholboran, Iodchlorid, Ag(I)Cl , GaCl_3 , $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, Diphenylsulfid, etherische Salzsäure, $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ und $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$.

Nachfolgende Edukte wurden von der Arbeitsgruppe Gessner zur Verfügung gestellt: $(-\text{P}((p\text{-MeO})\text{C}_6\text{H}_4)_2)_2$ und $\text{HP}(o\text{-Tol})_2$.

Methacrolein wurde käuflich erworben und durch Lagern über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Lithium, Natrium, Kalium und Natriumhydrid wurden käuflich erworben und vor Verwendung frisch geschnitten (im Falle der Erdalkalimetalle) und mit Pentan gewaschen.

Brom wurde käuflich erworben und vor Verwendung umkondensiert.

Iod wurde käuflich erworben und vor Verwendung sublimiert.

Cyclopentadien wurde käuflich erworben und vor Verwendung durch Destillation in der gewünschten Reinheit erhalten.

DMF wurde käuflich erworben und vor Verwendung entgast.

BCl_3 , $n\text{Bu}_3\text{SnCl}$, *trans*-Stilben, *dppe*, *dppm*, *dmpe*, Graphit, 1,2-Dibrombenzol, $\text{P}(\text{OPh})_3$, Celite, *dmpm*, *dppbe*, 1,2-Dibromethan, PPh_3 , Isopren, Acetylen, Kohlenstoffmonoxid, $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ - Lösung, ZnCl_2 und Wasserstoff wurden käuflich erworben und in erhaltener Reinheit bzw. Qualität eingesetzt.

Kaliumgraphit (KC_8) wurde durch die Umsetzung von Graphit (20.36 g, 1.695 mol), welches zuvor für zehn Stunden unter reduziertem Druck auf 180 °C erhitzt wurde, mit Kalium (8.35 g, 214 mmol) bei 180 °C dargestellt und nach zwei Tagen Rühren durch ein Teesieb filtriert.

MesBBR_2 wurde durch Umsetzung einer Lösung von $\text{MesLi}\cdot\text{OEt}_2$ (2.11 g, 10.5 mmol) in Hexan (20 mL) mit einer Lösung von BBr_3 (3.96 g, 15.8 mmol) in Hexan (15 mL) bei -76 °C dargestellt. Durch Umkondensation wird MesBBR_2 in der gewünschten Reinheit erhalten.

A Borirane

1 *n*BuBCl₂

Eine Lösung von einkondensiertem BCl₃ (8.7 mL, 0.10 mmol, 12 g) in Dichlormethan (30 mL) wird bei -86 °C langsam zu einer Lösung von *n*Bu₃SnCl (30.0 g, 92.2 mmol, 25.0 mL) in Dichlormethan (20 mL) getropft. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Durch Umkondensation bei 40 mbar wird *n*BuBCl₂ als farblose Flüssigkeit erhalten (5.44 g, 39.2 mmol, 43 %).

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 1.33-1.20, 1.15-1.00 (m, 6H, B(CH₂)₃CH₃), 0.73 (t, ³J_{H-H} = 7.58 Hz, 3H, B(CH₂)₃CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 63.2 (s).

2 Monoboran-Addukte

2.1 *IMe*·B(*n*Bu)Cl₂ (**99**)

Eine Lösung von *IMe* (1.15 g, 12.0 mmol) in Toluol (25 mL) wird bei -86 °C tropfenweise zu einer Lösung von *n*BuBCl₂ (1.66 g, 11.9 mmol) in Toluol (25 mL) gegeben. Nach dreißig Minuten Rühren wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit Pentan (3×25 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. **99** wird als gräulicher Feststoff erhalten (2.18 g, 9.27 mmol, 78 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Hexan-Lösung gewonnen.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 5.30 (s, 2H, NCH), 3.24 (s, 6H, NCH₃), 2.07-2.00 (m, 2H, BCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.64 (sx, ³J_{H-H} = 7.40 Hz, 2H, BCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.32-1.29 (m, 2H, BCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.11 (t, ³J_{H-H} = 7.37 Hz, 3H, BCH₂CH₂CH₂CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 2.4 (s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 121.47 (s, NCH), 38.03 (s, NCH₃), 29.01, 26.81 (s, B(CH₂)₃CH₃), 14.76 (s, B(CH₂)₃CH₃).

EA (%) für C₉H₁₇BCl₂N₂: ber. C 46.01, H 7.29, N 11.92; gef. C 46.22, H 7.48, N 11.98.

2.2 $\text{IMe}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**100**)

Eine Lösung von PhBCl_2 (954 mg, 6.00 mmol) in Toluol (20 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Suspension von IMe^{Me} (744 mg, 5.99 mmol) in Toluol (25 mL) gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für drei Stunden gerührt, wobei ein brauner Feststoff entsteht. Die überstehende Lösung wird abgenommen, bis zur Trockne eingengt und der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen (3×20 mL). Der farblose Feststoff **100** wird im Vakuum getrocknet (1.12 g, 3.96 mmol, 66 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Hexan-Lösung gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6) $\delta = 8.22\text{--}8.16$ (m, 2H, $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.40\text{--}7.34$ (m, 2H, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.27\text{--}7.22$ (m, 1H, $p\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 3.04 (s, 6H, NCH_3), 1.03 (s, 6H, NCCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.65\text{--}7.59$ (m, 2H, $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.31\text{--}7.25$ (m, 2H, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.24\text{--}7.29$ (m, 1H, $p\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 3.52 (s, 6H, NCH_3), 2.12 (s, 6H, NCCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.3$ (s).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.0$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.53$, 127.96, 127.06 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 124.90 (s, NCCH_3), 34.09 (s, NCH_3), 7.84 (s, NCCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 132.72$, 127.93, 127.11 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 126.34 (s, NCCH_3), 34.81 (s, NCH_3), 9.21 (s, NCCH_3).

EA (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BCl}_2\text{N}_2$: ber. C 55.17, H 6.06, N 9.90; gef. C 55.58, H 6.15, N 9.47.

2.3 $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**112**)

Eine Lösung von PEt_3 (1.8 mL, 12 mmol, 1.4 g) in Hexan (20 mL) wird bei $-86\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von PhBCl_2 (1.90 g, 12.0 mmol) in Hexan (25 mL) gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wird vom Lösungsmittel getrennt, mit Hexan (3×20 mL) gewaschen und in Hochvakuum getrocknet. $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**112**) wird als farbloser Feststoff erhalten (2.40 g, 8.66 mmol, 73 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Hexan-Lösung gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.02\text{--}7.95$ (m, 2H, $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.34\text{--}7.27$ (m, 2H, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.22\text{--}7.17$ (m, 1H, $p\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 1.26 (dq, $^2J_{\text{H-P}} = 10.92$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.66$ Hz, 6H, PCH_2CH_3), 0.59 (dt, $^3J_{\text{H-P}} = 14.70$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.70$ Hz, 9H, PCH_2CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.5$ (d, $^1J_{\text{B-P}} = 108.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.59$ (d, $^3J_{\text{C-P}} = 3.23$ Hz, *o*- C_{PhH}), 127.77, 127.72 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.13$ Hz/ $J_{\text{C-P}} = 2.83$ Hz, *m/p*- C_{PhH}), 10.72 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 35.73$ Hz, PCH_2CH_3), 6.59 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5.43$ Hz, PCH_2CH_3).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.3$ (br q, $^1J_{\text{P-B}} = 94.1$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BCl}_2\text{P}$: ber. C 52.04, H 7.28; gef. C 52.12, H 7.58.

2.4 $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{nBu})\text{Cl}_2$ (113)

Eine Lösung von PEt_3 (1.5 mL, 10 mmol, 1.2 g) in Hexan (25 mL) wird bei -86 °C langsam zu einer Lösung von nBuBCl_2 (1.43 g, 10.3 mmol) in Hexan (25 mL) gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden soweit als möglich im Vakuum entfernt, die verbleibende Mischung in Dichlormethan aufgenommen und mit Hexan überschichtet. Die gewonnenen Kristalle werden im Vakuum gefriergetrocknet und $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{nBu})\text{Cl}_2$ (113) als farblose Kristalle erhalten (1.68 g, 6.54 mmol 64 %).

^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.05$ -1.96 (m, 2H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (sx, $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$ Hz, 2H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.28 (dq, $^2J_{\text{H-P}} = 10.72$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.72$ Hz, 6H, PCH_2CH_3), 1.07 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.38$ Hz, 3H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.99-0.93 (m, 2H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.70 (dt, $^3J_{\text{H-P}} = 14.74$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.76$ Hz, 9H, PCH_2CH_3).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.5$ (d, $^1J_{\text{B-P}} = 100.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.49$ (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9.41$ Hz, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.62 (s, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.60 (s, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 11.04 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 35.73$ Hz, PCH_2CH_3), 6.73 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 4.83$ Hz, PCH_2CH_3).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.7$ (br q, $^1J_{\text{P-B}} = 94.1$ Hz).

EA (%) für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BCl}_2\text{P}$: ber. C 46.74, H 9.41; gef. C 46.84, H 9.48.

2.5 $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (114)

Eine Lösung von PMe_3 (1.2 mL, 12 mmol, 0.91 g) in Hexan (20 mL) wird bei -86 °C langsam zu einer Lösung von PhBCl_2 (1.91 g, 12.0 mmol) in Hexan (25 mL) getropft. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wird vom Lösungsmittel getrennt, mit Hexan (3×15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (114) wird als farbloser Feststoff erhalten (2.28 g, 9.71 mmol, 81 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Hexan-Lösung gewonnen.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.95-8.90 (m, 2H, *m*-C_{Ph}H), 7.32-7.27 (m, 2H, *o*-C_{Ph}H), 7.22-7.17 (m, 1H, *p*-C_{Ph}H), 0.55 (d, ²J_{H-P} = 11.74 Hz, 9H, PCH₃).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.67-7.63 (m, 2H, *m*-C_{Ph}H), 7.34-7.30 (m, 2H, *o*-C_{Ph}H), 7.29-7.24 (m, 1H, *p*-C_{Ph}H), 1.36 (d, ²J_{H-P} = 11.82 Hz, 9H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (d, ¹J_{B-P} = 116.3 Hz).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.7 (d, ¹J_{B-P} = 118.6 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 133.12 (d, ³J_{C-P} = 3.36 Hz, *o*-C_{Ph}H), 127.95, 127.84 (d, J_{C-P} = 3.22 Hz/J_{C-P} = 2.26 Hz, *m/p*-C_{Ph}H), 6.38 (d, ¹J_{C-P} = 41.64 Hz, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -13.5 (br q, ¹J_{P-B} = 107.9 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.9 (br q, ¹J_{P-B} = 112.9 Hz).

EA (%) für C₉H₁₄BCl₂P: ber. C 46.02, H 6.01; gef. C 46.49, H 6.01.

3 Umsetzungen mit Na₂[C₁₄H₁₂]

3.1 zu IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (101)

Eine frisch bereitete Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in THF (20 mL, 0.13 M, 2.5 mmol) wird bei -78 °C langsam innerhalb von zehn Minuten zu einer Lösung von IMe·B(Ph)Cl₂ (**98**) (647 mg, 2.54 mmol) in THF (20 mL) getropft. Nach fünfzehn Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff mit Toluol (2×10 mL) und Diethylether (3×5 mL) gewaschen und mit Dichlormethan (4×10 mL) extrahiert. Durch dreifache Kristallisation bei -30 °C wird **101** als hellgelbe Kristalle erhalten (495 mg, 1.36 mmol, 54 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.12-6.92 (m, 12H, *o/m*-C_{Ph}H), 6.87-6.78 (m, 3H *p*-C_{Ph}H), 6.66-6.61 (m, 2H, NCH), 4.23, 3.03 (br s, 6H, NCH₃), 2.52, 2.17 (d, ³J_{H-H} = 7.50 Hz, 2H, BCH).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = -20.0 (s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.28, 148.80 (s, *i*-C_{Ph}), 134.11, 127.94, 127.62, 127.19, 126.91, 124.55, 124.02, 122.33, 121.38 (s, C_{Ph}H), 121.11 (s, NCH), 35.56, 33.57 (br s, NCH₃).

EA (%) für C₂₅H₂₅BN₂: ber. C 82.43, H 6.92, N 7.69; gef. C 82.49, H 6.86, N 7.87.

3.2 zu $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{nBu})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**102**)

Eine frisch bereitete Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (2.5 mL, 0.22 M, 0.56 mmol) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sehr langsam zu einer Lösung von $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{nBu})\text{Cl}_2$ (**99**) (120 mg, 511 μmol) in THF (15 mL) getropft. Nach einer Stunde wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere vierzig Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Toluol versetzt. Die Suspension wird filtriert und der Feststoff mit Toluol (1 \times 5 mL) gewaschen. Das Filtrat wird auf ca. 2 mL eingeeengt und mit der dreifachen Menge an Hexan versetzt. Der gebildete Feststoff wird erneut mit einer Toluol/Hexan-Mischung versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird im Hochvakuum bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in einer Toluol/Hexan-Mischung aufgenommen. **102** wird als farblose Kristalle erhalten (15.1 mg, 43.9 μmol , 9 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.17\text{-}7.13$, $6.94\text{-}6.87$ (m, 8H, *o/m*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $6.75\text{-}6.68$ (m, 2H *p*- $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $6.53\text{-}6.51$ (m, 2H, NCH), 4.03, 3.08 (br s, 6H, NCH_3), 2.03, 1.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.78$ Hz, 2H, BCH), 1.12-0.81, 0.51-0.30 (m, 6H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.70 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.30$ Hz, 3H, $\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -20.4$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.52$, 150.62 (s, *i*- C_{Ph}), 127.79, 127.66, 125.89, 123.86, 121.42 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 120.72 (s, NCH), 32.64 (s, NCH_3), 26.76 (s, CH_2), 14.31 (s, CH_2CH_3).

3.3 zu $\text{IMe}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**103**)

Eine frisch bereitete Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (9.8 mL, 0.11 M, 1.1 mmol) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zu einer Lösung von $\text{IMe}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**100**) (311 mg, 1.10 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Nach zehn Minuten wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere neunzig Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Diethylether versetzt (10 mL), über Celite filtriert, mit Diethylether (2 \times 10 mL) gewaschen und mit Dichlormethan (3 \times 10 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der erhaltene farblose Feststoff mit Pentan (3 \times 10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (170 mg, 433 μmol , 39 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Hexan-Lösung gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.46\text{-}7.43$ (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.29\text{-}7.24$ (m, 4H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.16\text{-}7.12$ (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.11\text{-}7.07$ (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $7.07\text{-}7.02$ (m, 1H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), $6.94\text{-}6.90$ (m,

^1H , $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 6.83-6.79 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 3.43 (v br, 3H, NCH_3), 2.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.25$ Hz, 1H, BCH), 2.57 (v br, 3H, NCH_3), 2.33 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.25$ Hz, 1H, BCH), 1.19, 0.99 (v br, 6H, NCCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.4$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.33$, 149.21 (s, $i\text{-C}_{\text{Ph}}$), 134.56, 127.93, 127.77, 127.72, 127.51, 124.86, 124.56 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 123.41 (br s, NCCH_3), 122.80, 121.11 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 36.60, 35.52 (br s, $\text{BCH}(\text{Ph})$), 32.85, 31.73 (br s, NCH_3), 7.72 (br s, NCCH_3).

EA (%) für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BN}_2$: ber. C 82.65, H 7.45, N 7.14; gef. C 81.90, H 7.48, N 6.90.

3.4 mit $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}_2$ (46)

Eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (5.2 mL, 0.22 M, 1.1 mmol) wird bei -86 °C sehr langsam zu einer Lösung von $\text{IMe}\cdot\text{B}(\text{Dur})\text{Cl}_2$ (**46**) (359 mg, 1.15 mmol) in THF (25 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und für vier Tage gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle der roten Suspension durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, THF): $\delta = 24.7$ (br s), 1.9 (br s), -16.7 (m), -19.5 (s).

3.5 mit $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (112)

Eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (4.2 mL, 0.28 M, 1.2 mmol) wird bei -86 °C tropfenweise zu einer Lösung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**112**) (322 mg, 1.16 mmol) in THF (25 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Tage gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, THF): $\delta = 1.7$ (br s), 0.8 (br s), -11.2 (br s), -16.8 (d, $J = 104.2$ Hz), -22.3 (d, $J = 114.3$ Hz).

3.6 mit $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{nBu})\text{Cl}_2$ (113)

Eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (10.6 mL, 0.235 M, 2.49 mmol) wird bei -86 °C tropfenweise zu einer Lösung von $\text{Et}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{nBu})\text{Cl}_2$ (**113**) (643 mg, 2.50 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Tage gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, THF): $\delta = 30.6$ (v br), 3.1 (br s), 2.3 (br s), -2.0 (br s), -10.3 (br s), -13.4 (v br).

3.7 mit $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**114**)

Eine frisch bereitete Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ (10.2 mL, 0.216 M, 2.20 mmol) in THF wird bei $-86\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{B}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ (**114**) (518 mg, 2.20 mmol) in THF (20 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, THF): $\delta = 1.6$ (br s), 0.7 (br s), -11.7 (s), -12.0 (s), -12.8 (s), -14.0 (v br).

4 Reaktivität der Borirane gegenüber Platin(0)-Komplexen

4.1 Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) (5.0 mg, $11\text{ }\mu\text{mol}$) in C_6D_6 (0.8 mL) $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (8.2 mg, $11\text{ }\mu\text{mol}$) gegeben. Die Lösung wird für sechs Tage auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

4.2 Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

In einem J. Young NMR-Rohr wird $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (196.6 mg, $294.4\text{ }\mu\text{mol}$) für sechs Stunden bei $1\cdot 10^{-3}$ mbar auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um ein Phosphan abzuspalten und den reaktiven Komplex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ *in situ* zu generieren. Das resultierende Öl wird in Fluorbenzol (0.7 mL) gelöst und $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) (106.0 mg, $291.2\text{ }\mu\text{mol}$) zugegeben. Die Suspension wird für fünf Wochen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit Hexan (2×1 mL) gewaschen. Der Rückstand wird in Toluol (1 mL) gelöst und **105** durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur kristallisiert. Die farblosen Kristalle werden mit Pentan (2×1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (115 mg, $112\text{ }\mu\text{mol}$, 38 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.69$ - 6.94 (br m, 30H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$, R1, R2), 5.92 (br s, 1H, NCH , R1), 5.69 (br s, 1H, NCH , R2), 4.11 (s, 3H, NCH_3 , R2), 3.77 (s, 3H, NCH_3 , R1), 3.16 (s, 3H, NCH_3 , R1), 3.04 (br m, 2H, BCH , R1, R2), 2.82 (s, 3H, NCH_3 , R2), 2.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.40$ Hz, 2H, BCH , R1, R2), 1.57 - 1.12 (br m, 24H, PCH_2CH_3 , R1, R2), 0.96 - 0.60 (br m, 36H, PCH_2CH_3 , R1, R2), -6.53 ppm (t, $^2J_{\text{H-P}} = 17.93$ Hz, $^1J_{\text{H-Pt}} = 699.28$ Hz, 1H, PtH , R2), -6.74 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 16.90$ Hz, $^1J_{\text{H-Pt}} = 698.08$ Hz, 1H, PtH , R1).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.7$ (s, R1), -19.1 (s, R2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 153.61, 153.48, 150.54, 150.18, 149.86, 149.57$ (s, *i*- C_{Ph} , R1, R2), $134.27, 134.01, 127.59, 127.17, 127.03, 124.77, 124.29, 124.07, 122.72, 122.48$ (s, C_{PhH} , R1, R2), 122.24 (s, NCH, R1, R2), $120.73, 120.46$ (s, C_{PhH} , R1, R2), 39.69 (br s, NCH_3 , R2), 38.00 (br s, NCH_3 , R1), 37.17 (br s, BCH, R1, R2), $36.09, 34.82$ (br s, BCH(Ph), R1, R2), 35.40 (s, NCH_3 , R1), 34.03 (s, NCH_3 , R2), 19.04 (br s, PCH_2CH_3 , R1, R2), 8.66 (br s, PCH_2CH_3 , R1, R2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.2$ (m, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2653.0$ Hz, R1, R2).

EA (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{BN}_2\text{P}_2\text{Pt}$: ber. C 55.85, H 6.97, N 3.52; gef. C 55.80, H 6.88, N 3.46.

4.3 Umsetzung von $\text{IME}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**103**) mit $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

In einem J. Young NMR-Rohr wird $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (32.2 mg, 48.3 μmol) für sechs Stunden bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar auf 60°C erhitzt, um ein Phosphan abzuspalten und den reaktiven Trisphosphan-Komplex $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ *in situ* zu generieren. Das resultierende Öl wird in C_6D_6 (0.7 mL) gelöst und $\text{IME}^{\text{Me}}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**103**) (19.0 mg, 48.3 μmol) hinzugegeben. Die Suspension wird für sechs Wochen auf 60°C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5 Versuche zur Darstellung basenfreier Borirane

5.1 NHC-Abstraktionsversuche

5.1.1 Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit PPB

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Suspension von PPB (24 mg, 54 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) (7.0 mg, 19 μmol) gegeben und die Mischung für zweieinhalb Tage auf 80°C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5.1.2 Umsetzung von $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Suspension von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (28.3 mg, 55.3 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) $\text{IME}\cdot\text{B}(\text{Ph})(\text{C}_{14}\text{H}_{12})$ (**101**) (22.3 mg, 61.3 μmol) gegeben und die Mischung für drei Wochen auf 80°C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.8$ (br m), -16.0 (s), -17.5 (s), -24.7 (br s).

5.1.3 Umsetzung von IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) mit AlCl₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Suspension von AlCl₃ (16.3 mg, 122 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) (5.1 mg, 14 μmol) gegeben und die Mischung kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die überstehende Lösung gelb. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis –85 ppm.

5.1.4 Umsetzung von IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) mit [Lu·BCl₂][AlCl₄]

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von [Lu·BCl₂][AlCl₄] (45 mg, 0.13 mmol) in C₆D₆ (1 mL) IMe·B(Ph)(C₁₄H₁₂) (**101**) (21 mg, 58 μmol) gegeben und die Mischung für drei Tage auf 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 55.7 (br s), 5.6 (s), 2.4 (s), 1.2 (s).

5.2 Reduktion von freien Boranen

5.2.1 Reduktion von PhBCl₂ bei tiefen Temperaturen

Zu einer frisch bereiteten Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in THF (20 mL, 0.10 M, 2.0 mmol) wird bei –100 °C eine Lösung von PhBCl₂ (**96**) (305 mg, 1.92 mmol) in Pentan (25 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung eine Stunde gerührt und darauf über zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff durch NMR-Spektroskopie analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = 56.9 (br s), 47.4 (br s), 28.4 (br s).

5.2.2 Reduktion von DurBCl₂ bei tiefen Temperaturen

Zu einer Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in THF (9.0 mL, 2.0 mmol, 0.22 M) wird bei –100 °C festes DurBCl₂ (**107**) (410 mg, 1.91 mmol) gegeben. Anschließend wird die Mischung zwei Stunden gerührt und darauf sehr langsam auf –30 °C erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei –30 °C im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff durch NMR-Spektroskopie analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, CD₂Cl₂): δ = 30.5 (br s).

Der Feststoff wird in Toluol (25 mL) suspendiert und filtriert. Allerdings kann durch Kristallisation aus dieser Toluol-Lösung bei RT bzw. –30 °C, aus einer Toluol/Hexan-Mischung bei RT bzw. –30 °C, aus einer Dichlormethan-Lösung bei RT bzw. –30 °C und aus

einer Dichlormethan/Hexan-Mischung bei RT kein analysenreines Produkt erhalten werden. Auch der Versuch, durch Sublimation das *trans*-Stilben zu entfernen, schlägt fehl.

5.2.3 Versuch der Darstellung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in Benzol

Zu einer Suspension von Natrium (89 mg, 3.9 mmol) in Benzol (15 mL) wird *trans*-Stilben (350 mg, 1.90 mmol) gegeben und die Mischung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach ist die Mischung noch immer farblos mit einem feinen schwarzen Feststoff.

5.2.4 Reduktion von DurBCl_2 in C_6D_6 mit $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF

In einem J. Young NMR-Rohr wird eine Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in THF (1.0 mL, 0.22 M, 0.22 mmol) im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und zu diesem Feststoff eine Lösung von DurBCl_2 (**107**) (48.0 mg, 223 μmol) in C_6D_6 gegeben. Das J. Young NMR-Rohr wird anschließend für fünf Minuten in ein Ultraschallbad gehalten und durch NMR-Spektroskopie die Reaktionsmischung analysiert:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.7$ (br s), 41.0 (br s).

5.2.5 Synthese von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in DME

Zu einer Suspension von Natrium (227 mg, 9.87 mmol) in DME (10 mL) wird *trans*-Stilben (890 mg, 4.93 mmol) gegeben und die Mischung für siebeneinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach ist die Mischung rot.

5.2.6 zu $\text{DurB}(\text{C}_{28}\text{H}_{24})$ (**109**)

Eine frisch bereitete Lösung von $\text{Na}_2[\text{C}_{14}\text{H}_{12}]$ in DME (10 mL, 0.49 M, 4.9 mmol) wird bei -86°C langsam zu einer Lösung von DurBCl_2 (1.06 g, 4.93 mmol) in DME (25 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und einen Tag gerührt. Von der Reaktionsmischung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DME): $\delta = 87.3$ (v br s), 40.3 (s), 30.6 (br s), 6.0 (br s).

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Toluol (20 mL) suspendiert. NaCl wird abfiltriert und mit Toluol (2×10 mL) gewaschen. Die vereinten Filtrate werden vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Feststoff mit Hexan (3×5 mL) und Benzol (3×5 mL) gewaschen, um **109** als farblosen Feststoff zu erhalten (798 mg, 1.58 mmol, 32 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Toluol-Lösung gewonnen.

¹H-NMR (500.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.20-6.94 (m, 20H, C_{Ph}H), 6.75 (s, 1H, C_{Dur}H), 3.89-3.81, 3.49-3.40 (m, 4H, C(Ph)H), 2.02, 1.80 (s, 12H, C_{Dur}CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, CD₂Cl₂): δ = 87.7 (v br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, CD₂Cl₂): δ = 142.65, 140.92 (*i*-C_{Ph}), 133.35, 131.36, 131.19, 128.50, 128.24, 128.18, 127.74, 126.77, 125.10 (C_{Ar}H), 57.48 (C(Ph)H), 20.05, 19.06 (C_{Dur}CH₃).

5.2.7 Reduktion von DurBCl₂ mit 2 Na₂[C₁₄H₁₂] in DME

Eine frisch bereitete Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in DME (14 mL, 0.25 M, 3.5 mmol) wird bei -86 °C langsam zu einer Lösung von DurBCl₂ (373 g, 1.73 mmol) in DME (10 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach zweieinhalb Stunden durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DME): δ = -8.1 (br s), -10.7 (br s).

5.2.8 Reduktion von TerBCl₂ in DME

Eine Lösung von Na₂[C₁₄H₁₂] in DME (10.0 mL, 0.173 M, 1.73 mmol) wird bei -86 °C langsam zu einer Lösung von TerBCl₂ (985 mg, 1.75 mmol) in DME (25 mL) gegeben. Anschließend wird die Mischung sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Tagen ist die violette Suspension grün. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DME): δ = 74.4 (br s), 59.7 (br s).

Zu der Reaktionsmischung wird erneut bei -86 °C langsam Na₂[C₁₄H₁₂] in DME (10.0 mL, 0.173 M, 1.73 mmol) gegeben. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie erneut eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DME): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

B Diborene

1 Untersuchungen zur Adduktbildung zwischen **115** und Phosphanen

1.1 (-B(Mes)Br)₂ (**115**) mit dppe

in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird **115** (10.5 mg, 25.0 μmol) und dppe (10.0 mg, 25.1 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) gelöst und die Mischung NMR-spektroskopisch analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 87.8 (v br s, FWHM = 2600 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -11.7 (br s).

in Toluol-d₈

In einem J. Young NMR-Rohr wird **115** (19.0 mg, 45.3 μmol) und dppe (18.0 mg, 45.3 μmol) in Toluol-d₈ (0.7 mL) gelöst und die Mischung NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen analysiert:

³¹P{¹H}-NMR (293 K, 202.46 MHz, Toluol-d₈): δ = 0.3 (br s), -11.6 (br s, FWHM = 400 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (273 K, 202.46 MHz, Toluol-d₈): δ = 0.7 ppm (br s, FWHM = 350 Hz), -12.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (253 K, 202.46 MHz, Toluol-d₈): δ = 1.3 (br s), 0.1 (br s), -13.3 (d, ³J_{P-P} = 32.9 Hz), -13.7 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (233 K, 202.46 MHz, Toluol-d₈): δ = 1.0 (br s), -0.4 (d, ³J_{P-P} = 34.9 Hz), -13.6 (d, ³J_{P-P} = 36.3 Hz), -14.1 (s).

1.2 (-B(Mes)Br)₂ (**115**) mit dppm

In einem J. Young NMR-Rohr wird **115** (10.5 mg, 25.0 μmol) und dppm (10.0 mg, 25.1 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) gelöst und die Mischung NMR-spektroskopisch analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 86.0 (v br s, FWHM = 1300 Hz).

1.3 (-B(Mes)Br)₂ (115) mit dmpe

In einem J. Young NMR-Rohr wird **115** (35.4 mg, 84.3 μ mol) und dmpe (15.9 mg, 106 μ mol) in C₆D₆ (0.7 mL) gelöst, wobei umgehend ein farbloser, amorpher Feststoff ausfällt. Die Mischung wird NMR-spektroskopisch analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -48.5 (s).

Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff durch NMR-Spektroskopie analysiert:

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.5 (br s), 12.2 (br s), -11.4 (s), -47.9 (s).

Der Feststoff ist annähernd unlöslich in Benzol, Toluol, Fluorbenzol, DME, DEE und THF.

2 Synthese neuer Phosphan-stabilisierter Diborene

2.1 (=B(Mes)·PMe₃)₂ (122)

Eine Lösung von (-B(Mes)Br)₂·PMe₃ (**119**) (1.27 g, 2.56 mmol) und PMe₃ (0.32 mL, 3.09 mmol, 235 mg) in Benzol (25 mL) wird bei Raumtemperatur zu einer Suspension von KC₈ (1.13 g, 8.32 mmol) in Benzol (15 mL) innerhalb von zehn Minuten getropft. Der Kolben, welcher **119** und PMe₃ enthielt, wird mit Benzol gewaschen (2×5 mL) und die Lösungen der Reaktionsmischung zugeführt. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die gelbe Suspension über Celite filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen (2×10 mL) und die vereinten Filtrate werden im Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch sechsfache Kristallisation aus einer Benzol/Pentan-Mischung (2:1) wird **122** in Form gelber Kristalle erhalten (568 mg, 1.38 mmol, 54 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.12-7.10 (br s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 2.74 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.37 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 0.71 (vt, N = |²J_{H-P} + ⁵J_{H-P}| = 9.75 Hz, 18H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 16.7 (s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 149.42 (br s, *i*-C_{Mes}), 141.41 (m, *o*-C_{Mes}CH₃), 132.87 (m, *p*-C_{Mes}CH₃), 127.35 (s, *m*-C_{Mes}H), 26.32 (s, *o*-C_{Mes}CH₃), 21.49 (s, *p*-C_{Mes}CH₃), 14.12 (vt, N = |¹J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 35.14 Hz, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -24.4 (s).

EA (%) für C₂₄H₄₀B₂P₂: ber. C 69.94, H 9.78; gef. C 69.98, H 9.78.

UV-Vis DEE: λ_{abs} = 290 (Schulter), 365 nm.

CV: $E_{1/2}$ = -1.06 V; E_{pa} = +0.11 V.

2.2 (=BMes)₂·dmpe (123)

Reduktion von (-B(Mes)Br)₂

Eine Lösung von (-B(Mes)Br)₂ (**115**) (198 mg, 472 μmol) in Benzol (20 mL) wird zu einer Suspension von dmpe (**118**) (80.2 mg, 537 μmol) und KC₈ (336 mg, 2.49 mmol) in Benzol (20 mL) bei Raumtemperatur getropft. Der Kolben, welcher **115** enthielt, wird mit Benzol gewaschen (1×2 mL) und die Lösung der Reaktionsmischung zugeführt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen (2×10 mL) und die vereinten Filtrate werden im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch dreifache Kristallisation aus einer THF/Pentan-Mischung (1:1) wird **123** in Form hellgelber Kristalle erhalten (105 mg, 256 μmol, 54 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.96 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 2.65 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.26 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 1.39 (m, 4H, P(CH₂)₂P), 0.78 (vt, N = |²J_{H-P} + ⁵J_{H-P}| = 9.55 Hz, 12H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 18.1 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 145.43 (br s, *i*-C_{Mes}) 140.43 (vt, N = |³J_{C-P} + ⁴J_{C-P}| = 5.62 Hz, *o*-C_{Mes}CH₃), 132.70 (vt, N = |⁵J_{C-P} + ⁶J_{C-P}| = 4.30 Hz, *p*-C_{Mes}CH₃), 127.49 (m, *m*-C_{Mes}H), 24.94 (m, *o*-C_{Mes}CH₃), 21.37 (s, *p*-C_{Mes}CH₃), 20.86 (m, P(CH₂)₂P), 14.11 (m, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -21.4 (br s).

EA (%) für C₂₄H₃₈B₂P₂: ber. C 70.29, H 9.34; gef. C 70.08, H 9.28.

UV-Vis THF: λ_{abs} = 285 (Schulter), 340 nm.

CV: E_{1/2} = -1.00 V; E_{pa} = ±0.00 V.

Reduktion von (-B(Mes)Cl)₂

In einem J. Young NMR-Rohr werden zu einer Lösung von (-B(Mes)Cl)₂ (**124**) (12.0 mg, 36.3 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) dmpe (**118**) (6.0 mg, 40 μmol) und KC₈ (22.0 mg, 163 μmol) bei Raumtemperatur gegeben. Nach zwei Minuten färbt sich die überstehende Lösung gelb. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 19.2 (br s).

2.3 (=BMes)₂·dmpm (126)

Eine Lösung von (-B(Mes)Br)₂ (**115**) (182 mg, 433 μmol) in Benzol (7 mL) wird zu einer Suspension von dmpm (**125**) (65.2 mg, 479 μmol) und KC₈ (315 mg, 2.33 mmol) in Benzol

(20 mL) bei Raumtemperatur getropft. Der Kolben, welcher **115** enthielt, wird mit Benzol gewaschen (1×8 mL) und die Lösung der Reaktionsmischung zugeführt. Die Suspension wird für zweieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Benzol (2 mL) aufgenommen und die Suspension über Celite filtriert. Der Feststoff wird mit Benzol gewaschen (2×1 mL) und die vereinten Filtrate werden mit Hexan (4 mL) überschichtet. Durch vierfache Kristallisation wird **126** in Form nahezu farbloser Kristalle erhalten (38.8 mg, 97.8 μmol, 23 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.97 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 2.63 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.29 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 1.37 (t, ²J_{H-P} = 10.48 Hz, 2H, PCH₂P), 0.92 (vt, N = |²J_{H-P}+⁴J_{H-P}| = 9.34 Hz, 12H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 24.4 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 143.88 (br s, *i*-C_{Mes}), 140.09 (vt, N = |³J_{C-P}+⁴J_{C-P}| = 5.36 Hz, *o*-C_{Mes}CH₃), 133.07 (vt, N = |⁵J_{C-P}+⁶J_{C-P}| = 4.03 Hz, *p*-C_{Mes}CH₃), 127.42 (m, *m*-C_{Mes}H), 24.89 (m, *o*-C_{Mes}CH₃), 23.41 (t, ¹J_{C-P} = 41.41 Hz, PCH₂P), 21.35 (s, *p*-C_{Mes}CH₃), 18.43 (vt, N = |¹J_{C-P}+³J_{C-P}| = 30.89 Hz, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -8.1 (br s).

EA (%) für C₂₃H₃₆B₂P₂: ber. C 69.74, H 9.16; gef. C 69.86, H 9.37.

UV-Vis THF: λ_{abs} = 320 nm.

CV: E_{1/2} = -0.79 V; E_{pa} = +0.05 V.

2.4 (=BMes)₂·dppm (127)

Benzol (50 mL) wird unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer festen Mischung von (-B(Mes)Br)₂ (**115**) (101 mg, 240 μmol), dppm (**117**) (91.9 mg, 239 μmol) und KC₈ (162 mg, 1.19 mmol) gegeben. Die Suspension wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Der Rückstand wird mit Benzol gewaschen (3×5 mL), die vereinten Filtrate auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit Hexan (25 mL) überschichtet. Durch dreifache Kristallisation wird **127** in Form roter Kristalle erhalten (60.6 mg, 94.0 μmol, 40 %).

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.45-7.41 (m, 8H, *o*-C_{Ph}H), 7.00-6.92 (m, 12H, *m/p*-C_{Ph}H), 6.87 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 3.43 (t, ²J_{H-P} = 4.78 Hz, 2H, PCH₂P), 2.44 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.19 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 29.0 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.63$ (br s, $i\text{-C}_{\text{Mes}}$), 140.98 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 5.76$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 136.11 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}}| = 49.69$ Hz, $i\text{-C}_{\text{Ph}}$), 133.69 (m, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 132.13 (vt, $N = |^2J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 9.61$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 130.19 (m, $p\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 128.79 (vt, $N = |^3J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}}| = 9.62$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 128.59 (s, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 27.25 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 44.59$ Hz, PCH_2P), 24.74 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 21.30 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.4$ (br s).

EA (%) für $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{P}_2$: ber. C 80.15, H 6.88; gef. C 80.57, H 7.01.

UV-Vis THF: $\lambda_{\text{abs}} = 315$ (Schulter), 443 nm (br).

CV: $E_{\text{pc}} = -3.17$ V; $E_{1/2} = -0.51$ V; $E_{\text{pa}} = +0.33$ V.

3 Versuche zur Synthese weiterer Diborensysteme

3.1 (=BMes) $_2$ ·dppe (132)

bei tiefer Temperatur

Eine Lösung von $(\text{-B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) (102 mg, 243 μmol) und dppe (**116**) (92.0 mg, 231 μmol) in Toluol (20 mL) wird bei -78 °C zu einer Suspension von KC_8 (150 mg, 1.11 mmol) in Toluol (20 mL) getropft. Die Suspension wird für zehn Minuten gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere sechzehn Stunden gerührt. Die Mischung zeigt keine Farbänderung und wird durch NMR-Spektroskopie analysiert:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, Toluol): $\delta = -13.6$ (s), -12.6 (br), -41.4 ppm (s).

bei Raumtemperatur

Benzol (40 mL) wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer festen Mischung von $(\text{-B}(\text{Mes})\text{Br})_2$ (**115**) (330 mg, 786 μmol), dppe (**116**) (314 mg, 788 μmol) und KC_8 (535 mg, 3.96 mmol) gegeben. Die Suspension wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und mit Hexan (2 mL) und Benzol (14 mL) versetzt. Die erhaltenen roten Kristalle sind jedoch von dppe verunreinigt. Versuche zur Reinigung der Substanz durch Sublimation, erneute Kristallisation aus einer THF/Pentan-Mischung bzw. siedendem Benzol oder durch Extraktion mit Hexan schlagen fehl. Folgende Daten können dem Diboren **132** zugeordnet werden:

^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.57\text{-}7.50$ (m, 8H, $o\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.09-6.98 (m, 12H, $m/p\text{-C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 6.75 (s, 4H, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 2.46 (s, 12H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.44-2.36 (m, 4H, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$), 2.18 (s, 6H, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.4$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.9$ (br s).

UV-Vis THF: $\lambda_{\text{abs}} = 304$ (Schulter), 461 nm (br).

3.2 (=BMes) $_2$ ·dppbe (133)

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **115** (10.0 mg, 23.8 μmol) und dppbe (10.6 mg, 23.7 μmol) in Benzol (0.8 mL) bei Raumtemperatur KC_8 (32.7 mg, 242 μmol) gegeben. Nach drei Tagen wird die Suspension über Celite filtriert. Durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur wird ein rotbrauner Feststoff erhalten, der jedoch amorph und von dppbe verunreinigt ist. Weitere Versuche zur Isolierung des Produktes durch sehr langsames Abdampfen einer gesättigten Benzol-Lösung, einer Benzol/THF-Mischung oder einer THF-Lösung schlagen fehl. Folgende Daten können dem Diboren **133** zugeordnet werden:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.74\text{-}7.65$ (m, 8H, *o*-C_{Ph}H), 7.40-7.37 (m, 2H, C₆H₄), 7.05-6.99 (m, 12H, *m/p*-C_{Ph}H), 6.70 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 6.69-6.65 (m, 2H, C₆H₄), 2.22 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.17 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.2$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (s).

3.3 (=BMes) $_2$ ·dmpbe (134)

Synthese von ortho-Phenylquecksilber (139)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an Literaturvorschriften.^[117, 118]

Natriumamalgam wird aus elementarem Quecksilber (15.0 mL, 1.01 mol, 203 g) und frisch geschnittenem Natrium (2.06 g, 89.6 mmol) hergestellt und mit Diethylether (40 mL) überschichtet. Zu dieser Mischung wird langsam 1,2-Dibrombenzol (3.58 mL, 30.1 mmol, 7.10 g) getropft. Nach sechs Tagen heftigem Rühren bei Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abgenommen und der Rückstand mit Wasser versetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das metallische Quecksilber wird abgenommen und die verbleibende Mischung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Der Feststoff wird in wenig heißem Dimethylformamid (DMF) gelöst, bei Raumtemperatur auf die Hälfte des Volumens eingengt und das dabei ausfallende Produkt isoliert. Nach Waschen mit DMF (2×5 mL) und Trocknen bei 100 °C im Hochvakuum wird **139** als farbloses Pulver erhalten (43.0 mg, 155 μmol , 0.5 %).

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.49 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 5.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.5 Hz, 3,6-C_{Ph}H), 7.01 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 5.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.4 Hz, 4,5-C_{Ph}H).

Versuch zur Synthese von 1,2-Bis(diphenylphosphit)benzol (136)

In einem J. Young NMR-Rohr wird *in situ* 1,2-Dilithiobenzol dargestellt. Dazu wird zu einer Suspension von *ortho*-Phenylquecksilber (21.5 mg, 77.5 μmol) in THF (0.6 mL) ein Überschuss Lithium gegeben. Nach zehn Tagen bei Raumtemperatur wird die braunrote Suspension filtriert und zu dem Filtrat zwei Tropfen Triphenylphosphit gegeben. Nach sieben Tage bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, THF): δ = 128.8 (s), 125.2 (s), 124.6 (s), -20.35 (s).

3.4 (=BMes)₂·(-P(*p*-MeOC₆H₄)₂)₂ (140)

In einem J. Young NMR-Rohr werden (-P(*p*-MeOC₆H₄)₂)₂ (**130**) (9.4 mg, 19 μmol), **115** (8.1 mg, 19 μmol) und KC₈ (10.4 mg, 76.9 μmol) mit C₆D₆ (0.8 mL) versetzt. Nach einer Woche bei Raumtemperatur kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden, weshalb die Mischung für sieben Stunden bestrahlt wird. Durch NMR-Spektroskopie wird erneut eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -4.8 (s), -10.1 (s), -18.7 (s), -22.0 (s), -26.1 (s), -30.7 (s), -31.6 (br s).

3.5 (=B(Mes)·P(H)(*o*-Tol)₂)₂ (146)

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **115** (22.6 mg, 53.4 μmol) und HP(*o*-Tol)₂ (23.2 mg, 108 μmol) in Benzol (0.7 mL) KC₈ (7.3 mg, 54 μmol) gegeben. Nach drei Tagen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): δ = 94.6 (s), 10.7 (s), 10.1 (s) -9.0 (m), -15.1 (br m), -28.6 (br s), -30.9 (br s), -44.0 (br s), -57.6 (br s).

4 Reduktive Kupplung von Monoboranen

4.1 Adduktbildung von MesBX₂ mit dmpe

4.1.1 Umsetzung von MesBBr₂ mit dmpe im Verhältnis 2.1:1

Zu einer Lösung von MesBBr₂ (505 mg, 1.74 mmol) in Benzol (25 mL) wird bei Raumtemperatur eine Lösung von dmpe (124.5 mg, 829.2 μmol) in Benzol (20 mL) getropft. Nach dreieinhalb Stunden bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Pentan gewaschen (3×15 mL). Das Bisaddukt **148** wird als farbloser Feststoff erhalten (390 mg, 534 μmol, 64 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Benzol-Lösung gewonnen.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 6.81 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 2.68 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.20 (br m, 4H, P(CH₂)₂P), 2.15 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 0.96 (m, 12H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = -4.9 (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): δ = 142.11 (s, *o*-C_{Mes}H), 137.13 (s, *p*-C_{Mes}H), 130.95 (s, *m*-C_{Mes}H), 27.67 (s, *o*-C_{Mes}CH₃), 20.64 (s, *p*-C_{Mes}CH₃), 19.94 (m, P(CH₂)₂P), 8.19 (m, PCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): δ = -9.3 (br s).

EA (%) für C₂₄H₃₈B₂Br₄P₂: ber. C 39.50, H 5.25; gef. C 39.33, H 5.32.

4.1.2 Umsetzung von MesBBr₂ mit dmpe im Verhältnis 1.8:1

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von MesBBr₂ (15 mg, 52 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) dmpe (4.3 mg, 29 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -3.9 (br s).

Über Nacht kristallisiert ein farbloses Produkt, welches durch NMR-Spektroskopie als reines Bisaddukt **148** identifiziert werden kann. Die abgenommene Lösung wird langsam eingeeengt und die erhaltenen farblosen Kristalle durch Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert. Dabei handelt es sich um das Boreniumkation **149**.

4.1.3 Umsetzung von MesBBr₂ mit dmpe im Verhältnis 1:1

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von dmpe (5.2 mg, 35 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) MesBBr₂ (10 mg, 35 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 63.0$ (br s), -4.0 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): $\delta = -9.1$ (br s).

4.1.4 Umsetzung von MesBCl₂ mit dmpe im Verhältnis 2:1

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von MesBCl₂ (10.7 mg, 53.3 μmol) in C₆D₆ (0.8 mL) dmpe (4.0 mg, 27 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.8$ (br s), 61.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): $\delta = -8.2$ (br s).

4.2 Reduktionsversuche

4.2.1 Reduktion von 148 mit KC₈ in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **148** (25 mg, 35 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) KC₈ (12.6 mg, 93.2 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Bereits nach einigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung gelb. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): $\delta = 19.7$ (br s), -40.2 (t, ¹J_{B-H} = 179.5 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): $\delta = -21.3$ (br s).

Die Suspension wird über Celite filtriert und das Filtrat im Hochvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der verbleibende Feststoff wird mit Pentan (2×2 mL) gewaschen und der Rückstand NMR-spektroskopisch analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm.

4.2.2 Variation des Lösungsmittels

4.2.2.1 Reduktion von 148 mit KC₈ in PhF

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Suspension von **148** (8.0 mg, 11 μmol) in PhF (0.9 mL) KC₈ (10.5 mg, 77.7 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Bereits nach

einigen Minuten färbt sich die überstehende Lösung gelb. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, PhF): $\delta = -4.0$ (br s).

Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird erneut durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, PhF): $\delta = 18.9$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, PhF): $\delta = -21.5$ (br s), -47.1 (br s), -50.2 (s).

Die Suspension wird nach zwei Wochen bei Raumtemperatur über Celite filtriert und der verbleibende Rückstand mit PhF gewaschen (3×1 mL). Die vereinten Filtrate werden langsam bei Raumtemperatur bis zur Trockne eingengt, wobei jedoch keine Kristallisation induziert wird. Auch der Kristallisationsversuch aus einer gesättigten THF/Pentan-Mischung (1:1) liefert **123** nicht als reinen Feststoff.

4.2.3 Variation des Reduktionsmittels

4.2.3.1 Reduktion von **148** mit $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ph}\}_3]$ in C_6D_6

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu **148** (5.2 mg, 7.1 μmol) eine Suspension von $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{t-Bu})\text{Ph}\}_3]$ (14 mg, 28 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Bereits nach einigen Minuten färbt sich die grüne Mischung gelbbraun. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur ist der Ansatz rot gefärbt. Von dieser Mischung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): kein Signal im Bereich von $\delta = 205$ bis -85 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): kein Signal im Bereich von $\delta = 200$ bis -200 ppm.

4.2.3.2 Reduktion von **148** mit $[-\text{Mg}(\text{Nacnac})]_2$ in C_6H_6

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $[-\text{Mg}(\text{Nacnac})]_2$ (12.0 mg, 13.0 μmol) in Benzol (0.8 mL) **148** (4.9 mg, 6.7 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6H_6): $\delta = -40.2$ (t, $^1J_{\text{B-H}} = 179.5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6H_6): kein Signal im Bereich von $\delta = 200$ bis -200 ppm.

Nach einem Tag bei Raumtemperatur wird erneut durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6H_6): kein Signal im Bereich $\delta = 205$ bis -85 ppm.

4.2.3.3 Reduktion von 148 mit MgAn·3THF in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **148** (10.2 mg, 14.0 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) MgAn·3THF (11.2 mg, 26.7 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach dreißig Minuten bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 24.6 (br s), 19.0 (br s), -25.2 (br s), -39.4 (t, ¹J_{B-H} = 179.6 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 11.9 (br s), 9.5 (br s), -11.9 (br s), -21.5 (br s), -17.3 (q, J = 179.5 Hz).

4.2.3.4 Reduktion von 148 mit Li in PhF

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **148** (8.0 mg, 11 μmol) in PhF (0.9 mL) Lithium (2.0 mg, 0.29 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wird der Ansatz für weitere fünf Stunden in ein Ultraschallbad gestellt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Reaktion festgestellt werden.

4.2.3.5 Reduktion von 148 mit Li in Dioxan

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **148** (9.1 mg, 12 μmol) in Dioxan (1.0 mL) Lithium (2.1 mg, 0.29 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wird der Ansatz für einen Tag auf 60 °C erhitzt und anschließend für zweieinhalb Stunden in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, Dioxan): δ = 31.1 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, Dioxan): δ = 9.0 (br s), -49.0 (s), -57.3 (s).

4.2.3.6 Reduktion von 148 mit Natriumnaphthalid in Dioxan

Zu einer Lösung von **148** (101.1 mg, 138.5 μmol) in Dioxan (20 mL) wird eine frisch bereitete Lösung von Natriumnaphthalid in Dioxan (2.35 mL, 0.239 M, 562 μmol) bei Raumtemperatur getropft. Nachdem sich die Mischung vollständig entfärbt hat, wird erneut die gleiche Menge an Natriumnaphthalid zugegeben und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, Dioxan): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, Dioxan): δ = -49.3 (s).

4.2.4 Variation der Zugabe

4.2.4.1 Umsetzung von MesBBr₂ und dmpe mit KC₈ in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von MesBBr₂ (14.2 mg, 49.0 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) dmpe (3.8 mg, 25 μmol) gegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Zu dieser Mischung wird KC₈ (9.8 mg, 73 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die überstehende Lösung färbt sich gelb und nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird eine Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 19.3 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 8.1 (br s), -1.4 (v br s), -8.9 (v br s), -21.2 (br s).

Die Mischung wird über Celite filtriert und der Rückstand mit Benzol (2×1 mL) gewaschen. Die vereinten Filtrate werden im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand durch NMR-Spektroskopie analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

4.2.4.2 Umsetzung von MesBBr₂ mit dmpe und KC₈ in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Suspension von dmpe (**118**) (4.1 mg, 27 μmol) und KC₈ (17.3 mg, 128 μmol) in C₆D₆ (1 mL) MesBBr₂ (**147**) (15.1 mg, 52.1 μmol) gegeben. Unmittelbar darauf wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 62.9 (br s), -3.7 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -9.2 (br s).

Nach vier Wochen bei Raumtemperatur wird erneut durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = -28.8 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (br s).

4.2.5 Variation des Halogen-Substituenten

4.2.5.1 Umsetzung von MesBCl₂ und dmpe mit KC₈ in C₆D₆

Zu einer Lösung von MesBCl₂ (**150**) (308 mg, 1.53 mmol) in Benzol (2 mL) wird eine Lösung von dmpe (**118**) (110 mg, 733 μmol) in C₆D₆ (2 mL) bei Raumtemperatur getropft. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Dieser wird durch Filtration von der überstehenden Lösung getrennt und mit Pentan (2×0.5 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird durch NMR-Spektroskopie das Bisaddukt **151** nachgewiesen:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.8$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.6$ (br s).

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von **151** (6.4 mg, 12 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) KC_8 (9.3 mg, 69 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung gelb. Durch NMR-Spektroskopie kann jedoch keine Umsetzung beobachtet werden. Nach zwanzig Tagen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.9$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.0$ (br s), -22.7 (br s), -49.6 (br s).

Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen (2×0.2 mL). Das Filtrat wird mit der zweifachen Menge an Pentan versetzt und für drei Wochen in einem geschlossenen Schnappdeckelgefäß zur Kristallisation aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle werden mit Pentan gewaschen (2×0.3 mL) und im Vakuum getrocknet. $(=\text{BMes})_2 \cdot \text{dmpe}$ (**123**) wird als hellgelbe Kristalle erhalten (1.5 mg, 3.7 μmol , 31 %).

4.2.6 Variation des borgebundenen organischen Restes

4.2.6.1 Umsetzung von DurBCl_2 und dmpe mit KC_8 in C_6D_6

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von dmpe (**118**) (4.7 mg, 31 μmol) in C_6D_6 (1 mL) DurBCl_2 (**107**) (14.2 mg, 66.1 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Von dieser Mischung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.0$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.8$ (br s).

Zu dieser Suspension wird KC_8 gegeben (18.2 mg, 135 μmol) und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die überstehende Lösung gelb. Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.4$ (br s), 4.0 (br s), -1.6 (br s), -22.0 (br s), -39.0 (br t), $^1J_{\text{B-H}} = 183.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.0$ (br s), -7.0 (br s), -15.9 (br s), -21.0 (br s), -48.1 (br s).

4.2.6.2 Umsetzung von PhBCl₂ und dmpe mit KC₈ in C₆H₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von dmpe (**118**) (8.6 mg, 57 μ mol) in Benzol (1.5 mL) PhBCl₂ (**96**) (17.8 mg, 112 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei entsteht ein farbloser Feststoff. Von dieser Mischung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): δ = 1.6 (br s).

Die überstehende Lösung wird abgenommen und mit KC₈ versetzt (44.0 mg, 326 μ mol) und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur hat sich die überstehende Lösung nicht verfärbt und durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden. Darauf wird die Mischung für einen Tag bei 60 °C erhitzt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): δ = 1.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): δ = -9.0 (br s), -47.3 (br s), -49.3 (br s).

4.2.6.3 Umsetzung von TMSThBCl₂ und dmpe mit KC₈ in C₆H₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von dmpe (**118**) (3.3 mg, 22 μ mol) in Benzol (1 mL) TMSThBCl₂ (**153**) (14.2 mg, 60.0 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Von dieser Lösung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): δ = 48.1 (br s), -1.0 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): δ = -9.6 (br s).

Die Mischung wird von allen leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend in Benzol gelöst (1 mL). Zu dieser Lösung wird KC₈ gegeben (20.4 mg, 151 μ mol) und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die überstehende Lösung gelb. Nach acht Tagen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle der überstehenden orangefarbenen Lösung durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): kein Signal im Bereich von δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): δ = -49.5 (s).

4.2.7 Variation der Lewisbase

4.2.7.1 Umsetzung von MesBBr₂ und dppm mit KC₈ in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von MesBBr₂ (**147**) (128 mg, 442 μ mol) in C₆D₆ (0.7 mL) dppm (65.2 mg, 170 μ mol) gegeben und die Mischung kräftig geschüttelt. Von dieser Lösung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 61.8 (br s).

Zu dieser Lösung wird ein Überschuss KC₈ gegeben und die Mischung erneut kräftig geschüttelt. Nach acht Tagen bei Raumtemperatur kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

4.2.7.2 Umsetzung von MesBBr₂ und dmpm mit KC₈ in C₆D₆

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von MesBBr₂ (**147**) (19.6 mg, 67.6 μ mol) in C₆D₆ (0.4 mL) eine Lösung von dmpm (4.2 mg, 31 μ mol) in C₆D₆ (0.4 mL) gegeben und die Mischung kräftig geschüttelt. Von dieser Lösung wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 63.5 (br s), -3.5 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -6.1 (br s).

Zu dieser Lösung wird KC₈ (22.2 mg, 164 μ mol) gegeben und die Mischung erneut kräftig geschüttelt. Nach neunzehn Tagen bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 26.0 (br s), -14.4 (br s), -22.4 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 7.4 (m), -0.4 (s), -7.1 (br s), -42.3 (m), -51.2 (s), -55.7 (s), -57.4 (s), -57.7 (s).

Die Mischung wird über Celite filtriert und der Rückstand mit Benzol (2×0.5 mL) gewaschen. Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch analysiert:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 24.9 (br s), -14.5 (br s), -22.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -0.6 (br s), -7.7 (br s), -55.7 (s), -57.4 (s), -57.7 (s).

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Lösung bzw. einem Benzol/Pentan-Mischung kann kein Produkt isoliert werden.

5 Reaktivität Phosphan-stabilisierter Diborene

5.1 Stabilität

5.1.1 unter photolytischen Bedingungen

(=B(Mes)·PMe₃)₂

In einem J. Young NMR-Rohr wird eine Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (6.1 mg, 15 µmol) in C₆D₆ (0.7 mL) für drei Tage mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 17.7 (br s), -11.3 (br s), -21.9 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -4.6 (br s), -7.2 (br s), -24.4 (br s), -62.4 (br s).

(=BMes)₂·dmpe

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird eine Lösung von (=BMes)₂·dmpe (**123**) (6.3 mg, 15 µmol) in DEE (0.9 mL) für fünfeinhalb Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DEE): δ = 19.5 (br s), -10.8 (br s).

(=BMes)₂·dppm

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (4.9 mg, 7.6 µmol) in Benzol (0.7 mL) für zwanzig Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): δ = 29.1 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): δ = 2.6 (br s), -14.8 (s), -22.3 (s).

5.1.2 Synthese von 154

mit Vakuum

Eine Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (5.5 mg, 13 µmol) in Toluol (1 mL) wird zwei *freeze-pump-thaw* Zyklen in flüssigem Stickstoff unterworfen. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff NMR-spektroskopisch analysiert:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.05 (br s, 1H, *m*-C_{Mes1}H), 6.96 (br s, 1H, *m*-C_{Mes1}H), 6.79 (s, 2H, *m*-C_{Mes2}H), 6.01 (v br s, 1H, OH), 2.56 (br s, 3H, *o*-C_{Mes1}CH₃), 2.47 (s, 6H,

o -C_{Mes2}CH₃), 2.44-2.40 (m, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.31-2.29 (m, 3H, p -C_{Mes1}CH₃), 2.24 (s, 3H, p -C_{Mes2}CH₃), 0.54 (d, $^2J_{H-P}$ = 10.28 Hz, 9H, PCH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 69.4 (br s), -26.5 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -6.5 (br s).

ohne Vakuum

Eine Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (7.1 mg, 17 μ mol) in DEE (1 mL) wird zweimal bei -196 °C eingefroren und wieder auf RT erwärmt. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung. Der Druckausgleich findet über einen Blasenähler statt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff NMR-spektroskopisch analysiert:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.05 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.96 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.79 (s, 2H, m -C_{Mes2}H), 6.02 (v br s, 1H, OH), 2.56 (s, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.47 (s, 6H, o -C_{Mes2}CH₃), 2.44-2.40 (m, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.31-2.29 (m, 3H, p -C_{Mes1}CH₃), 2.24 (s, 3H, p -C_{Mes2}CH₃), 0.54 (d, $^2J_{H-P}$ = 10.12 Hz, 9H, PCH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): δ = 69.3 (br s), -26.6 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -6.4 (br s).

mit Wasser

In einem J. Young NMR-Rohr wird eine Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (15.7 mg, 38.1 μ mol) in C₆D₆ (0.8 mL) mit entgastem Wasser (12.0 mg, 666 μ mol) versetzt und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei entfärbt sich die gelbe Mischung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum unter leichtem Erwärmen entfernt und der verbleibende Feststoff NMR-spektroskopisch analysiert:

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.04 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.96 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.79 (s, 2H, m -C_{Mes2}H), 6.01 (v br s, 1H, OH), 2.55 (br s, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.47 (s, 6H, o -C_{Mes2}CH₃), 2.42-2.40 (m, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.31-2.29 (m, 3H, p -C_{Mes1}CH₃), 2.24 (s, 3H, p -C_{Mes2}CH₃), 0.55 (d, $^2J_{H-P}$ = 10.25 Hz, 9H, PCH₃).

¹H{¹¹B(-27 ppm)}-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.04 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.96 (s, 1H, m -C_{Mes1}H), 6.79 (s, 2H, m -C_{Mes2}H), 6.01 (v br s, 1H, OH), 2.55 (br s, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.55 (d, $^2J_{H-P}$ = 39.88 Hz, 1H, BH), 2.47 (s, 6H, o -C_{Mes2}CH₃), 2.42-2.40 (m, 3H, o -C_{Mes1}CH₃), 2.31-2.29 (m, 3H, p -C_{Mes1}CH₃), 2.24 (s, 3H, p -C_{Mes2}CH₃), 0.55 (d, $^2J_{H-P}$ = 10.25 Hz, 9H, PCH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): δ = 67.2 (v br s), -26.2 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.61$ (br s, $i\text{-C}_{\text{Mes}2}$), 144.11 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 8.44$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 141.54 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 4.83$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 140.50 (br s, $i\text{-C}_{\text{Mes}1}$), 137.00 (br s, $o\text{-C}_{\text{Mes}2}\text{CH}_3$), 135.59 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}2}\text{CH}_3$), 134.03 (m, $p\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 129.11 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 2.42$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{H}$), 128.60 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.41$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{H}$), 127.77 (s, $m\text{-C}_{\text{Mes}2}\text{H}$), 26.54 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 25.11 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 22.58 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}2}\text{CH}_3$), 21.32 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}2}\text{CH}_3$), 21.20 (m, $p\text{-C}_{\text{Mes}1}\text{CH}_3$), 12.58 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 36.73$ Hz, PCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -NMR (115.20 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (s).

$^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (115.20 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (ddez, $^2J_{\text{P-H}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{P-B}} = 39.8$ Hz).

5.1.3 Versuche zum Austausch der Lewisbase

5.1.3.1 (=B(Mes)·PMe₃)₂

PEt₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (3.5 mg, 8.5 μmol) in Benzol (0.7 mL) PEt₃ (32 mg, 0.27 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird nach fünf Tagen bei RT für sieben Stunden bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

dmpe

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (3.5 mg, 8.5 μmol) in Benzol (0.8 mL) dmpe (36 mg, 0.24 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird nach einem Tag bei RT für sechs Tage bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

IMe

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (7.1 mg, 17 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) IMe (6.4 mg, 67 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach drei Tagen bei RT wird durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet. Darauf wird der Ansatz für sechs Stunden bei 60 °C erhitzt und durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.2$ (br s), 17.9 (br s), -17.4 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 89.5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.3$ (br s), -62.5 (s).

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen von **122** und freiem Phosphan auch Signale des IMe-stabilisierten Diborens (**49**) detektiert. Anschließend wird durch kurzes

Anlegen eines Vakuums das Reaktionsgefäß unter verminderten Druck gesetzt und für neun Tage bei Raumtemperatur gelagert. Durch NMR-Spektroskopie kann keine weitere Umsetzung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird für achtzehn Stunden bei 60 °C erhitzt und durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.1$ (br s), 25.3 (br s), 17.9 (br s), -5.9 (br s), -17.4 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 92.5$ Hz).

5.1.3.2 (=BMes)₂·dppm

PCy₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5.0 mg, 7.8 μmol) in C_6D_6 (0.9 mL) PCy₃ (2.1 mg, 7.5 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für drei Tagen bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

PPh₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5.1 mg, 7.8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) PPh₃ (4.9 mg, 19 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für drei Tagen bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

PMe₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (4.9 mg, 7.8 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) PMe₃ (29 mg, 381 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für drei Tage bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

IMe

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5.0 mg, 7.8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) IMe (10 mg, 0.10 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wird der Ansatz fünfzehn Minuten in der Mikrowelle (Programm: dynamisch, 300 W, 80 °C) erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5.2 Cycloadditionsreaktionen

5.2.1 [4+2]-Cycloadditionen

5.2.1.1 Umsetzung von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ mit Isopren

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (4.9 mg, 12 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) Isopren (60 mg, 0.88 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für drei Tage bei 60 °C erhitzt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 88.4$ (br s), 74.2 (br s).

Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Der Rückstand besteht aus einem komplexen Produktgemisch.

5.2.1.2 Umsetzungen mit Cyclopentadien

$(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (6.1 mg, 15 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) Cyclopentadien (50 mg, 0.76 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für viereinhalb Stunden bei 60 °C erhitzt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.1$ (br s), 17.5 (br s), -17.0 (br s), -20.0 (br s).

Nach weiteren vier Tagen bei 60 °C wird erneut eine Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 88.5$ (v br s), 31.9 (br s), 17.2 (br s), -15.6 (m), -20.3 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.7$ (br s), -7.4 (br s), -11.2 (m), -13.6 (m), -24.3 (br s), -27.0 (s), -61.8 (br s).

$(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpe}$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) (20 mg, 49 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) Cyclopentadien (50 mg, 0.76 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach zwei Stunden bei RT wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.5$ (br s), 1.5 (s), -20.7 (br s), -26.8 (m).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.1$ (br s), -0.3 (br s), -21.1 (br s), -47.5 (m) -48.3 (br s).

Nach Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ für vier Tage wird erneut eine Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.7$ (v br s), 19.3 (br s), 1.6 (s), -20.7 (br s), -27.2 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.7$ (br s), -0.4 (br s), -1.8 (br s), -21.3 (br s), -47.6 (m), -48.6 (br s).

5.2.2 [2+2]-Cycloadditionen

5.2.2.1 Umsetzung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ mit Acetylen

In einem J. Young NMR-Rohr wird die Argonatmosphäre über einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5.0 mg, $7.8\text{ }\mu\text{mol}$) in C_6D_6 (0.7 mL) durch Acetylen ausgetauscht und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach eineinhalb Wochen bei RT, drei Tagen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ sowie nach sieben Stunden Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe zeigt die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie keine Umsetzung.

5.2.2.2 Umsetzungen mit 2-Butin

Synthese des Phosphan-stabilisierten 1,3-Diboretens **157**

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (21.4 mg, $51.9\text{ }\mu\text{mol}$) mit einer Lösung von 2-Butin (48 mg, 0.88 mmol) in Diethylether (0.7 mL) versetzt und anschließend für dreieinhalb Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei sich der Ansatz entfärbt und einige Male geschüttelt wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen ($1\times 1\text{ mL}$) und anschließend getrocknet. **157** wird als farbloser Feststoff erhalten (16.1 mg, $41.3\text{ }\mu\text{mol}$, 80 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Diethylether-Lösung gewonnen.

^1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.98$ (s, 4H, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 2.51 (s, 12H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.46 (d, $^5J_{\text{H-P}} = 10.05\text{ Hz}$, 3H, B_2CCH_3), 2.31 (s, 6H, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 19.55\text{ Hz}$, 3H, $\text{B}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{PMe}_3$), 0.72 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 11.55\text{ Hz}$, 9H, PCH_3).

^1H -NMR (500.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.76\text{-}6.75$ (m, 4H, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 2.29 (s, 12H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.23 (s, 6H, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 1.98 (d, $^5J_{\text{H-P}} = 9.90\text{ Hz}$, 3H, B_2CCH_3), 1.54 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 11.60\text{ Hz}$, 9H, PCH_3), 1.32 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 19.51\text{ Hz}$, 3H, $\text{B}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{PMe}_3$).

^{11}B -NMR (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.6$ (br s).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.2$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.80$ (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 135.11 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 128.13 (s, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 24.34 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 21.3 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 17.64 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 5.53$ Hz, B_2CCH_3), 14.26 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.87$ Hz, $\text{B}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{PMe}_3$), 11.45 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 59.65$ Hz, PCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.06$ (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 135.33 (m, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 127.76 (s, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 23.96 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 21.06 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 17.05 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 5.52$ Hz, B_2CCH_3), 14.21 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.92$ Hz, $\text{B}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{PMe}_3$), 12.49 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 59.95$ Hz, PCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.1$ (s br).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 25.3$ (s br).

EA (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{P}$: ber. C 76.96, H 9.56; gef. C 76.78, H 9.43.

Synthese des freien 1,3-Diboretens 164

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von Phosphan-stabilisiertem 1,3-Diboreten (**157**) (5.1 mg, 13 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) PPB (7.7 mg, 17 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für sieben Tage bei 60 °C und drei Tage bei 80 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie können folgende Signale dem PMe_3 -Borol-Addukt **165** zugeordnet werden:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.3$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.2$ (br s).

Durch NMR-Spektroskopie können folgende Werte dem freien 1,3-Diboreten zugeordnet werden:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.87$ (s, 4H, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 2.55 (s, 12H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.20 (s, 6H, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 1.92 (s, 6H, B_2CCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.7$ (br s).

(=BMes) $_2$ ·dmpe

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) (3.5 mg, 8.5 μmol) in DEE (0.8 mL) 2-Butin (48 mg, 0.88 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für fünf Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und während dieser Zeit einige Male geschüttelt. Dabei entfärbt sich die leicht gelbe Mischung. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = -26.1$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, DEE): $\delta = -0.1$ (br s), -47.2 (br s).

Durch langsames Abdampfen der Reaktionsmischung kann kein analysenreines Produkt isoliert werden.

(=BMes)₂·dppm

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (9.0 mg, 14 µmol) in C₆D₆ (0.7 mL) 2-Butin (48 mg, 0.88 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach zwanzig Stunden bei 80 °C kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden. Nach Bestrahlung für zwei Tage mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe wird erneut eine Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt:

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 9.3 (br s), 2.6 (br s), -14.8 (s), -22.3 (s), -40.6 (s).

5.2.2.3 Umsetzung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ mit Bis(trimethylsilyl)acetylen

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (4.9 mg, 12 µmol) in DEE (0.8 mL) Bis(trimethylsilyl)acetylen (8.0 mg, 47 µmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für zwanzig Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DEE): δ = 87.3 (br s), 74.4 (br s), 67.1 (br s), 54.0 (br s), 17.4 (br s), -26.5 (br s).

³¹P-NMR (161.98 MHz, DEE): δ = -6.2 (br s), -24.1 (br s), -62.2 (br s).

Nach sechs Tagen Bestrahlung ist die vormals gelbe Mischung farblos und es wird eine Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, DEE): δ = 87.3 (br s), 67.1 (br s), 53.5 (br s), 31.2 (br s), -26.5 (br s), -28.6 (m).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, DEE): δ = -6.0 (br s), -62.1 (br s).

5.2.2.4 Umsetzung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ mit Di-*tert*-butyliminoboran

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (12 mg, 29 µmol) in DEE (0.9 mL) Di-*tert*-butyliminoboran (50 mg, 0.36 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für zwei Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 50.3$ (br s), 41.0 (br s), 36.1 (br s), 32.1 (m), 26.0 (m), 17.3 (br s), 5.4 (br s), 2.2 (br s), 1.3 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, DEE): $\delta = -6.1$ (m), -24.1 (br s), -62.4 (br s).

5.2.2.5 Umsetzung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ mit Acetonitril

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (10 mg, 24 μmol) in DEE (0.7 mL) Acetonitril (31 mg, 0.76 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für zwei Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei sich die gelbe Reaktionslösung entfärbt. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 50.0$ (br s), -26.3 (br s).

Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand durch NMR-Spektroskopie analysiert:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): kein Signal im Bereich $\delta = 205$ bis -85 ppm.

5.2.2.6 Umsetzung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ mit Cyclohexen

In einem Quarzglas-NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{B}(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (5.5 mg, 13 μmol) in DEE (1 mL) Cyclohexen (32 mg, 0.39 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für zweieinhalb Stunden mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei sich die gelbe Reaktionslösung entfärbt. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 58.7$ (br s), 14.7 (br s), -10.8 (br s), -17.3 (br s), -24.0 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, DEE): $\delta = -9.4$ (m), -12.4 (br s), -62.5 (br s).

5.2.2.7 Umsetzung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ mit Aceton

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (4.9 mg, 7.8 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) Aceton (32 mg, 0.55 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach drei Tagen bei RT kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

5.2.2.8 Umsetzungen mit Methacrolein

$(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dmpe}$ (**123**) (3 mg, 7 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) Methacrolein (2.1 mg, 28 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig

geschüttelt. Anschließend wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.1$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.4$ (br s), -21.3 (br s), -47.9 (m).

Die gelbe Reaktionslösung entfärbt sich innerhalb von sechzehn Stunden bei Raumtemperatur und es wird erneut eine Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -27.0$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.6$ (m), -0.1 (br s).

Es kann durch Kristallisation weder aus seiner gesättigten Benzol-Lösung noch aus einer Benzol/Hexan-Mischung ein Produkt isoliert werden.

(=BMes)₂dppm

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂dppm (**127**) (3 mg, 5 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) Methacrolein (2.1 mg, 28 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach siebzehn Stunden bei Raumtemperatur kann keine Farbänderung der roten Lösung beobachtet werden und die durchgeführte Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie zeigt keine Umsetzung. Darauf wird die Mischung für zwanzig Stunden bei 60 °C erhitzt und von der gelben Reaktionslösung anschließend eine Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6) kein Signal im Bereich $\delta = 205$ bis -85 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.1$ (s), -22.2 (s).

5.2.3 [2+1]-Cycloadditionen

5.2.3.1 Umsetzungen mit Kohlenstoffmonoxid

(=BMes)₂dmpe

In einem J. Young NMR-Rohr wird die Argonatmosphäre über einer Lösung von (=BMes)₂dmpe (**123**) (5.5 mg, 13 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) durch Kohlenstoffmonoxid ausgetauscht und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach fünf Tagen bei RT wird die Lösung zwei Tage bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

(=BMes)₂dppm

In einem J. Young NMR-Rohr wird die Argonatmosphäre über einer Lösung von (=BMes)₂dppm (**127**) (5 mg, 8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) durch Kohlenstoffmonoxid

ausgetauscht und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach drei Wochen bei RT kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

5.2.3.2 Umsetzung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ mit Ethylisonitril

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ (**127**) (3 mg, 5 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) EtNC (50 mg, 0.91 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur hat sich die ehemals rote Lösung gelb gefärbt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): kein Signal im Bereich $\delta = 205$ bis -85 ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.3$ (s).

5.2.4 [3+2]-Cycloadditionen

5.2.4.1 Umsetzungen mit Trimethylsilylazid

$(=BMe)_2 \cdot dmpe$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dmpe$ (**123**) (15 mg, 37 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) Trimethylsilylazid (4.0 mg, 35 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Reaktionskontrollen durch NMR-Spektroskopie unmittelbar nach dem Zusammengeben und nach achtzehn Stunden Erhitzen bei 60 °C zeigen keine Umsetzung. Nach zwanzig Stunden Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe wird durch NMR-Spektroskopie erneut eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.9$ (br s).

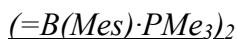
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -48.6$ (s).

$(=BMe)_2 \cdot dppm$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ (**127**) (5 mg, 8 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) Trimethylsilylazid (3.1 mg, 26 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach sieben Stunden bei 60 °C und nach anschließender Bestrahlung für sieben Stunden zeigt die Reaktionskontrolle mittels NMR-Spektroskopie keine Umsetzung.

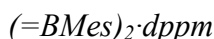
5.3 Hydroborierungsreaktionen

5.3.1 Umsetzungen mit Catecholboran



In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**) (18 mg, 43 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) CatBH (5.1 mg, 43 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für drei Tage bei 60 °C erhitzt und anschließend durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = -5.4 (m), -7.3 (m), -24.4 (br s).



In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5 mg, 8 μmol) in Benzol (0.7 mL) CatBH (2.1 mg, 17 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5.3.2 Umsetzung von (=BMes)₂·dppm mit THF·BH₃

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5 mg, 8 μmol) in THF (0.8 mL) eine THF·BH₃-Lösung in THF (0.08 mL, 1 M, 0.08 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt, wobei sich die rote Mischung langsam entfärbt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, THF): δ = 30.1 (br s), 18.7 (br s), 17.8 (s), -39.0 (br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, THF): δ = 15.8 (br s), -13.9 (br s), 8.5 (br s), 0.3 (s), -22.7 (s), -27.3 (m).

5.4 Umsetzung mit Halogenen

5.4.1 Umsetzung von (=BMes)₂·dppm mit Brom

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (3 mg, 5 μmol) in C₆D₆ (0.7 mL) Brom (125 mg, 782 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt, wobei sich die rote Mischung gelb färbt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich δ = 200 bis -200 ppm.

5.4.2 Umsetzung von (=BMes)₂·dppm mit Iod

im Verhältnis 1:1

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (3 mg, 5 µmol) in C₆D₆ (0.8 mL) Iod (1.2 mg, 4.7 µmol) gegeben und durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 7.94-7.86 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.53-7.45 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.25-7.18 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.13-7.07 (m, 2H, *p*-C_{Ph}H), 6.93-6.83 (m, 6H, C_{Ph}H), 6.71 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 4.83-4.71 (m, 1H, PC(H)HP), 4.61-4.49 (m, 1H, PC(H)HP), 2.07 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 2.05 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 8.1 (br s).

im Verhältnis 1:2

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von (=BMes)₂·dppm (**127**) (5 mg, 8 µmol) in C₆D₆ (0.7 mL) Iod (4.1 mg, 16 µmol) gegeben und durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆): δ = 8.01-7.93 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.66-7.57 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.21-7.07 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.06-7.00 (m, 2H, *p*-C_{Ph}H), 6.91-6.84 (m, 6H, C_{Ph}H), 6.70 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 5.33-5.20 (m, 1H, PC(H)HP), 4.69-4.55 (m, 1H, PC(H)HP), 2.06 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 2.04 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃).

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆D₆): kein Signal im Bereich δ = 205 bis -85 ppm.

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆D₆): δ = 8.3 (br s).

ESR: kein Signal

Aus einer identisch hergestellten Reaktionslösung kristallisiert ein gelber Feststoff, welcher durch Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert wird.

Für VT-NMR-Untersuchungen wird erneut eine Reaktionslösung nach oben beschriebener Vorgehensweise hergestellt und durch Zugabe von Hexan (1 mL) ein Feststoff ausgefällt, welcher nach Trocknung im Vakuum NMR-spektroskopisch analysiert wird:

¹H-NMR (298 K, 400.13 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.96-7.88 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.76-7.68 (m, 2H, *p*-C_{Ph}H), 7.68-7.61 (m, 4H, C_{Ph}H), 7.57-7.47 (m, 8H, C_{Ph}H), 7.35-7.28 (m, 6H, C_{Ph}H), 6.80 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 4.87-4.75 (m, 1H, PC(H)HP), 4.56-4.43 (m, 1H, PC(H)HP), 2.24 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃), 1.99 (s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (298 K, 161.98 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.0 (s).

¹¹B{¹H}-NMR (298 K, 96.31 MHz, THF-*d*₈): kein Signal im Bereich δ = 75 bis -75 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (298 K, 96.31 MHz, THF- d_8): kein Signal im Bereich $\delta = 75$ bis -75 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (273 K, 96.31 MHz, THF- d_8): kein Signal im Bereich $\delta = 75$ bis -75 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (253 K, 96.31 MHz, THF- d_8): kein Signal im Bereich $\delta = 75$ bis -75 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (233 K, 96.31 MHz, THF- d_8): kein Signal im Bereich $\delta = 75$ bis -75 ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (193 K, 96.31 MHz, THF- d_8): kein Signal im Bereich $\delta = 75$ bis -75 ppm.

5.4.3 Umsetzung von $(=\text{BMes})_2\text{dmpe}$ mit Iodchlorid

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\text{dmpe}$ (**123**) (8.0 mg, 20 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) eine Lösung von Iodchlorid in Benzol (0.04 mL, 0.045 M, 2 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird durch NMR-Spektroskopie eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.5$ (br s), 1.5 (s), -20.7 (br s), -26.8 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.2$ (br s), -0.5 (m), -1.9 (s), -16.4 (s), -21.7 (br s), -48.4 (m).

5.5 Umsetzungen mit Metallchloriden

5.5.1 Umsetzungen mit Kupfer(I)chlorid

Darstellung des Kupferkomplexes 167

Zu einer Lösung von $(=\text{B}(\text{Mes})\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (11.0 mg, 26.7 μmol) in Benzol (1 mL) wird CuCl (7.8 mg, 79 μmol) gegeben. Nach einer Minute wird die Suspension über Celite filtriert und der Feststoff mit Benzol (2×0.5 mL) gewaschen. Die vereinten Filtrate werden im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit und das farblose Produkt (**167**) im Vakuum getrocknet (11.0 mg, 21.5 μmol , 81 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.97\text{-}6.92$ (m, 4H, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 3.25 (s, 6H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.53 (s, 6H, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 2.25 (s, 6H, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 0.69 (vt, $N = |^2J_{\text{H-P}} + ^5J_{\text{H-P}}| = 10.00$ Hz, 18H, PCH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.46 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.8$ (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.76 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.91$, 141.12 (m, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 134.87 (m, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 128.55 (m, $m\text{-C}_{\text{Mes}}\text{H}$), 31.37, 27.12 (s, $o\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 21.01 (s, $p\text{-C}_{\text{Mes}}\text{CH}_3$), 12.46 (vt, $N = |^1J_{\text{C-P}} + ^4J_{\text{C-P}}| = 37.70$ Hz, PCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.46 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.8$ (br s).

EA (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{ClCuP}_2$: ber. C 57.07, H 8.24; gef. C 57.28, H 8.76.

UV-Vis THF: $\lambda_{\text{abs}} = 315, 346 \text{ nm}$ (Schulter); Toluol: $\lambda_{\text{abs}} = 316, 345 \text{ nm}$ (Schulter).

Emission THF: $\lambda_{\text{em}} = 564 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$); Toluol: $\lambda_{\text{em}} = 564 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 315, 350 \text{ nm}$);
Festkörper: $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 373 \text{ nm}$).

Darstellung des Kupferkomplexes 168

Zu einer Lösung von (=BMes)₂dppm (**127**) (5.2 mg, 8.1 μmol) in C₆D₆ (0.5 mL) wird CuCl (10 mg, 91 μmol) gegeben. Nach dreißig Minuten wird die Suspension filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das farblose Produkt (**168**) im Hochvakuum getrocknet (5.1 mg, 6.8 μmol , 84 %). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse werden aus einer gesättigten Benzol-Lösung erhalten.

¹H-NMR (500.13 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.82\text{-}7.73$ (m, 4H, *o*-C_{Ph1}H), 7.22-7.14 (m, 4H, *o*-C_{Ph2}H), 7.11-7.02 (m, 6H, *m/p*-C_{Ph1}H), 6.97-6.90 (m, 2H, *p*-C_{Ph2}H), 6.87-6.80 (m, 4H, *m*-C_{Ph2}H), 6.76 (s, 4H, *m*-C_{Mes}H), 4.38 (dt, ²J_{H-H} = 15.15 Hz, ²J_{H-P} = 11.58 Hz, 1H, PC(H)HP), 3.13 (dt, ²J_{H-H} = 15.13 Hz, ²J_{H-P} = 9.79 Hz, 1H, PC(H)HP), 2.52 (br s, 12H, *o*-C_{Mes}CH₃), 2.09 (s, 6H, *p*-C_{Mes}CH₃).

¹¹B-NMR (160.46 MHz, C₆D₆): $\delta = 24.9$ (br s).

¹³C{¹H}-NMR (125.76 MHz, C₆D₆): $\delta = 141.52$ (m, *o*-C_{Mes}CH₃), 135.40 (s, *p*-C_{Mes}CH₃), 135.39 (vt, N = |¹J_{C-P}+³J_{C-P}| = 45.66 Hz, *i*-C_{Ph1/2}), 133.08 (vt, N = |²J_{C-P}+⁴J_{C-P}| = 9.94 Hz, *o*-C_{Ph1}H), 132.83 (vt, N = |²J_{C-P}+⁴J_{C-P}| = 9.65 Hz, *o*-C_{Ph2}H), 131.67 (s, *p*-C_{Ph1}H), 130.93 (s, *p*-C_{Ph2}H), 129.43 (vt, N = |³J_{C-P}+⁵J_{C-P}| = 11.01 Hz, *m*-C_{Ph1}H), 129.24 (br s, *m*-C_{Mes}H), 128.94 (vt, N = |³J_{C-P}+⁵J_{C-P}| = 10.20 Hz, *m*-C_{Ph2}H), 28.85 (t, ¹J_{C-P} = 45.78 Hz, PCH₂P), 26.27 (br s, *o*-C_{Mes}CH₃), 21.00 (s, *p*-C_{Mes}CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (202.46 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.8$ (br s).

UV-Vis THF: $\lambda_{\text{abs}} = 327, 378 \text{ nm}$; Toluol: $\lambda_{\text{abs}} = 329, 380 \text{ nm}$.

Emission THF: $\lambda_{\text{em}} = 551 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$); Toluol: $\lambda_{\text{em}} = 551 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$).

5.5.2 Umsetzung von (=BMes)₂dppm mit AgCl

Zu einer Lösung von (=BMes)₂dppm (**127**) (5 mg, 8 μmol) in Benzol (0.7 mL) wird AgCl (5.1 mg, 34 μmol) gegeben und der Ansatz für eine halbe Stunde bei RT gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

¹¹B-NMR (128.38 MHz, C₆H₆): $\delta = 26.7$ (v br s).

³¹P{¹H}-NMR (161.98 MHz, C₆H₆): $\delta = 5.4$ (m).

Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur langsam abgedampft. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse können die erhaltenen Kristalle der tetranuklearen Silberverbindung **170** zugeordnet werden.

5.5.3 Umsetzung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ mit $ZnCl_2$

Zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ (**127**) (5 mg, 8 μ mol) in Benzol (1 mL) wird $ZnCl_2$ (5.4 mg, 40 μ mol) gegeben und der Ansatz für eine Stunde bei RT gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6H_6): kein Signal im Bereich $\delta = 205$ bis -85 ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6H_6): $\delta = 7.9$ (br s), 0.1 (br s), -19.8 (br s), -21.3 (br s).

5.5.4 Umsetzung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ mit $GaCl_3$

Zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ (**127**) (5 mg, 8 μ mol) in Benzol (0.7 mL) wird $GaCl_3$ (3.0 mg, 17 μ mol) gegeben und der Ansatz für eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand durch NMR-Spektroskopie analysiert:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, C_6H_6): $\delta = 83.7$ (v br s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.98 MHz, C_6H_6): $\delta = -12.9$ (s).

Es können keine Kristalle aus einer gesättigten Benzol-Lösung oder Benzol/Pentan-Mischung erhalten werden. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel wird das THF- $GaCl_3$ -Addukt isoliert.

5.6 Weitere Reaktionen

5.6.1 Umsetzung von $(=B(Mes) \cdot PMe_3)_2$ mit $Na[BAr^F_4]$

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B(Mes) \cdot PMe_3)_2$ (**122**) (10.7 mg, 26.0 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) $Na[BAr^F_4]$ (46 mg, 52 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach fünfzehn Tagen bei $60^\circ C$ kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

5.6.2 Umsetzung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ mit Diphenyldisulfid

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=BMe)_2 \cdot dppm$ (**127**) (5.1 mg, 7.9 μ mol) in C_6D_6 (0.7 mL) $(-SPh)_2$ (1.7 mg, 7.8 μ mol) gegeben und der Ansatz kräftig

geschüttelt. Die Mischung wird für sechzehn Stunden bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5.6.3 Umsetzung von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ mit Wasserstoff

In einem J. Young NMR-Rohr wird die Argonatmosphäre über einer Lösung von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2$ (**122**) (14 mg, 34 μmol) in C_6D_6 (0.8 mL) durch Wasserstoff ausgetauscht und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach vierzehn Tagen bei RT kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

5.6.4 Umsetzung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ mit etherischer HCl

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) eine HCl-Lösung in DEE (0.04 mL, 1 M, 0.04 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 61.2$ (br s), 4.9 (br s), 3.7 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.4$ (br s), 3.6 (br s), -0.7 (br s), -2.9 (m), -27.0 (m), -28.4 (m).

5.6.5 Umsetzung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ mit Natriumhydrid

In einem NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5.2 mg, 8.1 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) NaH (0.2 mg, 8 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch NMR-Spektroskopie kann keine Umsetzung beobachtet werden.

5.6.6 Umsetzung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ mit Methanol

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) MeOH (32 mg, 1.0 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Die Mischung wird für vierzehn Stunden bei 60 °C erhitzt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.6$ (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.3$ (s).

5.7 Redoxreaktionen von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$

5.7.1 Oxidation mit Ferroceniumhexafluorophosphat

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in Benzol (0.7 mL) $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (2.1 mg, 6.3 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Durch ESR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

ESR: $g_{\text{iso}} = 2.0023$; $A(^{31}\text{P}) = 21$ G (58 MHz).

Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur kann durch ESR-Spektroskopie kein Signal mehr nachgewiesen werden.

5.7.2 Reduktionsversuche

5.7.2.1 mit Lithium

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in C_6D_6 (0.7 mL) elementares Lithium (8 mg, 1 mmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Nach eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit DEE (0.7 mL) versetzt. Nach einer Woche bei Raumtemperatur kann durch NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden.

5.7.2.2 mit Kaliumgraphit

Zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in DEE (1 mL) wird KC_8 (10 mg, 74 μmol) gegeben und der Ansatz für drei Minuten bei RT gerührt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, DEE): $\delta = 22.4$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, DEE): $\delta = 18.6$ (br s).

Die Suspension wird filtriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch analysiert:

^{11}B -NMR (128.38 MHz, DEE): $\delta = 28.5$ (br s), 22.2 (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, DEE): $\delta = 18.4$ (br s), 2.2 (br s), -22.3 (s), -27.5 (s).

5.7.2.3 mit Kaliumgraphit/Li[BAr^{Cl}₄]

Methode 1

Zu einer Lösung von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in DEE (0.7 mL) wird KC_8 (10 mg, 74 μmol) gegeben und der Ansatz für dreißig Minuten bei RT gerührt. Dabei verfärbt

sich die rote Mischung dunkelrot. Die Suspension wird in eine Lösung von $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (12 mg, 20 μmol) in DEE (0.7 mL) filtriert, wodurch eine Orangefärbung auftritt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 27.3$ (br s), -0.4 (br s), -6.9 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, DEE): $\delta = 3.6$ (m).

Durch langsames Abdampfen des Ansatzes können keine Kristalle erhalten werden.

Method 2

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in DEE (0.7 mL) KC_8 (10 mg, 74 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei verfärbt sich die rote Mischung dunkelrot. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 22.6$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, DEE): $\delta = 18.8$ (br s).

Zu dieser Mischung wird $\text{Li}[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ (12 mg, 20 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt, wodurch eine Orangefärbung auftritt. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, DEE): $\delta = 28.0$ (br s), -0.4 (br s), -7.0 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, DEE): $\delta = 3.1$ (br s).

Durch langsames Abdampfen des filtrierten Reaktionsansatzes können keine Kristalle erhalten werden.

5.7.2.4 mit Natriumnaphthalid

In einem J. Young NMR-Rohr wird zu einer Lösung von $(=\text{BMes})_2\cdot\text{dppm}$ (**127**) (5 mg, 8 μmol) in Benzol (0.7 mL) eine frisch bereitete Lösung von Natriumnaphthalid in THF (0.1 mL, 0.078 M, 8 μmol) gegeben und der Ansatz kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die Mischung dunkelrot. Durch NMR-Spektroskopie wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6H_6): $\delta = 21.6$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6H_6): $\delta = 18.5$ (br s), 11.2 (br s), 2.7 (s), -32.3 (m).

Alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum unter leichtem Erwärmen entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch analysiert:

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.38 MHz, C_6H_6): $\delta = 22.0$ (br s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.98 MHz, C_6H_6): $\delta = 17.0$ (br s), 14.0 (br s), 2.6 (br s), -22.3 (s), -27.0 (s), -32.6 (m).

VI ANHANG

1 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Dr. Thomas Kupfer und Dr. Mehmet Ali Celik durchgeführt.

Die Optimierung der Geometrien der Struktur **106** und **101** erfolgte unter Verwendung des Funktionals BP86^[139, 140] in Verbindung mit dem Basissatz def2-SVP.^[141] Die Minima der Frequenzberechnung ergaben die jeweiligen Strukturen. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 09, Revision D.01 durchgeführt.^[142] Die berechneten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf BF₃·OEt₂ als externen Standard, wobei die Referenzierung durch Berechnung der chemischen Verschiebung von B₂H₆ unter Verwendung der gleichen Methode und deren Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert in Lösung ($\delta = 16.6$ ppm) erfolgte.

Die Optimierung der Geometrien der Strukturen **122**, **123**, **126** und **127** erfolgte unter Verwendung des *meta*-hybrid Funktional M05-2X^[143] in Verbindung mit dem Basissatz def2-SVP^[141] unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (DEE für (=B(Mes)·PMe₃)₂ (**122**); THF für (=BMes)·dmpe (**123**) und (=BMes)·dppm (**127**)) und unter Verwendung des Ansatzes PCM.^[144] Die Minima der Frequenzberechnung ergaben die jeweiligen Strukturen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturdaten überein. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 09, Revision D.01 durchgeführt.^[142]

Die Optimierung der Geometrien der Struktur **157** erfolgte unter Verwendung des Funktionals BP86^[139, 140] in Verbindung mit dem Basissatz def2-SVP.^[141] Die Minima der Frequenzberechnung ergaben die jeweiligen Strukturen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturdaten überein. NICS-Werte^[145, 146] wurden unter Verwendung von B3LYP^[147, 148] mit dem Basissatz def2-TZVPP^[149] mit dem *gauge invariant atomic orbital* (GIAO)^[150] Ansatz erhalten auf Grundlage der optimierten Geometrien, welche durch B3LYP/def2-SVP berechnet wurden. Somit resultiert die Berechnungsmethode B3LYP/def2-TZVPP//def2-SVP. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 09, Revision D.01 durchgeführt.^[142]

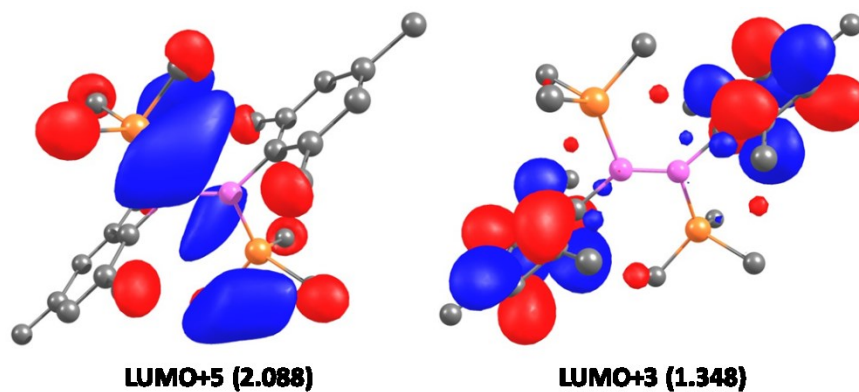


Abbildung 53: Graphische Darstellung der Molekülorbitale von $(=B(\text{Mes})\cdot\text{PMe}_3)_2\cdot(122)$ mit den jeweiligen Energien [eV] (PCM-M05-2X/def2-SVP).

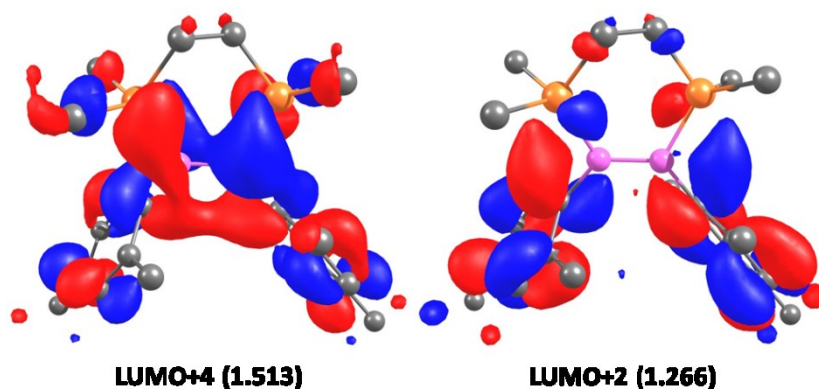


Abbildung 54: Graphische Darstellung der Molekülorbitale von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpe}\cdot(123)$ mit den jeweiligen Energien [eV] (PCM-M05-2X/def2-SVP).

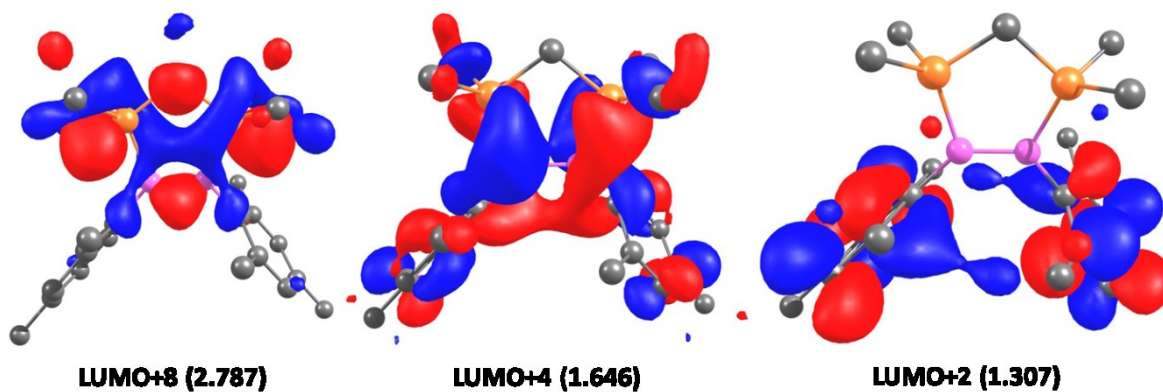


Abbildung 55: Graphische Darstellung der Molekülorbitale von $(=B\text{Mes})_2\cdot\text{dmpm}\cdot(126)$ mit den jeweiligen Energien [eV] (PCM-M05-2X/def2-SVP).

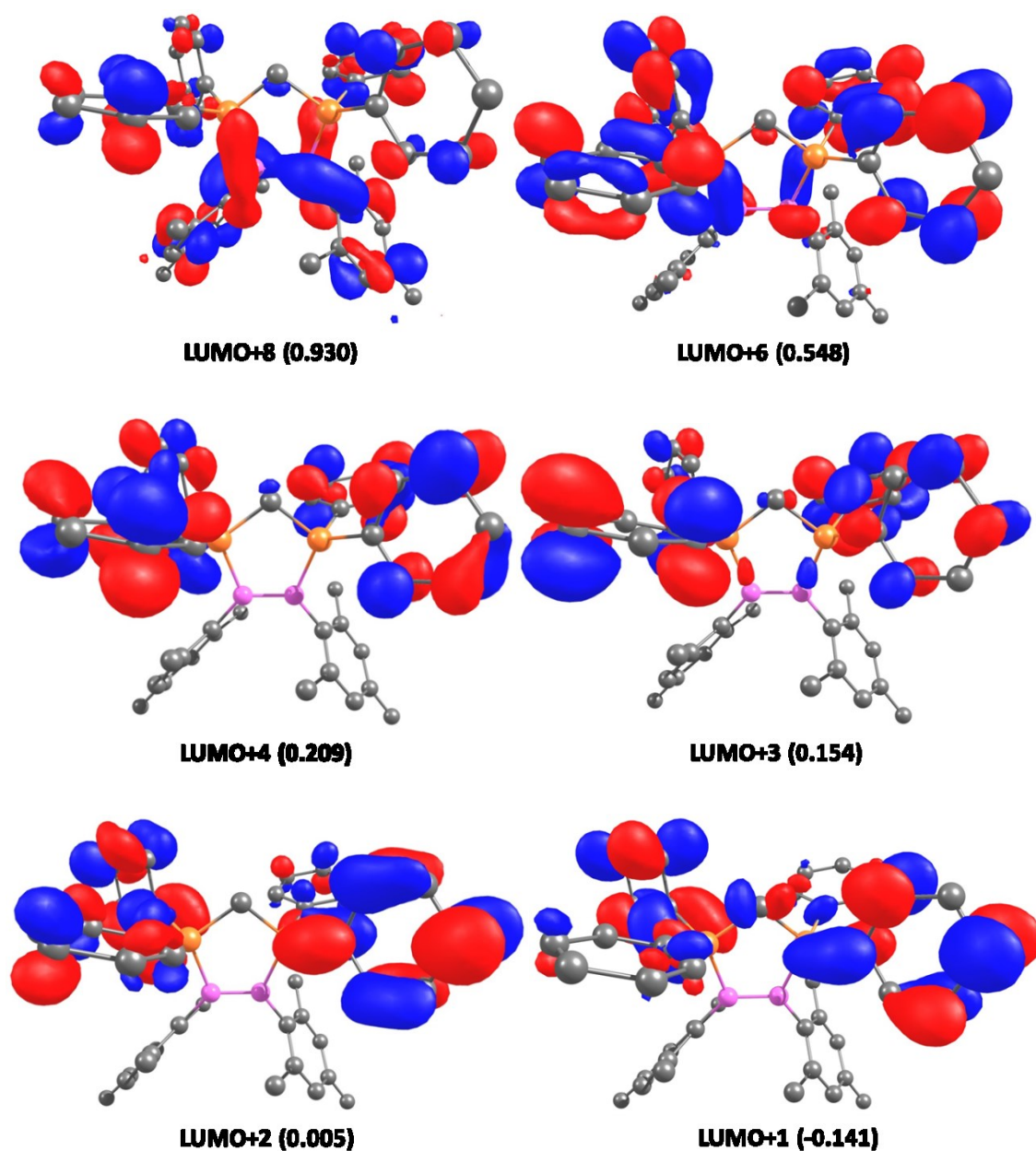


Abbildung 56: Graphische Darstellung der Molekülorbitale von $(=BMe_3)_2dppm$ (127) mit den jeweiligen Energien [eV] (PCM-M05-2X/def2-SVP).

2 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Messungen sowie die Auswertung der erhaltenen Datensätze der Einkristallröntgenstrukturanalysen in dieser Arbeit wurden von Dr. Nicole Arnold, Dr. Alexander Damme, Dr. Christian Hörl, Dr. Thomas Kramer, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Krzysztof Radacki und Christoph Schneider durchgeführt.

2.1 Allgemeines

Die kristallographischen Daten wurden entweder an einem Bruker X8-APEX II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor, einem Mehrspiegelmonochromator und NONIUS FR-591 Drehanodengenerator unter Verwendung von $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (**100**, **101**, **102**, **103**, **105**, **109**, **112**, **113**, **114**, **122**, **126**, **127**, **156**, **167**, **168** und **166**) oder an einem D8-Quest Diffraktometer mit CMOS-Flächendetektor, Mehrspiegelmonochromator und $\text{I}\mu\text{S}$ Microfocus Quelle unter Verwendung von $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (**99**, **123**, **148**, **149**, **155**, **157** und **170**) durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden unter Verwendung einer intrinsischen Phasen Methode (*ShelXT*)^[151] gelöst, nach der Methode *full-matrix least-squares on F^2* mit dem *ShelXL* Programm^[152] verfeinert und mit Fourier-Techniken erweitert. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Positionen der diskutierten Wasserstoffatome wurden isotrop frei-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 und können unter www.ccdc.uk/data_request/cif abgerufen werden.

2.2 Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung

Tabelle 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **99**, **100** und **101**.

Verbindung	99	100	101
CCDC-Nummer	-	1029522	1029523
Empirische Formel	C ₉ H ₁₇ BCl ₂ N ₂	C ₁₃ H ₁₇ BCl ₂ N ₂	C ₂₅ H ₂₅ BN ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	234.96	283.00	364.28
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Cc</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	15.9755(7)	15.0371(15)	10.6800(12)
<i>b</i> [Å]	7.5714(4)	7.5273(8)	14.1175(15)
<i>c</i> [Å]	9.7955(4)	13.1615(14)	13.6179(15)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	108.431(4)	93.975(4)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1184.83(9)	1413.3(3)	2048.3(4)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.317	1.330	1.181
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.512	0.442	0.068
<i>F</i> (000)	496	592	776
Theta Bereich	2.44 bis 26.34°	2.86 bis 26.37°	2.08 bis 26.75°
Gesammelte Reflexe	37996	10660	12993
Unabhängige Reflexe	1305	2891	4364
Min./Max. Transmission	0.6965/0.7457	0.6404/0.7454	0.6198/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	1305 / 86 / 0	2891 / 167 / 2	4364 / 263 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.153	1.033	1.030
Finale R Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0448, wR ² = 0.1328	R ₁ = 0.0298, wR ² = 0.0721	R ₁ = 0.0416, wR ² = 0.0946
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0453, wR ² = 0.1334	R ₁ = 0.0312, wR ² = 0.0729	R ₁ = 0.0593, wR ² = 0.1023
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.011 / -0.346	0.414 / -0.166	0.288 / -0.223

Tabelle 16: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **102**, **103** und **105**.

Verbindung	102	103	105
CCDC-Nummer	-	1029524	1029525
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₉ BN ₂	C ₂₇ H ₂₉ BN ₂	C ₃₇ H ₅₅ BN ₂ P ₂ Pt
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	344.29	392.33	795.67
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.1199(7)	11.205(4)	15.9324(7)
<i>b</i> [Å]	12.1940(7)	13.058(4)	15.9875(7)
<i>c</i> [Å]	11.7458(6)	16.087(7)	16.3672(7)
α [°]	90.00	90.00	63.872(2)
β [°]	96.585(2)	106.498(14)	87.926(2)
γ [°]	90.00	90.00	79.834(2)
Volumen [Å ³]	2009.03(18)	2257.0(14)	3680.2(3)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.138	1.155	1.436
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.065	0.066	3.927
<i>F</i> (000)	744	840	1616
Theta Bereich	1.45 bis 26.77°	1.98 bis 26.36°	1.300 bis 26.372°
Gesammelte Reflexe	17526	20505	70133
Unabhängige Reflexe	4287	4609	15049
Min./Max. Transmission	0.6356/0.7454	0.5227/0.7454	0.3722/0.4910
Daten / Parameter / Einschränkungen	4287 / 238 / 0	4609 / 283 / 0	15049 / 799 / 18
GOF von <i>F</i> ²	1.013	0.998	1.088
Finale R Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0407, wR ² = 0.0907	R ₁ = 0.0533, wR ² = 0.1038	R ₁ = 0.0469, wR ² = 0.1122
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0623, wR ² = 0.1004	R ₁ = 0.1249, wR ² = 0.1267	R ₁ = 0.0554, wR ² = 0.1164
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.257 / -0.199	0.238 / -0.294	9.375 / -3.539

Tabelle 17: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **109**, **112** und **113**.

Verbindung	109	112	113
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₈₃ H ₈₂ B ₂	C ₁₂ H ₂₀ BCl ₂ P	C ₁₀ H ₂₄ BCl ₂ P
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	1101.11	276.96	256.97
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	97(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	11.7987(7)	7.3589(6)	7.3703(4)
<i>b</i> [Å]	11.8451(7)	15.1739(11)	9.2881(5)
<i>c</i> [Å]	13.1002(7)	13.0275(9)	21.6380(13)
α [°]	87.483(2)	90.00	90.00
β [°]	65.901(2)	97.971(3)	94.161(2)
γ [°]	73.435(2)	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	1596.40(16)	1440.64(19)	1477.35(14)
<i>Z</i>	1	4	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.145	1.277	1.155
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.064	0.534	0.515
<i>F</i> (000)	590	584	552
Theta Bereich	1.71 bis 26.02°	2.07 bis 26.37°	1.89 bis 26.37°
Gesammelte Reflexe	22781	12189	13150
Unabhängige Reflexe	6296	2945	3020
Min./Max. Transmission	0.6262/0.7454	0.6440/0.7454	0.6748/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	6296 / 406 / 63	2945 / 148 / 0	3020 / 131 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.023	1.042	1.035
Finale R Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0421, wR ² = 0.1054	R ₁ = 0.0294, wR ² = 0.0690	R ₁ = 0.0324, wR ² = 0.0809
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0512, wR ² = 0.1117	R ₁ = 0.0337, wR ² = 0.0716	R ₁ = 0.0388, wR ² = 0.0851
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.261 / -0.251	0.311 / -0.241	0.578 / -0.381

Tabelle 18: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **114**, **122** und **123**.

Verbindung	114	122	123
CCDC-Nummer	-	1418157	1418155
Empirische Formel	C ₉ H ₁₄ BCl ₂ P	C ₂₄ H ₄₀ B ₂ P ₂	C ₂₄ H ₃₈ B ₂ P ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	234.88	412.12	410.10
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	24.215(2)	9.4899(9)	9.367(4)
<i>b</i> [Å]	6.7842(6)	13.6443(12)	15.172(3)
<i>c</i> [Å]	29.1067(17)	9.7286(9)	17.348(4)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	99.393(3)	96.96(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	4781.6(6)	1242.8(2)	2447.3(12)
Z	16	2	4
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.305	1.101	1.113
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.631	0.183	0.185
<i>F</i> (000)	1952	448	888
Theta Bereich	1.09 bis 26.37°	3.60 bis 26.37°	2.37 bis 26.75°
Gesammelte Reflexe	36629	16184	20115
Unabhängige Reflexe	8912	2533	5100
Min./Max. Transmission	0.4074/0.7454	0.6989/0.7454	0.6521/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8912 / 482 / 13	2533 / 133 / 0	5100 / 263 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.021	1.060	1.027
Finale R Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0414, wR ² = 0.0814	R ₁ = 0.0577, wR ² = 0.1542	R ₁ = 0.0395, wR ² = 0.1019
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.0851	R ₁ = 0.0726, wR ² = 0.1665	R ₁ = 0.0500, wR ² = 0.1089
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.408 / -0.254	1.027 / -0.387	0.337 / -0.353

Tabelle 19: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **126**, **127** und **148**.

Verbindung	126	127	148
CCDC-Nummer	-	1418156	-
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₆ B ₂ P ₂	C ₄₆ H ₄₇ B ₂ P ₂	C ₂₄ H ₃₈ B ₂ Br ₄ P ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	396.08	683.40	729.74
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Ccc2	P-1	P2 ₁ /c
<i>Elementarzelle</i>			
a [Å]	18.6625(12)	14.4599(13)	15.2369(15)
b [Å]	19.6696(12)	16.0807(15)	7.9396(8)
c [Å]	15.1385(9)	16.8670(16)	13.5002(13)
α [°]	90	79.939(3)	90
β [°]	90	86.355(3)	116.124(3)
γ [°]	90	78.644(3)	90
Volumen [Å ³]	5557.1(6)	3784.4(6)	1466.3(3)
Z	8	4	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	0.947	1.199	1.653
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.161	0.147	5.610
F(000)	1712	1452	724
Theta Bereich	1.504 bis 27.810°	1.23 bis 26.37°	2.966 bis 26.806°
Gesammelte Reflexe	5030	51274	38043
Unabhängige Reflexe	5030	15467	3114
Min./Max. Transmission	0.634416/0.745373	0.6919/0.7454	0.6211/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5030 / 256 / 1	15467 / 913 / 0	3114 / 150 / 0
GOF von F ²	1.064	1.022	1.055
Finale R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0541, wR ² = 0.1218	R ₁ = 0.0387, wR ² = 0.0959	R ₁ = 0.0642, wR ² = 0.1400
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0792, wR ² = 0.1360	R ₁ = 0.0536, wR ² = 0.1044	R ₁ = 0.0936, wR ² = 0.1529
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.548 / -0.277	0.445 / -0.287	1.614 / -1.258

Tabelle 20: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **149**, **155** und **156**.

Verbindung	149	155	156
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₁ H ₃₃ BBr ₂ P ₂	C ₂₁ H ₅₃ B ₂ OP	C ₂₄ H ₄₂ B ₂ P ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	518.04	374.22	414.13
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.9274(8)	4.992(2)	8.3594(7)
<i>b</i> [Å]	12.2051(5)	6.422(2)	9.8937(8)
<i>c</i> [Å]	13.0233(7)	14.936(6)	15.2728(15)
α [°]	90	88.34(2)	91.334(3)
β [°]	94.442(2)	80.401(15)	90.466(3)
γ [°]	90	89.285(15)	97.011(4)
Volumen [Å ³]	2365.6(2)	471.9(3)	1253.28(19)
Z	4	1	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.455	1.317	1.097
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.566	0.155	0.181
<i>F</i> (000)	1056	212	452
Theta Bereich	2.158 bis 26.824°	2.767 bis 27.288°	1.334 bis 26.438°
Gesammelte Reflexe	39338	6057	33938
Unabhängige Reflexe	5073	2020	5142
Min./Max. Transmission	0.5966/0.7454	0.4420/0.7455	0.6936/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5073 / 242 / 0	2020 / 114 / 0	5142 / 311 / 190
GOF von <i>F</i> ²	1.029	1.716	1.044
Finale R Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0238, wR ² = 0.0509	R ₁ = 0.1674, wR ² = 0.3750	R ₁ = 0.0559, wR ² = 0.1444
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0341, wR ² = 0.0543	R ₁ = 0.2992, wR ² = 0.3996	R ₁ = 0.0611, wR ² = 0.1494
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.480 / -0.329	0.668 / -0.464	1.123 / -0.677

Tabelle 21: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **157**, **166** und **167**.

Verbindung	157	166	167
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₇ B ₂ P	C ₄₉ H ₅₀ B ₂ I ₃ P ₂	C ₂₇ H ₄₃ B ₂ ClCuP ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	390.14	1103.15	550.16
Temperatur [K]	120(2)	103(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Elementarzelle</i>			
<i>a</i> [Å]	14.989(4)	10.7858(9)	10.2471(13)
<i>b</i> [Å]	15.909(5)	12.2739(10)	11.1482(14)
<i>c</i> [Å]	20.044(5)	18.7615(16)	13.3138(17)
α [°]	90.00	90.037(3)	82.848(4)
β [°]	93.772(18)	106.697(3)	89.768(4)
γ [°]	90.00	96.598(3)	71.166(4)
Volumen [Å ³]	4769(2)	2361.8(3)	1427.2(3)
<i>Z</i>	8	2	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.087	1.551	1.280
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.123	2.085	0.985
<i>F</i> (000)	1696	1086	582
Theta Bereich	2.04 bis 26.53°	1.134 bis 26.396°	1.54 bis 26.37°
Gesammelte Reflexe	92326	33528	17386
Unabhängige Reflexe	9726	9628	5808
Min./Max. Transmission	0.6156/0.7454	0.5932/0.7454	0.6872/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	9726 / 527 / 0	9628 / 511 / 0	5808 / 310 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.057	1.023	1.043
Finale R Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0579, wR ² = 0.1227	R ₁ = 0.0235, wR ² = 0.0576	R ₁ = 0.0315, wR ² = 0.0802
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1055, wR ² = 0.1366	R ₁ = 0.0277, wR ² = 0.0600	R ₁ = 0.0362, wR ² = 0.0831
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.318 / -0.359	0.861 / -0.408	0.856 / -0.503

Tabelle 22: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **168** und **170**.

Verbindung	168	170
CCDC-Nummer	-	-
Empirische Formel	C ₄₃ H ₄₄ B ₂ ClCuP ₂	C ₄₀ H ₃₇ Ag ₂ Cl ₂ P ₂
Formelgewicht [g·mol ⁻¹]	743.33	866.27
Temperatur [K]	103(2)	100(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>Elementarzelle</i>		
<i>a</i> [Å]	11.7124(19)	9.8075(6)
<i>b</i> [Å]	12.967(2)	11.9429(8)
<i>c</i> [Å]	14.214(2)	15.9971(11)
α [°]	69.853(6)	81.054(3)
β [°]	86.520(6)	81.881(3)
γ [°]	79.382(6)	76.548(3)
Volumen [Å ³]	1991.9(6)	1789.4(2)
Z	2	2
Berechnete Dichte [mg·m ⁻³]	1.239	1.608
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.724	1.361
<i>F</i> (000)	776	870
Theta Bereich	1.526 bis 26.438°	2.148 bis 26.449°
Gesammelte Reflexe	47739	34987
Unabhängige Reflexe	8187	7288
Min./Max. Transmission	0.6238/0.7454	0.6521/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	8187 / 475 / 0	7288 / 415 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.025	1.154
Finale R Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0346, wR ² = 0.0850	R ₁ = 0.0570, wR ² = 0.1333
R Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0483, wR ² = 0.0912	R ₁ = 0.0672, wR ² = 0.1372
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.467 / -0.473	3.672 / -1.271

VII LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, *196*, 1047-1055.
- [2] I. Mayer, *J. Mol. Struct.* **1989**, *186*, 43-52.
- [3] M. R. Maurizio Sironi, David L. Cooper, J. Gerratt, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10617-10623.
- [4] J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, S. J. Geib, D. P. Curran, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 709-712.
- [5] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517-13525.
- [6] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326-12337.
- [7] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [8] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.
- [9] P. Bissinger, H. Braunschweig, K. Kraft, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704-4707.
- [10] F. Gnad, O. Reiser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1603-1624.
- [11] C. A. Carson, M. A. Kerr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3051-3060.
- [12] Y.-L. Rao, L. D. Chen, N. J. Mosey, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11026-11034.
- [13] 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.
- [14] C. Baik, Z. M. Hudson, H. Amarne, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14549-14559.
- [15] S. K. Murphy, C. Baik, J.-s. Lu, S. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5266-5269.
- [16] H. Amarne, C. Baik, R.-Y. Wang, S. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 665-668.
- [17] Z. M. Hudson, S.-B. Ko, S. Yamaguchi, S. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5610-5613.
- [18] Y.-L. Rao, H. Amarne, L. D. Chen, M. L. Brown, N. J. Mosey, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3407-3410.
- [19] S. E. Denmark, K. Nishide, A. M. Faucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6675-6676.
- [20] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589-2594.
- [21] P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark, P. von Rague Schleyer, *Organometallics* **1985**, *4*, 429-437.

- [22] C. A. Taylor, M. C. Zerner, B. Ramsey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 1-10.
- [23] C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878-1884.
- [24] Y. Hannachi, P. Hassanzadeh, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 421-427.
- [25] A. Hinchliffe, H. J. S. Machado, *Electron. J. Theor. Chem.* **1997**, *2*, 255-262.
- [26] N. Galland, Y. Hannachi, D. V. Lanzisera, L. Andrews, *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 205-215.
- [27] A. Kalaiselvan, P. Venuvanalingam, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1590-1597.
- [28] R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 2377-2381.
- [29] L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1517-1523.
- [30] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 877-878.
- [31] C. Wieczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398-399.
- [32] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 369-370.
- [33] H. Lukasch, G. Schmidt-Lukasch, U. Lippold, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 960-961.
- [34] P. Willerhausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384-1386.
- [35] C. Balzereit, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487-1489.
- [36] J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2117-2122.
- [37] M. Kropp, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6252-6254.
- [38] J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7569-7571.
- [39] M. A. Kropp, M. Baillargeon, K. M. Park, K. Bhamidapaty, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2155-2163.
- [40] J. Ugolotti, G. Kehr, R. Frohlich, S. Grimme, G. Erker, *Chem. Commun.* **2009**, 6572-6573.
- [41] M. A. Kropp, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2316-2317.
- [42] K. M. Park, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2502-2504.
- [43] C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2531-2537.
- [44] B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454-455.
- [45] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 313-314.
- [46] J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526-2528.

-
- [47] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847-1853.
- [48] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, S. Ghosh, T. Kramer, B. Pfaffinger, K. Radacki, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1903-1911.
- [49] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463.
- [50] H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989-8999.
- [51] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2009**, 6979-6981.
- [52] H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, T. Kupfer, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3666-3670.
- [53] H. Braunschweig, T. Herbst, K. Radacki, G. Frenking, M. A. Celik, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12099-12106.
- [54] 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.
- [55] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [56] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [57] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [58] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [59] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801-13805.
- [60] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [61] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [62] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kramer, T. Kupfer, K. Radacki, E. Siedler, A. Trumpp, K. Wagner, C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702-8707.
- [63] N. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, S. Stellwag-Konertz, T. Thiess, A. Trumpp, A. Vargas, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4898-4901.
-

- [64] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [65] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271-10275.
- [66] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025-1028.
- [67] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [68] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090-13094.
- [69] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.
- [70] R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [71] M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094-17103.
- [72] D. P. Curran, A. Boussonnière, S. J. Geib, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602-1605.
- [73] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676-5692.
- [74] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [75] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [76] S. I. Weissman, H. v. Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2285-2286.
- [77] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235-4236.
- [78] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789-810.
- [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, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1726-1728.
- [81] M.-A. Tehfe, M. Makhlof Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, J. Lalevée, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261-2267.

-
- [82] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyeu, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350-2358.
- [83] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [84] C.-W. Chiu, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723-1725.
- [85] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S.-i. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989-19992.
- [86] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [87] L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 691-692.
- [88] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148-154.
- [89] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252-4253.
- [90] A. Mathias, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 942-947.
- [91] U. Azzena, G. Dettori, C. Lubinu, A. Mannu, L. Pisano, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8663-8668.
- [92] U. Azzena, M. Pittalis, G. Dettori, S. Madeddu, E. Azara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1055-1058.
- [93] U. Azzena, M. Pittalis, G. Dettori, L. Pisano, E. Azara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3892-3900.
- [94] U. Azzena, L. Pisano, S. Antonello, F. Maran, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8064-8070.
- [95] U. Azzena, G. Dettori, S. Mocci, L. Pisano, G. Cerioni, F. Mocci, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9171-9174.
- [96] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
- [97] H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, A. Vargas, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 872.
- [98] D. P. Arnold, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2110-2116.
- [99] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171-7176.
- [100] B. Pan, S. Pierre, M. W. Bezpalko, J. W. Napoline, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organometallics* **2013**, *32*, 704-710.
- [101] C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6343-6345.
-

- [102] D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L.-I. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282-5284.
- [103] A. D. Grosso, M. D. Helm, S. A. Solomon, D. Caras-Quintero, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12459-12461.
- [104] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [105] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.
- [106] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [107] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [108] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
- [109] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881.
- [110] X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293-3303.
- [111] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2833-2836.
- [112] J. A. van Doorn, N. Meijboom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1700-1701.
- [113] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1519-1527.
- [114] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149-156.
- [115] L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 283-292.
- [116] N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, 9-18.
- [117] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 883-894.
- [118] H. J. S. Winkler, G. Wittig, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1733-1740.
- [119] S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517-15520.
- [120] Y. Teramoto, K. Kubo, T. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3402-3407.
- [121] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781-853.
- [122] M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4206-4210.
- [123] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 371-372.
- [124] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759-760.
- [125] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216.
- [126] M. F. Ruasse, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 87-93.

-
- [127] P. A. Perez-Lourido, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, M. S. Louro, A. Sousa, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2047-2054.
- [128] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **1988**.
- [129] H. Braunschweig, T. Dellermann, S. Ullrich, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [130] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [131] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78-83.
- [132] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853-854.
- [133] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [134] H. Braunschweig, C. Claes, A. Damme, A. Deibenberger, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1627-1630.
- [135] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 122-123.
- [136] 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.
- [137] R. N. Keller, H. D. Wrcoff, L. E. Marchi, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 1-4.
- [138] B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1378-1392.
- [139] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [140] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [141] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [142] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2009**.
-

- [143] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364-382.
- [144] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43-54.
- [145] Z. Chen, T. Heine, P. v. R. Schleyer, D. Sundholm, in *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**, pp. 395-407.
- [146] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [147] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [148] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [149] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [150] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [151] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8.
- [152] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.