

# **Darstellung und Reaktivität von Iminoboranen sowie deren Einsatz bei der Synthese von Azaborininen**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades**

**der**

**Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

**vorgelegt von**

**Marius Schäfer**

**aus Trier**

**Würzburg 2016**



*Christina & Nathanael*



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

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

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorkurkunde ausgehändigt am: .....

Die vorliegende Arbeit wurden im Zeitraum September 2012 bis April 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

---

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

*Direct Synthetic Route to Functionalized 1,2-Azaborinines*

H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *53*, 3500-3504; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3568-3572.

*Photoionization and Pyrolysis of a 1,4-Azaborinine: Retro-Hydroboration in the Cation and Identification of Novel Organoboron Ring Systems*

F. Holzmeier, M. Lang, P. Hemberger, A. Bodi, M. Schäfer, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, I. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9683-9692.

*The Reactivities of Iminoboranes with Carbenes: BN Isosteres of Carbene–Alkyne Adducts*

H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662-1665; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1682-1685.

*Regioselective Catalytic and Stepwise Routes to Bulky, Functional-group-Appended and Luminescent 1,2-Azaborinines*

M. Schäfer, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krauß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, R. D. Dewhurst, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, zur Veröffentlichung angenommen

---

---

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig, dessen Begeisterung für Chemie und gleichzeitig unkomplizierte Art ansteckend ist. Danke für das Überlassen eines hochinteressanten und abwechslungsreichen Themas, die exzellente Betreuung, das entgegengebrachte Vertrauen sowie die stets offene Tür bei jeglichen Problemen und Fragen, die eine Dissertation mit sich bringt. Danke Holger.

Ein großer Dank gilt dem Elitelabor 215 und seinen herausragenden aktuellen und ehemaligen Einwohnern, namentlich Chrissi (-Werner-Fußballgott), Fergie (-licious), Felix und Lener. Movie-Mondays, Quarktaschen- und Schlagerfreitage sollten fest im Grundgesetz verankert werden. All meinen Bacheloranden und Praktikanten, die in dieser Zeit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls ein riesiges Dankeschön: der andere Felix, Mirjam (die Rode), Maximilian Werner von und zu Kuntze-Fechner I., Lönnarsch, Marius und Bismut. Für die Hilfe bei diversen kristallographischen Problemen danke ich Krzysztof (musste ich mal wieder auf der Homepage nachschlagen), Tom, Ertler, Schnurres, Michl, Toni und Heidi. Für die Hilfe beim Schreiben der Paper sei Rian, Bill, Geetha und Julian gedankt. Danke auch an das ganze Labor 204 für zahlreiche Chemikalien, Diskussionen, Waschmaschinen-Videos und auch unzählige schöne Momente außerhalb des Labors - hierbei sei dem Dellosaurus, dem Niveau-Minister und diesem riesigen, amerikanischen Invaliden besonders gedankt. Danke auch in die Schafkopfrunde um Dominic „the hammer“, Bret „statement card“ Macha, Ulle (das gefällt dem Ulle), Schlonzi (Borol, Borol), Marco „deez nuts“ (füll‘ die verdammte Snackbar auf!), Holger, Thomas H./S., Alox und Resi. Dem ganzen zweiten Stock ein riesiges Dankeschön für zahlreiche schöne Kaffeeraumabende und Feiern aller Art (alle namentlich aufzuzählen würde den Rahmen sprengen). Für das Korrekturlesen der Arbeit darf ich mich recht herzlich bei Carsten, Resi und Christina bedanken. Und auch allen Serviceabteilungen des Instituts sei an dieser Stelle gedankt.

Danke auch den Kooperationspartnern der BASF in Ludwigshafen (Thomas, Benjamin, Glauco und Ingo) für viele Denkanstöße sowie die Möglichkeit zahlreiche Einblicke zu erhalten und Erfahrungen sammeln zu können.

---

Danke an die Kollegen des dritten Stocks und der Kommandozentrale für ihre freundlich-direkte Art, die rege Diskussionsbereitschaft über Chemie und Nicht-Chemie sowie für das ein oder andere kühle Erfrischungsgetränk: Danke Haili (der K.O.-Maschine), Hätsch, Schnurres, Oaschla, Toni, DJ Skip (Miau), Flötzi, Kuntzeeee, Mirjam, Ulli, Dr. Mäx, Sabrina, Kadda, Rumpel, Tanja König, Maik und Udo. Auch eure sportliche Professionalität beim Flunkyball und Minigolf wird mir in Erinnerung bleiben (nur Shorty wollte eh nie gewinnen). Ach Michl, wie war eigentlich dein Tag?

Besonderer Dank gilt auch Ralle, dem Winkeladvokaten und Magga, dem Meister-Holzwurm. Der letzte und wichtigste Dank gilt selbstverständlich meiner gesamten Familie, ohne jene diese letzten dreieinhalb Jahre nicht möglich gewesen wäre. Meinem Bruder Julius und seiner Zitrone für unzählige schöne Momente. Auch wenn ihr euch für die dunkle, Bor-freie Seite entschieden habt, werdet ihr in nur 25 bis 30 Jahren ebenfalls promoviert sein, dessen bin ich mir (fast) sicher. Vielen Dank für das Vertrauen und den unentwegten Rückhalt Mama, Vadda, Ines, Thorsten, Luca, Daniel, Maria, Julian und Simi. Ihr alle zeigt mir tagtäglich aufs Neue, dass Familie und Freunde das wichtigste im Leben ist.

Ganz besonders danke ich dir Christina, für all die Geduld und das Verständnis und vor allem für unseren wundervollen Sohn. Ich freue mich sehr auf unsere gemeinsame Zukunft als Familie.

---

## Akürzungen

Abb.	=	Abbildung
Äq.	=	Äquivalent/e
Ar	=	Aryl
BDE	=	Bindungsdissoziationsenergie
ber.	=	Berechnet
cAAC	=	cyclisches Amino(alkyl)carben: 1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden)
coe	=	Cycloocten
Cp	=	Cyclopentadienyl
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
dtbpy	=	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridin
EFc	=	Ethynylferrocen
Et	=	Ethyl
<i>et al.</i>	=	et alii
EWG	=	electron withdrawing group
Fc	=	Ferrocenyl
gef.	=	gefunden
HOMO	=	Highest Occupied Molecular Orbital
HV	=	Hochvakuum
IDip	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IEDA	=	isomerization energy decomposition analysis
IMe	=	1,3-Bis(2,6-dimethyl)imidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Bis(2,6-dimesityl)imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	=	<i>Isopropyl</i>
IPr	=	1,3-Bis( <i>isopropyl</i> )imidazol-2-yliden
IPrMe	=	1,3-Bis( <i>isopropyl</i> )-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
IPr	=	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMe	=	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IR	=	Infrarot
kat.	=	katalytisch
LB	=	Lewis-Base

---

LDA	=	Lithiumdiisopropylamid
LS	=	Lewis-Säure
LUMO	=	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me <sub>2</sub> IPr	=	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
Me	=	Methyl
Mes	=	Mesityl
MO	=	Molekülorbital
MTBE	=	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NBO	=	Natural-Bond-Orbital
NHC	=	N-heterocyclisches Carben
NICS	=	nuclear independent chemical shift
NMR	=	nuclear magnetic resonance
Oct	=	Octyl
PAH	=	polycyclic aromatic hydrocarbons
Ph	=	Phenyl
Py	=	Pyridin
R, R'	=	Rest
RT	=	Raumtemperatur
Sdp.	=	Siedepunkt
Smp.	=	Schmelzpunkt
SOMO	=	Singly Occupied Molecular Orbital
TAA	=	<i>N,N</i> -Bis(4-methoxyphenyl)anilin (Triarylammin)
TBS	=	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
tmp	=	2,2,6,6-Tetramethylpiperidino
TMS	=	Trimethylsilyl
<i>t</i> Bu	=	<i>tert</i> -Butyl
TBAH	=	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	=	Tetrahydrofuran
UV	=	Ultraviolett
Verb.	=	Verbindung
Vis	=	sichtbar
VT	=	variable temperature
X	=	Halogen

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Isosterie	1
1.2	Ammin-Boran und Aminoboran	2
1.3	Iminoborane	3
1.3.1	Die Iminoboran-Stammverbindung HBNH	3
1.3.2	Darstellung von Iminoboranen	4
1.3.3	Reaktivität von Iminoboranen	8
1.3.4	Rhodium-vermittelte Azaborininsynthese	13
1.4	Azaborinine	15
1.4.1	Historischer Überblick	15
1.4.2	Vergleich der Azaborinin-Stammverbindungen	16
1.4.3	Darstellung von Azaborininen	18
1.4.4	Reaktivität von Azaborininen	21
<b>2</b>	<b>Iminoborane</b>	<b>24</b>
2.1	Versuchte Darstellung von Diphenyliminoboran	24
2.1.1	Durch Chlorsilan-Eliminierung	24
2.1.2	Durch N <sub>2</sub> -Eliminierung von Azidodiphenylboran	25
2.1.3	Durch N <sub>2</sub> -Eliminierung von Azidodiphenylboran -Pyridin	26
2.1.4	Durch N <sub>2</sub> -Eliminierung von Azidodiphenylboran-Carben-Addukte	27
2.2	Versuchte Darstellung von Ferrocenyl-substituierten Iminoboranen	32
2.3	( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran und -durylboran	34
2.4	Die Reaktivität von Iminoboranen mit Carbenen	37
2.4.1	Die Reaktivität von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran gegenüber NHCs	37
2.4.2	Die Reaktivität von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran gegenüber cAAC	42
2.4.3	Die Reaktivität von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran gegenüber cAAC	46

---

<b>3</b>	<b>Azaborinine.....</b>	<b>52</b>
3.1	Azaborininsynthesen mit Di- <i>tert</i> -butyliminoboran.....	52
3.1.1	Ferrocenyl-funktionalisierte Azaborinine.....	52
3.1.2	Phenyl-funktionalisiertes 1,4-Azaborinin.....	62
3.1.3	DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Bildung von <b>44</b> und <b>45</b> .....	68
3.1.4	TAA-, Pinakolboryl- und Vinyl-funktionalisierte 1,4-Azaborinine.....	72
3.1.5	Bisazaborininbenzol.....	75
3.1.6	Versuchte Synthese eines Azaborinin-Polymers.....	78
3.2	Azaborininsynthesen mit ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran.....	81
3.2.1	Rhodium-vermittelte Reaktionen mit Acetylen und Phenylacetylen.....	81
3.2.2	Rhodium-Azaborete.....	83
3.2.3	Stereoselektive Synthesen.....	85
3.2.4	Versuchte Synthese eines BN-Terphenyls.....	90
3.2.5	Elektrochemischer und photophysikalischer Vergleich der TAA-funktionalisierten Verbindungen <b>52</b> und <b>69</b> .....	94
3.2.6	Elektrochemischer Vergleich der Ferrocenyl-substituierten Verbindungen <b>35</b> , <b>41</b> und <b>43</b> ..	103
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>106</b>
	Summary.....	113
<b>5</b>	<b>Experimentalteil .....</b>	<b>120</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	120
5.2	Analytik.....	120
5.3	Verwendete Chemikalien.....	122
5.4	Synthesen.....	123
5.4.1	Synthese des IMe-Adduktes von Azidodiphenylboran ( <b>12</b> ).....	124
5.4.2	Synthese des IPr-Adduktes von Azidodiphenylboran ( <b>13</b> ).....	125
5.4.3	Synthese des IMes-Adduktes von Azidodiphenylboran ( <b>14</b> ).....	126
5.4.4	Synthese des IDip-Adduktes von Azidodiphenylboran ( <b>15</b> ).....	127
5.4.5	Synthese des cAAC-Adduktes von Azidodiphenylboran ( <b>16</b> ).....	128
5.4.6	Synthese von Ferrocenyl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]bromboran ( <b>18</b> ).....	129
5.4.7	Synthese von Bis[{ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]bromboranyl}ferrocen ( <b>19</b> ).....	130

---

5.4.8	Synthese von Duryl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran ( <b>20</b> ) .....	131
5.4.9	Synthese von Mesityl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran ( <b>21</b> ) .....	132
5.4.10	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran ( <b>23</b> ) .....	133
5.4.11	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-diduryl-1,3,2,4-diazadiboretidin ( <b>24</b> ) .....	134
5.4.12	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin ( <b>25</b> ) .....	135
5.4.13	Synthese von Aminoboran-funktionalisierten NHCs <b>26</b> .....	136
5.4.14	Synthese des Me <sub>2</sub> IPr-Adduktes von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran ( <b>27</b> ) .....	137
5.4.15	Synthese des Azidodiphenylboran-Adduktes <b>29</b> .....	138
5.4.16	Synthese des cAAC-Adduktes von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran ( <b>30</b> ) .....	139
5.4.17	Synthese des 1,2-Azaborolidin-Derivats <b>31</b> .....	140
5.4.18	Synthese des cAAC-Adduktes von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran ( <b>32</b> ) .....	141
5.4.19	Synthese des Cyclopropan-Derivats <b>33</b> .....	142
5.4.20	Synthese des 1,2-Azaborolidin-Derivats <b>34</b> .....	143
5.4.21	Synthese von 1,2-Di- <i>tert</i> -butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin ( <b>35</b> ) .....	144
5.4.22	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin ( <b>36</b> ) .....	145
5.4.23	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B( <i>t</i> Bu)N( <i>t</i> Bu)C(Fc)C(H)}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>41</b> ) .....	146
5.4.24	Synthese von 1,2-Di- <i>tert</i> -butyl-3-deuterio-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin ( <b>42</b> ) .....	147
5.4.25	Synthese von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-2-ferrocenyl-1,4-azaborinin ( <b>43</b> ) .....	148
5.4.26	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B( <i>t</i> Bu)N( <i>t</i> Bu)C(H)C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>44</b> ) .....	149
5.4.27	Synthese von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin ( <b>45</b> ) .....	150
5.4.28	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B( <i>t</i> Bu)N( <i>t</i> Bu)C(H)C( <i>t</i> Bu)}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>50</b> ) .....	151
5.4.29	Synthese von 4-(1,4-Di- <i>tert</i> -1,4-azaborinin-2-yl) <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)anilin ( <b>52</b> ) .....	152
5.4.30	Synthese von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-2-pinakolboryl-1,4-azaborinin ( <b>53</b> ) .....	153
5.4.31	Synthese von 1,4-Di- <i>tert</i> -butyl-2-vinyl-1,4-azaborinin ( <b>54</b> ) .....	154
5.4.32	Synthese von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B( <i>t</i> Bu)N( <i>t</i> Bu)C(H)CRhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )}]benzol ( <b>55</b> ) .....	155
5.4.33	Synthese von 1,4-Bis(1,4-di- <i>tert</i> -butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol ( <b>56</b> ) .....	156
5.4.34	Synthese von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B( <i>t</i> Bu)N( <i>t</i> Bu)C(H)CRhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )}]-2,5-dioctylbenzol ( <b>60</b> ) .....	157
5.4.35	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-mesityl-1,2-azaborinin ( <b>61</b> ) .....	158
5.4.36	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-mesityl-4,6-diphenyl-1,2-azaborinin ( <b>62</b> ) .....	159
5.4.37	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B(Mes)N( <i>t</i> Bu)C(H)C(H)}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>63</b> ) .....	161
5.4.38	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B(Mes)N( <i>t</i> Bu)C(H)C(Ph)}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>64</b> ) .....	162
5.4.39	Synthese von [ $\eta^4$ -1,2-{B(Mes)N( <i>t</i> Bu)C(H)C(Mes)}RhCl(P <i>t</i> Pr <sub>3</sub> )] ( <b>65</b> ) .....	163
5.4.40	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-mesityl-6-phenyl-1,2-azaborinin ( <b>66</b> ) .....	164
5.4.41	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-mesityl-4-phenyl-1,2-azaborinin ( <b>67</b> ) .....	165
5.4.42	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-mesityl-4-vinyl-1,2-azaborinin ( <b>68</b> ) .....	166
5.4.43	Synthese von 4-(1-( <i>tert</i> -Butyl)-2-mesityl-1,2-azaborinin-4-yl)- <i>N,N</i> -bis(4-methoxyphenyl)anilin ( <b>69</b> ) .....	167

## 6 Literaturverzeichnis ..... 169

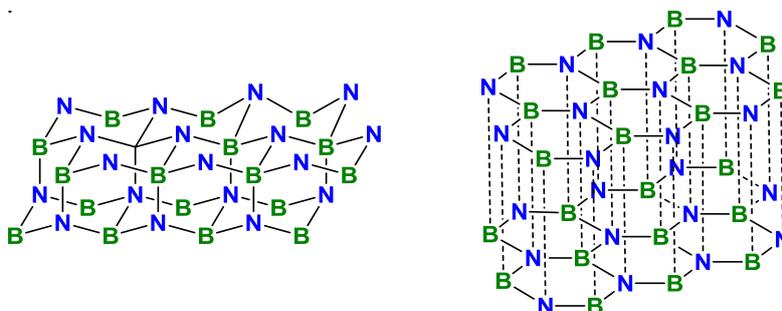
---

<b>7 Anhang.....</b>	<b>184</b>
Kristallstrukturdaten.....	185
Formelverzeichnis .....	196

# 1 Einleitung

## 1.1 Isosterie

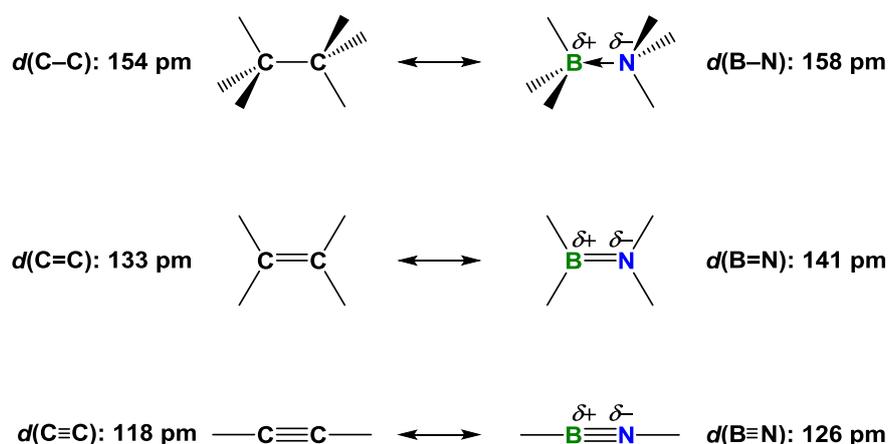
1919 führte Irving Langmuir das Konzept der Isosterie ein, welches er am Beispiel von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  exemplifizierte.<sup>[1]</sup> So können Moleküle oder Fragmente von Molekülen mit der gleichen Anzahl von Atomen und der gleichen Anzahl und Anordnung von Elektronen als isoster bezeichnet werden, wenn sie sich in ihrer Größe zueinander ähneln. Seither hat sich das Konzept der Isosterie auf verschiedensten Gebieten der Chemie etabliert. Dabei steht speziell die isostere Beziehung zwischen einer CC- und einer BN-Einheit im Fokus aktueller Forschungs- und Anwendungsinteressen in der organischen, anorganischen und pharmazeutischen Chemie sowie den Materialwissenschaften.<sup>[2, 3]</sup> Bor und Stickstoff sind direkte Nachbarn des Kohlenstoffs innerhalb der zweiten Periode des Periodensystems. Bor besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{He}] 2s^2 2p^1$  und demnach ein Valenzelektron weniger als Kohlenstoff ( $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ ), wohingegen Stickstoff mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{He}] 2s^2 2p^3$  ein Elektron mehr besitzt. Werden also in einer beliebigen Verbindung zwei Kohlenstoffatome durch ein Bor- und Stickstoffatom ersetzt ist das resultierende Molekül sowohl isoelektronisch, als auch isoster zu der Kohlenstoffverbindung. So weist Bornitrid (Abbildung 1) in seiner kubischen Modifikation ( $\beta$ -BN) dieselbe Struktur wie Diamant auf und findet analog als Schleif- und Schneidmaterial Verwendung, zeigt dabei jedoch eine höhere Temperaturbeständigkeit als Diamant. In seiner hexagonalen Modifikation ( $\alpha$ -BN) weist es mit übereinanderliegenden BN-Sechsringen eine Graphit ähnliche Struktur auf und wird wie Graphit als Schmiermittel verwendet.<sup>[4-10]</sup>



**Abbildung 1.** Strukturen von  $\beta$ - (links) und  $\alpha$ -Bornitrid (rechts).

## 1.2 Ammin-Boran und Aminoboran

Die Allotrope des Kohlenstoffs unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften kaum von denen der korrespondierenden Bornitridmodifikationen. Beim Vergleich von Ethan, Ethen und Ethin mit den isoelektronischen Ammin-Boranen, Aminoboranen und Iminoboranen (Abbildung 2) sind dagegen erhebliche Unterschiede zu beobachten. Dies betrifft sowohl die physikalischen Eigenschaften als auch ihre Stabilität und Reaktivität.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 2.** Die isoelektronische Beziehung zwischen CC- und BN-Einheiten, inklusive charakteristischer Bindungslängen. Im Folgenden wird für Amino- und Iminoborane die von Paetzold vorgeschlagene Notation verwendet, welche keine Formalladungen zeigt.<sup>[11]</sup>

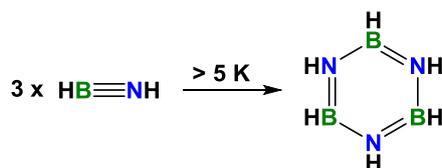
Ethan, Ethen und Ethin sind bei Standardbedingungen flüchtige Gase, welche kein effektives Dipolmoment aufweisen. Bei Ammoniak-Boran handelt es sich um einen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von  $104 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[12, 13]</sup> Die B–N-Bindung kann mit einem Dipolmoment von  $\mu = 5.2 \text{ D}$ <sup>[14]</sup> und einer deutliche geringeren Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von  $27.2 \text{ kcal/mol}$ <sup>[15]</sup> (Ethan:  $\mu = 0 \text{ D}$  und  $\text{BDE} = 90.1 \text{ kcal/mol}$ <sup>[16]</sup>), als dative Bindung beschrieben werden.

Matsumara *et al.* konnte 1979 erstmals mittels Mikrowellenspektroskopie Aminoboran in der Gasphase charakterisieren, welches bei Temperaturen oberhalb von  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  oligomerisiert.<sup>[16]</sup> Die BN-Bindung ist mit  $\mu = 1.84 \text{ Debye}$  stark polarisiert. Die BDE von Ethen ist mit  $174.1 \text{ kcal/mol}$  erwartungsgemäß höher als die des Aminoborans ( $\text{BDE} = 139.7 \text{ kcal/mol}$ ), wobei dies auf den deutlich geringeren  $\pi$ -Bindungsanteil zurückzuführen ist, da der Beitrag der  $\sigma$ -Bindungen mit  $106.0 \text{ kcal/mol}$  (CC) und  $109.8 \text{ kcal/mol}$  durchaus vergleichbar ist.<sup>[13]</sup>

## 1.3 Iminoborane

### 1.3.1 Die Iminoboran-Stammverbindung HBNH

Ethin (im Folgenden mit dem Trivialnamen Acetylen bezeichnet, von lateinisch *acetum* „Essig“ und griechisch *ῥλη hyle* „Holz, Stoff“) wird seit Jahrzehnten in der industriellen Chemie verwendet und bildet den Ausgangsstoff für eine Vielzahl von wichtigen Grundchemikalien.<sup>[17]</sup> Die Iminoboran-Stammverbindung HBNH hingegen konnte erstmal 1973 in einer Matrix bei 5 K isoliert und charakterisiert werden und zeigt ein schwaches Dipolmoment von  $\mu = 0.86$  D.<sup>[18]</sup> Auch hier ist die berechnete BDE des Iminoborans mit 176.9 kcal/mol geringer als von Acetylen (BDE = 230.7 kcal/mol). Bei höheren Temperaturen trimerisiert es spontan zu Borazin, dem anorganischen Analogon zu Benzol (Schema 1), welches seit seiner Entdeckung im Jahr 1926 von Stock und Pohland intensiv untersucht wurde.<sup>[19]</sup>



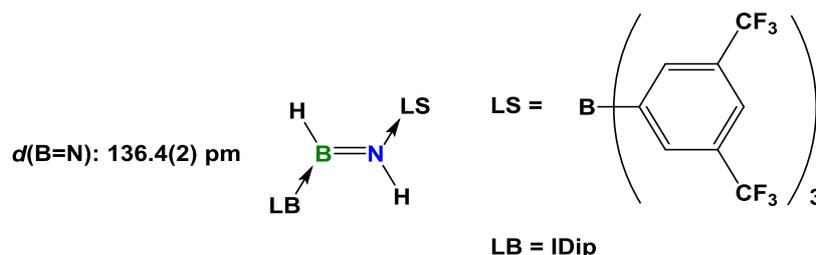
**Schema 1.** Die Trimerisierung von HBNH zu Borazin, dem „anorganischen Benzol“.

Einerseits weisen Benzol und Borazin physikalische Analogien wie die gleiche Dichte (0.81 g/mL) und ein ähnliches Molekularvolumen am Siedepunkt (Benzol 96 mL; Borazin 100 mL) oder eine ähnliche Verdampfungswärme (Benzol 7.4 kcal/mol; Borazin 7.0 kcal/mol) auf. Auch handelt es sich bei Borazin unter Standardbedingungen um eine farblose Flüssigkeit mit aromatischem Geruch.<sup>[21]</sup> Auf der anderen Seite zeigen sich im Hinblick auf ihre chemische Reaktivität deutliche Unterschiede, sodass Borazin im Gegensatz zu Benzol 1,2-Additionsreaktionen mit HCl, H<sub>2</sub>O, MeOH oder MeI eingeht, was u.a. durch die Polarisierung der Bor- und Stickstoffatome und die geringere Aromatizität (vgl. Abschnitt 1.4) verstanden werden kann.<sup>[4]</sup>

# Einleitung

---

Diese hohe Neigung zur Trimerisierung von HBNH führte dazu, dass es erst kürzlich der Arbeitsgruppe um Rivard gelang, die Verbindung durch die Verwendung jeweils einer flankierende Lewis-Säure und -Base zu stabilisieren (Abbildung 3). Dabei lassen die Struktur im Festkörper ( $d(\text{B}=\text{N})$ : 136.4(2) pm) und spektroskopische Daten ( $^{11}\text{B}$  NMR:  $\delta = 25.8$  ppm) jedoch keinen Zweifel zu, dass es sich hierbei um ein Lewis-Säure-Base-stabilisiertes Aminoboran handelt.<sup>[22]</sup>

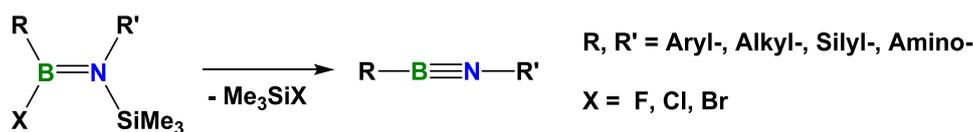


**Abbildung 3.** Die Stabilisierung von HBNH durch je eine flankierende Lewis-Säure und -Base.

## 1.3.2 Darstellung von Iminoboranen

Besonders die Arbeitsgruppe um Peter Paetzold leistete auf dem Gebiet der Iminoborane Pionierarbeit und machte sich durch die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität zahlreicher Verbindungen verdient. Da Iminoborane des Typs  $\text{RBNR}'$  zu Oligomersierungsreaktionen neigen, können sie nur bei tiefen Temperaturen, hoher Verdünnung, mit sterisch anspruchsvollen Resten  $\text{R/R}'$  oder falls nötig einer Kombination aus diesen Kriterien isoliert und gehandhabt werden (vgl. Abschnitt 1.3.3).

Die am häufigsten verwendete Synthesestrategie für Iminoborane stellt die thermisch induzierte Halogensilan-Eliminierung aus dem korrespondierenden Aminoboran dar (Schema 2).<sup>[11]</sup> Um eine ausreichend hohe Verdünnung zu gewährleisten und so durch kinetische Hemmung einer Oligomerisierung vorzubeugen, werden die Eliminierungsreaktionen in der Gasphase bei einem Druck um  $10^{-3}$  mbar in einem Pyrolyseofen durchgeführt.<sup>[23]</sup> Auf diese Weise konnten Paetzold *et al.* zahlreiche Aryl-, Alkyl-, Silyl- und Amino-substituierte- und auch das erste in Substanz isolierte Iminoboran, (*tert*-Butylimino)pentafluorphenylboran, darstellen und vollständig charakterisieren (Tabelle 1).<sup>[23-30]</sup>



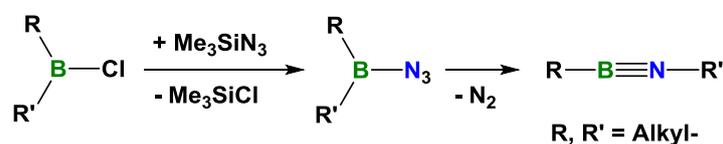
**Schema 2.** Synthese von Iminoboranen durch Halogensilan-Eliminierung.

**Tabelle 1.** Isolierbare Iminoborane, welche durch Halogensilan-Eliminierung dargestellt werden konnten.

<b>R</b>	Me	Et	Pr	<i>i</i> Pr	Bu	<i>s</i> Bu	<i>t</i> Bu	F <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> Si	<i>t</i> Bu-(SiMe <sub>3</sub> )N
<b>R'</b>	<i>t</i> Bu	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	<i>t</i> Bu							
<b>Lit.</b>	[24]	[25]	[25]	[26]	[25]	[27]	[28]	[23]	[29]	[29]	[30]

Bemerkenswert dabei ist, dass der Rest R' sterisch anspruchsvoll gewählt werden muss. Am häufigsten wurde dazu eine *tert*-Butylgruppe verwendet. Es konnte bis *dato* nicht abschließend geklärt werden, inwieweit elektronische Effekte dieses Restes die Stabilität der Iminoborane begünstigt. Die Variation der Substituenten am Boratom ist hingegen möglich. Dabei geht auch hier mit einer Steigerung des sterischen Anspruchs, eine Erhöhung der kinetischen Stabilität einher.<sup>[9]</sup> Außerdem ist die Synthese über diese Route auf Edukte beschränkt, die sich ohne Zersetzung verdampfen lassen.

Weiterhin ist es möglich, Iminoborane durch N<sub>2</sub>-Eliminierung von Dialkylazidoboranen zu erhalten (Tabelle 2), welche beispielsweise durch die Umsetzung von Trimethylsilylazid (oder LiN<sub>3</sub>) mit den entsprechenden Borhalogenverbindungen zugänglich sind (Schema 3).<sup>[31, 32]</sup>



**Schema 3.** Iminoboransynthese durch N<sub>2</sub>-Eliminierung von Azidoboranen.

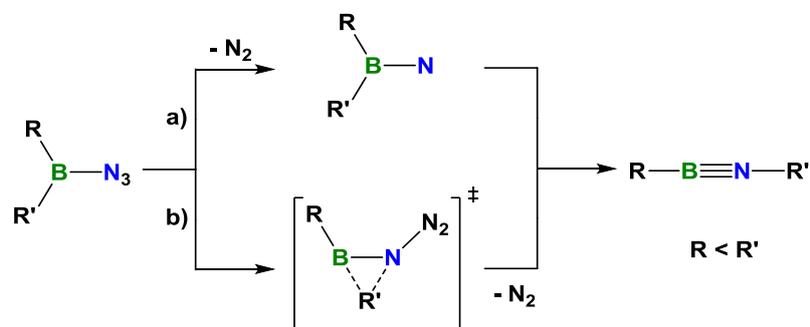
# Einleitung

**Tabelle 2.** Iminoborane, welche durch N<sub>2</sub>-Eliminierung dargestellt und isoliert werden konnten.

<b>R</b>	Me	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu
<b>R'</b>	Me	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Bu	<i>s</i> Bu
<b>Lit.</b>	[31]	[32]	[32]	[32]

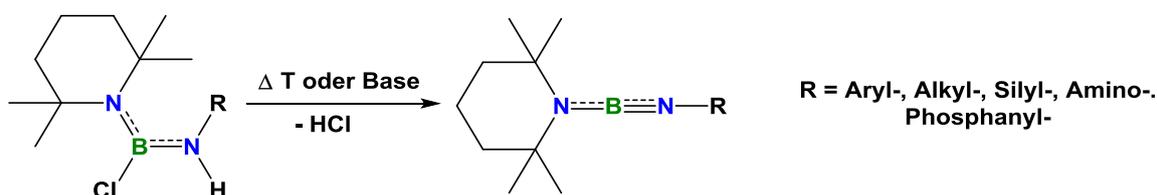
Während sich die meisten Azidoborane im Vakuum unzersetzt destillieren lassen, neigen jene mit kleinen Resten, wie Methyl oder Ethyl, zu heftigen, explosionsartigen Zerfällen, weshalb beim Umgang mit diesen Verbindungen Vorsicht geboten ist.<sup>[31-34]</sup>

Der genaue Mechanismus des thermischen Zerfalls von Azidoboranen ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Neben einem Synchronmechanismus, bei welchem die Umlagerung eines Restes R' vom Bor- zum Stickstoffatom konzertiert erfolgt, wird ein Nitrenmechanismus vorgeschlagen. Bei letzterem bildet sich nach der Abspaltung von elementarem Stickstoff ein transientes Bornitren und anschließend folgt die Umlagerung des Restes R', wobei stets der größere Rest vom Bor- zum Stickstoffatom umlagert (Schema 4).<sup>[22, 35]</sup> Außerdem ist es möglich, die N<sub>2</sub>-Eliminierung durch Bestrahlen mit UV-Licht zu initiieren.<sup>[36]</sup>



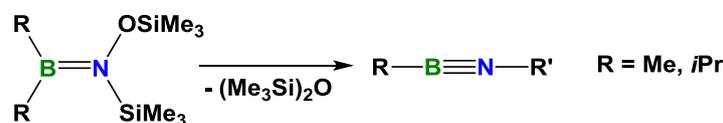
**Schema 4.** Die postulierten Mechanismen des thermischen Zerfalls von Azidoboranen: a) über eine Nitrenspezies; b) über einen konzertierten Reaktionsweg.

Eine weitere Möglichkeit Iminoborane darzustellen, ist die HCl-Eliminierung der korrespondierenden Aminoborane (Schema 5), welche sowohl thermisch als auch baseninduziert möglich ist. Dabei machte sich speziell die Arbeitsgruppe um Heinrich Nöth durch die Synthese und Charakterisierung zahlreicher Amino(imino)borane verdient. Als sehr gut geeignete Base hat sich dabei vor allem *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amid und des Weiteren die Verwendung der Bor-gebundenen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp) herausgestellt.<sup>[37-43]</sup> So weisen tmp-funktionalisierte Iminoborane eine erstaunlich hohe Temperaturbeständigkeit auf. Beispielsweise wurde (tmp)-BN-*t*Bu, das erste isolierte Amino(imino)boran, bei +41 °C im Hochvakuum destillativ gereinigt.<sup>[38]</sup>



**Schema 5.** Die thermische oder baseninduzierte HCl-Eliminierung zur Amino(imino)boransynthese.

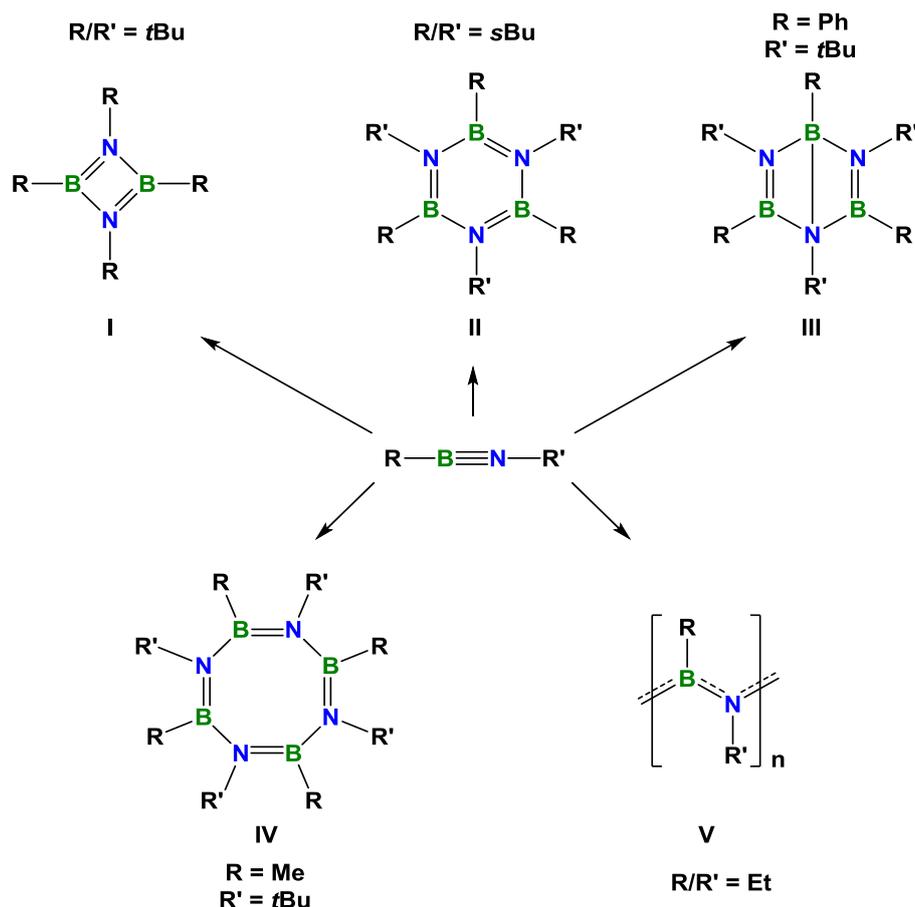
Neben dem thermischen Zerfall von Azidoboranen, der HCl-Eliminierung und Halogensilaneliminierung der entsprechenden Aminoborane, stellt die thermische Zersetzung von Trimethylsilyl(trimethylsiloxy)aminoboranen einen vierten Zugang zu Iminoboranen dar (Schema 6). Dabei sind in der Literatur lediglich zwei Beispiele zur Synthese von Dimethyliminoboran und von Diisopropyliminoboran zu finden. Analog zur N<sub>2</sub>-Eliminierung kommt es dabei zu einem 1,2-Shift eines Alkylrestes vom Bor- zum Stickstoffatom.<sup>[11, 32, 44]</sup>



**Schema 6.** Der thermische Zerfall von Trimethylsilyl(trimethylsiloxy)aminoboranen.

## 1.3.3 Reaktivität von Iminoboranen

Iminoborane stabilisieren sich thermisch durch Oligomerisierungsreaktionen.<sup>[11]</sup> Während bei der Oligomerisierung von Alkinen in der Regel der Einsatz von Katalysatoren und/oder hohen Temperaturen von Nöten ist,<sup>[45-49]</sup> findet diese bei Iminoboranen spontan und sehr schnell, teilweise sogar bei tiefen Temperaturen, statt. Ausnahmen davon sind sehr polare Alkine, wie zum Beispiel *tert*-Butylfluoracetylen, welches selbst bei 0 °C trimerisiert.<sup>[51, 52]</sup> Zahlreiche Iminoborane mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten R/R', wie beispielsweise Dimethyliminoboran oder Diethyliminoboran, konnten anfangs lediglich durch Abfangreaktionen stabilisiert werden und sind selbst bei -90 °C in verdünnten Lösungen nur für kurze Zeit stabil.<sup>[31]</sup> Ähnlich verhält es sich beim thermischen und photolytisch initiierten Zerfall von Azidodiphenylboran, bei dem Diphenyliminoboran zwar als Zwischenstufe postuliert wird, jedoch noch nicht nachgewiesen werden konnte, da ausschließlich die Oligomerisierungsprodukte isoliert wurden.<sup>[53-54]</sup> Iminoborane mit sterisch anspruchsvollen Resten sind deutlich stabiler, sodass sie und auch in Substanz bei Raumtemperatur handhabbar sind. Di-*tert*-butyliminoboran  $t\text{BuN}\equiv\text{B}t\text{Bu}$  beispielsweise besitzt eine Halbwertszeit von drei Tagen bei +50 °C.<sup>[28]</sup> Allgemein werden fünf verschiedene Oligomerisierungsprodukte in Abhängigkeit der Reste R/R' beobachtet und fallen dabei teilweise als Produktgemische an: Bei sterisch anspruchsvollen Resten wie *tert*-Butyl-, Trimethylsilyl- oder Mesitylgruppen tritt hauptsächlich die Cyclodimerisierung zu 1,3,2,4-Diazadiboretidinen (**I**), welche isoelektronisch zu den Cyclobutadienen sind, auf (Schema 7).<sup>[23, 24, 27-32, 52]</sup>

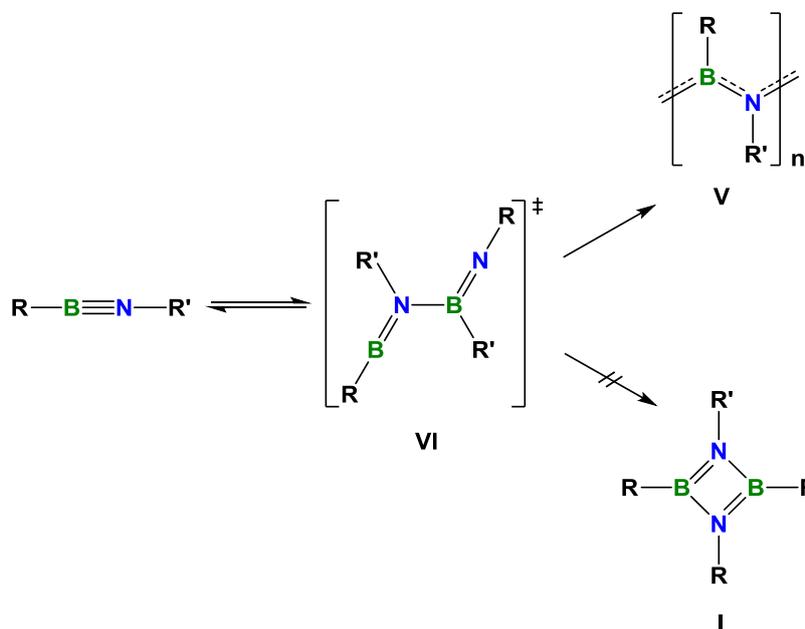


**Schema 7.** Die Oligomerisierungsprodukte der Iminoborane, mit je einem ausgewählten Beispiel.

Iminoborane, deren Reste einen mittleren sterischen Anspruch haben, wie beispielsweise Phenyl-, Propyl- oder Butylgruppen bilden häufig Borazine (**II**) und Dewar-Borazine (**III**) und sind isoelektronisch mit ihren Benzol- und Dewar-Benzol Derivaten.<sup>[24-27, 32, 44, 55]</sup> Einen Sonderfall stellt dabei (*tert*-Butylimino)methylboran dar, dessen thermodynamisch stabilstes Produkt ein achtgliedriges, zum Cyclooctatetraen isoelektronisches 1,3,5,7-Tetraza-2,4,6,8-tetraborazin (**IV**) ist.<sup>[52]</sup> Sterisch wenig anspruchsvolle,  $\alpha$ -unverzweigte Alkylgruppen  $R/R'$  sind eine Voraussetzung für die Bildung von polymeren Strukturen (**V**), wie sie von Diethyliminoboran,<sup>[44]</sup> überraschenderweise jedoch nicht Dimethyliminoboran, anfallen. Diese wachsartigen, unlöslichen Polyiminoborane sind die wohl am wenigsten untersuchte Substanzklasse in dieser Reihe. Die Polymere (**V**) bilden sich wahrscheinlich durch eine Reaktion des transienten Additionsprodukts (**VI**) mit einem Sextett an einem Boratom

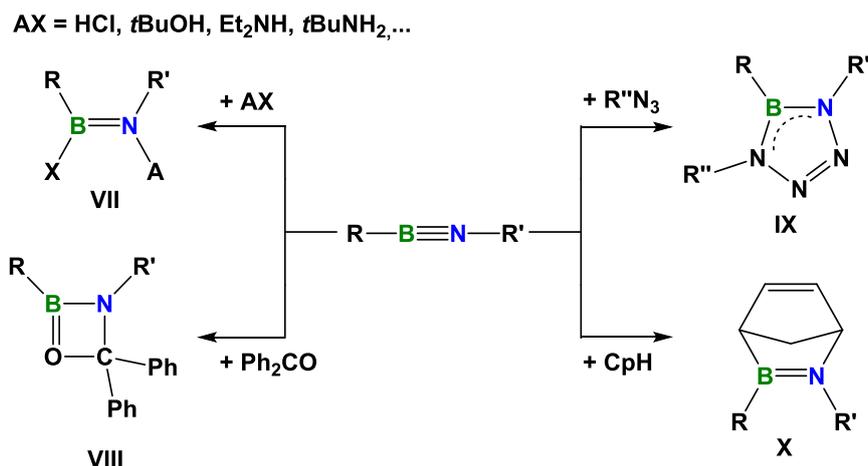
# Einleitung

(Schema 8). Im Falle kleiner,  $\alpha$ -unverzweigter Reste verläuft die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Iminoboran schneller als der intramolekulare Ringschluss.<sup>[11, 31]</sup>



**Schema 8.** Der postulierte Mechanismus der Polyiminoboran-Bildung.

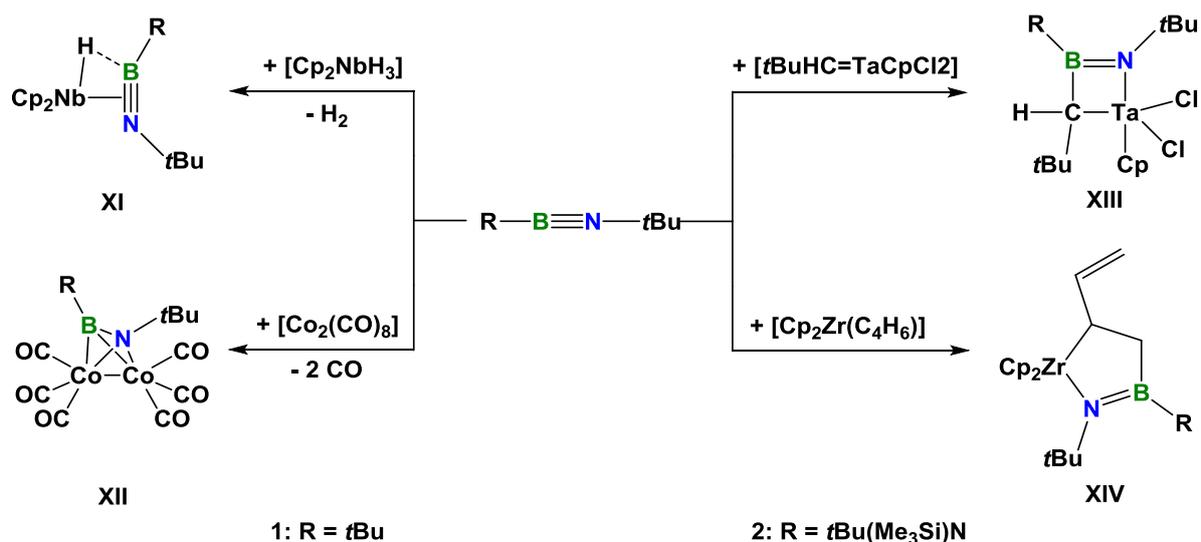
Neben den Oligomerisierungsreaktionen zählen 1,2-Additionsreaktionen (**VII**), [2+2]- (**VIII**), [3+2]- (**IX**) und Diels-Alder analoge [4+2]-Cycloadditionen (**X**) zu charakteristischen Reaktivitäten (Schema 9). Auf Grund der Polarität der  $B\equiv N$ -Bindung verlaufen die Reaktionen regioselektiv unter Anlagerung des elektropositiveren Reaktionszentrums am Stickstoffatom und des elektronegativen am Boratom.<sup>[11, 23, 24, 26, 30]</sup> Dabei finden die Reaktionen oftmals bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt, als dies bei Kohlenstoff-analogen Verbindungen der Fall ist.



**Schema 9.** Beispiele typischer Reaktionen von Iminoboranen mit polaren Reagenzien.

Während für Alkine eine Vielzahl von Komplexen mit Übergangsmetallen, verschiedenster Koordinationsformen, bekannt sind,<sup>[4, 56, 57]</sup> sind Beispiele von analogen Verbindungen mit Iminoboranen sehr rar. Di-*tert*-butyliminoboran (**1**) bildet mit Niobocentrihydrid unter Wasserstoffabspaltung einen klassischen *side-on*-Komplex (**XI**) aus, wie er in ähnlicher Form auch mit Tolan beobachtet wird.<sup>[60]</sup> Analog zu Di-*tert*-butylacetylen<sup>[61]</sup> bildet **1** mit Dicobaltoctacarbonyl unter CO-Abspaltung den dinuklearen Komplex **XII** aus, bei dem das Iminoboran orthogonal die beiden Cobaltzentren überbrückt.<sup>[62]</sup> Des Weiteren werden mit Iminoboranen, wie beispielsweise *tert*-Butylimino[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**2**) und Schrock'schen Carben-Komplexen des Tantals,<sup>[63-65]</sup> Titans<sup>[66]</sup> und Zirconiums<sup>[67]</sup> vier- (**XIII**) bzw. fünfgliedrigen Metallacyclen (**XIV**) gebildet (Schema 10).

# Einleitung



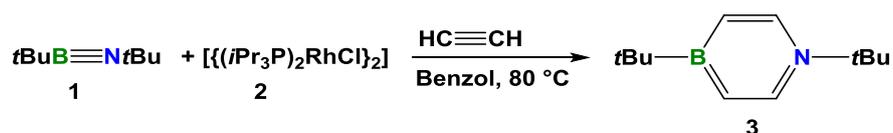
**Schema 10.** Ausgewählte Beispiele für Reaktionen von Di-*tert*-butyliminoboran (**1**) und *tert*-Butylimino[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (**2**) mit Übergangsmetallkomplexen.

Neben den organisch substituierten Iminoboranen des Typs  $RBNR'$  sind noch eine Reihe Übergangsmetall(iminoboryl)komplexe  $[L_xM(B\equiv NSiMe_3)]$  mit Rhodium, Palladium und Platin als Metallzentrum bekannt, welche eine vielfältige Reaktivität gegenüber Lewis- und Brønsted-Säuren aufweisen.<sup>[68-72]</sup>

Zusammenfassend führt die Polarität und relative Schwäche der BN-Bindungen, im Vergleich zu analogen CC-Bindungen, zu einer signifikanten Bindungsaufweitung und einer erhöhten Reaktivität BN-haltiger Verbindungen.<sup>[11]</sup>

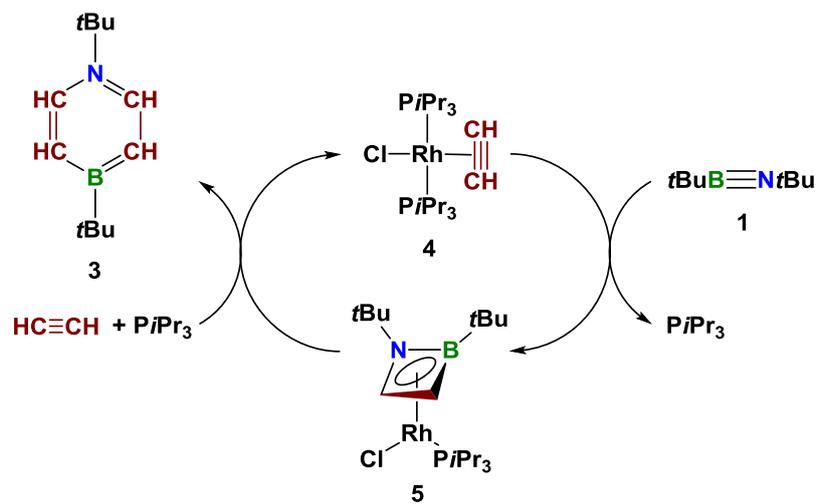
### 1.3.4 Rhodium-vermittelte Azaborininsynthese

In 2012 konnte Braunschweig *et al.* einen weiteren Beitrag zur Reaktivität von Iminoboranen leisten: Durch die Umsetzung von Di-*tert*-butyliminoboran (**1**) mit dem 14-Valenzelektronen-Rhodiumkomplex  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}]_2$ <sup>[73]</sup> (**2**) in siedenden Benzol unter einer Acetylenatmosphäre, gelang die Isolierung des ersten, nicht benzanellierten, monocyclischen 1,4-Azaborinins **3** (Schema 11).<sup>[74]</sup>



**Schema 11:** Die Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin (**3**).

Untersuchungen ergaben, dass der Rhodiumkomplex **2** dabei als Katalysator, mit Umsatzzahlen von 3 bis 6, fungiert. **2** weist neben einer sehr vielseitigen Koordinations-chemie<sup>[75-76]</sup> mit kleinen Molekülen, wie beispielsweise Ethen,<sup>[77, 78]</sup> Kohlenstoffmonoxid,<sup>[79]</sup> elementarem Stickstoff,<sup>[80, 81]</sup> Sauerstoff<sup>[73]</sup> und Wasserstoff,<sup>[82]</sup> auch eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber Alkinen auf.<sup>[83-86]</sup> Auf Grundlage dieser Forschungsergebnisse wurde folgender Katalysezyklus vorgeschlagen (Schema 12): Die Reaktion mit Acetylen liefert den *side-on*-Komplex **4**. Dieser reagiert in Form einer [2+2]-Cycloaddition zum Klavierhocker-Intermediat **5** unter Abspaltung eines Phosphanliganden. Diese Reaktion ist bemerkenswert, denn [2+2]-Cycloadditionen von Iminoboranen mit unpolaren Reagenzien waren bis *dato*, auf Grund der polaren Natur der B≡N-Dreifachbindung, präzedenzlos.<sup>[11,17,87]</sup> Selbiges gilt für den Rhodiumazaboret-Komplex **5**, welcher das erste Beispiel dieser Klasse von Verbindungen darstellt. Im nächsten Schritt erfolgt eine [4+2]-Cycloaddition, bei der die Alkineinheit in die BN-Bindung insertiert und 1,4-Di-*tert*-1,4-Azaborinin (**3**) gebildet wird. Auch dieser Bruch der BN-Einheit war weder zu erwarten, noch lässt sich dafür in der Literatur von Alkincyclotrimierisierungen ein vergleichbares Beispiel finden.<sup>[47]</sup>

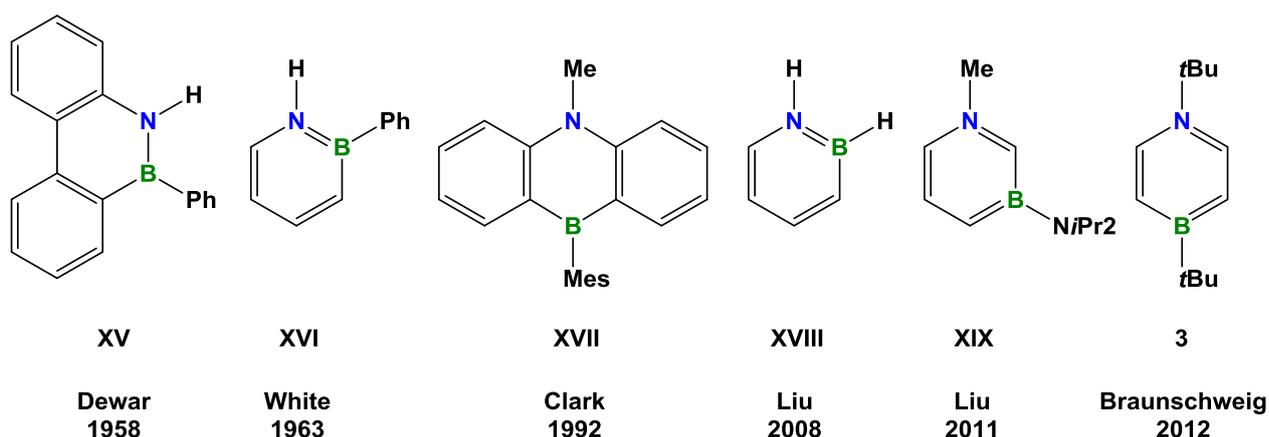


**Schema 12.** Der postulierte Mechanismus der Rhodium-katalysierten Synthese von **3**.

## 1.4 Azaborinine

### 1.4.1 Historischer Überblick

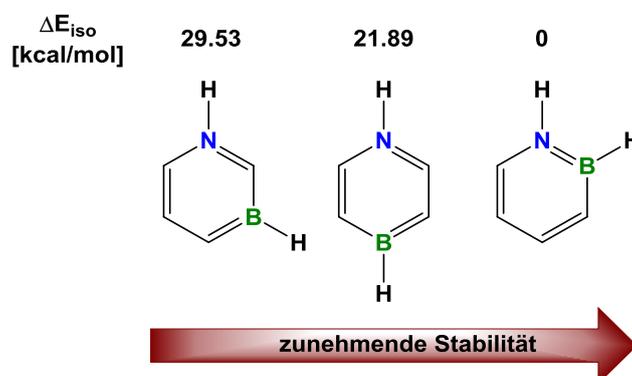
Der formale Austausch zweier Kohlenstoffatome im Benzol gegen Bor- und Stickstoffatome führt zu Azaborininen von denen drei Strukturisomere möglich sind: 1,2-, 1,3-, und 1,4-Azaborinine. Bereits 1958 berichtete Dewar über die Synthese des ersten Azaborinins (**XV**).<sup>[88]</sup> Die Chemie sowohl monocyclischer als auch benzanellierter, polycyclischer Azaborinin-Derivate wurde vor allem von Dewar,<sup>[88-90]</sup> White,<sup>[91]</sup> Ashe,<sup>[92-93]</sup> Clark,<sup>[94]</sup> und Paetzold<sup>[95]</sup> weiterentwickelt (Abbildung 4). Durch neue Arbeiten zahlreicher Gruppen,<sup>[96-102]</sup> aber insbesondere durch die Arbeitsgruppe um Liu<sup>[12, 103-110]</sup> erfuhr das Interesse an dieser Klasse von BN-Heterocyclen in jüngster Zeit eine Renaissance. So konnten Liu *et al.* sowohl die erste Azaborinin-Stammverbindung, das 1,2-Dihydro-1,2-azaborinin (**XVIII**),<sup>[111]</sup> als auch das erste 1,3-Azaborinin (**XIX**) synthetisieren.<sup>[112]</sup> Das Einbringen der B=N-Einheit erzeugt ein Dipol im Molekül und eine Donor-Akzeptor-Funktionalität. Diese Störung des aromatischen Systems verleiht den BN-Isosteren interessante optische und elektronische Eigenschaften, sodass diese Verbindungen eine mögliche Anwendungen in der Biomedizin<sup>[12, 113-115]</sup> und den Materialwissenschaften besitzen.<sup>[116-118]</sup>



**Abbildung 4.** Chronologische Abbildung wichtiger Vertreter der Azaborinine. **XV**: das erste Azaborinin;<sup>[88]</sup> **XVI**: das erste monocyclische Azaborinin;<sup>[91]</sup> **XVII**: das erste vollständig charakterisierte 1,4-Azaborinin;<sup>[94]</sup> **XVIII**: die erste Azaborinin-Stammverbindung;<sup>[111]</sup> **XIX**: das erste 1,3-Azaborinin;<sup>[112]</sup> **3**: das erste monocyclische 1,4-Azaborinin.<sup>[74]</sup>

## 1.4.2 Vergleich der Azaborinin-Stammverbindungen

Quantenchemische Rechnungen, insbesondere von Baranac-Stojanović belegen, dass sich die Azaborinin-Stammverbindungen sowohl in ihrer Stabilität als auch Aromatizität voneinander unterscheiden.<sup>[118,119]</sup> Sie konnten zeigen, dass die Stabilität vom 1,3-Dihydro-1,3- über das 1,4-Dihydro-1,4- bis zum 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin zunimmt (im Folgenden werden die Stickstoff- und Bor-gebundenen Wasserstoffatome nicht weiter gekennzeichnet; Abbildung 5). Diese Reihenfolge basiert auf der Verwendung der von Contreras vorgeschlagenen IEDA Methode („*isomerization energy decomposition analysis*“)<sup>[120]</sup> und steht im Einklang mit zahlreichen vorangegangenen Arbeiten, wohingegen die Aromatizität der Verbindungen weitaus kontroverser diskutiert wird.<sup>[94, 121-123]</sup>

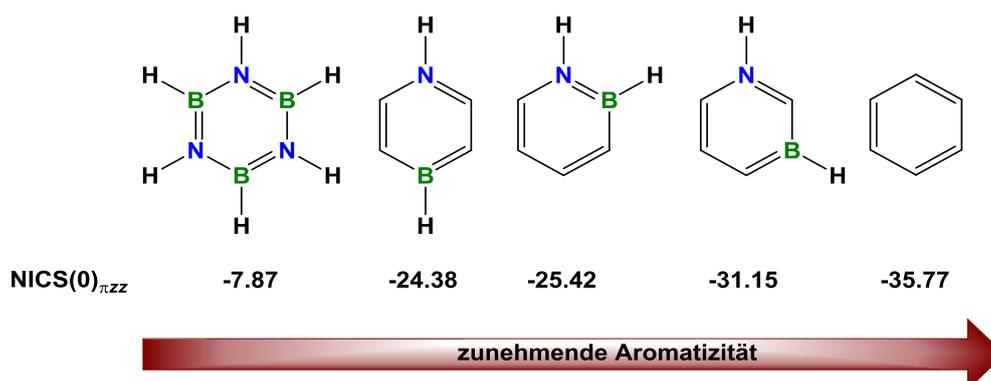


**Abbildung 5.** Stabilitätsreihe der Azaborinin-Stammverbindungen.

Die Analyse beruht dabei auf der Annahme, dass sich alle Azaborinine aus 4 CH-Einheiten im elektronischen Quartett-Zustand und jeweils einem BH- und NH-Fragment im elektronischen Triplett-Zustand, bilden. Die Isomerisierungsenergie ( $\Delta E_{\text{iso}}$ ) kann dann als Energiedifferenz zwischen den Isomeren angesehen werden, welche nötig ist, um ein Fragment innerhalb des Sechsrings zu tauschen. So werden rechnerisch 29.53 kcal/mol benötigt, um das BH-Fragment im 1,2-Azaborinin mit der benachbarten CH-Einheit zu tauschen, woraus das 1,3-Azaborinin resultiert. Dagegen werden lediglich 21.89 kcal/mol zur Bildung des 1,4-Azaborinins aus dem 1,2-Azaborinin benötigt, wodurch sich die gezeigte Reihe der Stabilität erklären lässt. Ein Ansatz zur Erklärung bietet eine sehr simplifizierte Betrachtung der Bindungsverhältnisse: Eine C=C-Bindung ist mit 174.1 kcal/mol stabiler als die B=N-Bindung mit 109.8 kcal/mol (vgl. Abschnitt 1.2). Somit besitzt das 1,2-Azaborinin die größte thermodynamische Stabilität, da es

zwei C=C- und eine B=N-Einheit enthält. Das 1,4-Azaborinin besitzt nur noch zwei C=C-Einheiten und das am wenigsten stabile 1,3-Isomer nur noch ein C=C-Fragment.<sup>[118]</sup>

Zur Berechnung der Aromatizität wurden NICS-Rechnungen („*nucleus independent chemical shift*“) angefertigt (Abbildung 6), welche zeigen, dass sich die Azaborinine dabei zwischen Borazin und Benzol einordnen lassen.



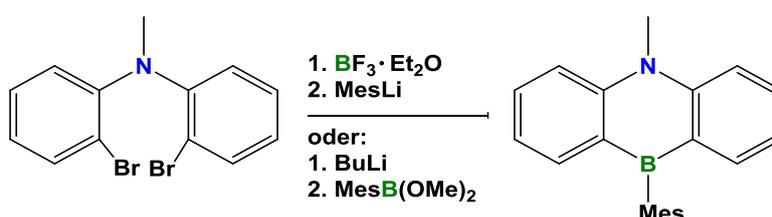
**Abbildung 6.** Aromatizitätsreihe der Azaborinin-Stammverbindungen sowie von Borazin und Benzol, inklusiver der zugehörigen NICS(0)<sub>πzz</sub>-Werte.

Erstaunlicherweise weißt das 1,3-Derivat dabei die größte und das 1,4-Azaborinin die geringste Aromatizität auf. Erklärung dafür ist die größte cyclische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen beim 1,3-Azaborinin, während diese beim 1,2- und 1,4-Azaborinin weniger ausgeprägt ist, sondern eher gerichtet vom Stickstoff- zum Boratom. Das 1,4-Azaborinin ist am ehesten als C=C-N-C=C-konjugiertes  $\pi$ -System anzusehen,<sup>[94]</sup> welches mit einem Boratom verknüpft ist, was auch bei der Betrachtung der Molekülorbitale von **3** ersichtlich ist.<sup>[74]</sup>

Diese Ergebnisse stellen ein weiteres gutes Beispiel dafür dar, dass die thermodynamische Stabilität nicht zwangsläufig mit der Aromatizität korreliert.<sup>[118]</sup>

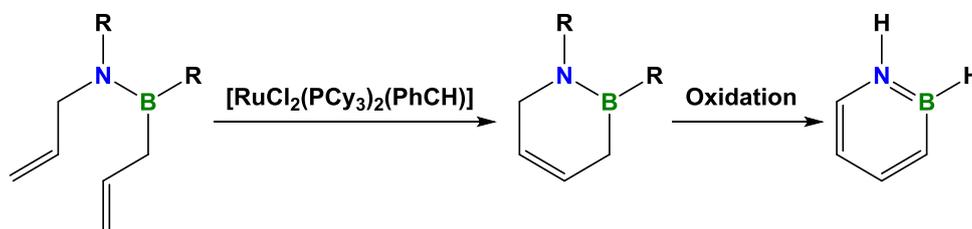
## 1.4.3 Darstellung von Azaborininen

Benzanellierte 1,4-Azaborinine werden häufig durch Salzmetathese-Reaktionen gewonnen, wie am Beispiel des ersten 1,4-Azaborinins von Clark<sup>[94]</sup> gezeigt (Schema 13). Dabei wird eine entsprechende dihalogenierte Aminspezies entweder mit Butyllithium im ersten Schritt lithiiert und anschließend mit Dimethoxy(mesityl)boran oder im ersten Schritt mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und darauffolgend mit Mesityllithium umgesetzt. Auf ähnliche Weise lassen sich eine Vielzahl unterschiedlich funktionalisierter BN-haltiger Anthracene, Pentacene, Heptacene und weitere PAHs („*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*“) darstellen.<sup>[12, 94, 99, 124-126]</sup>



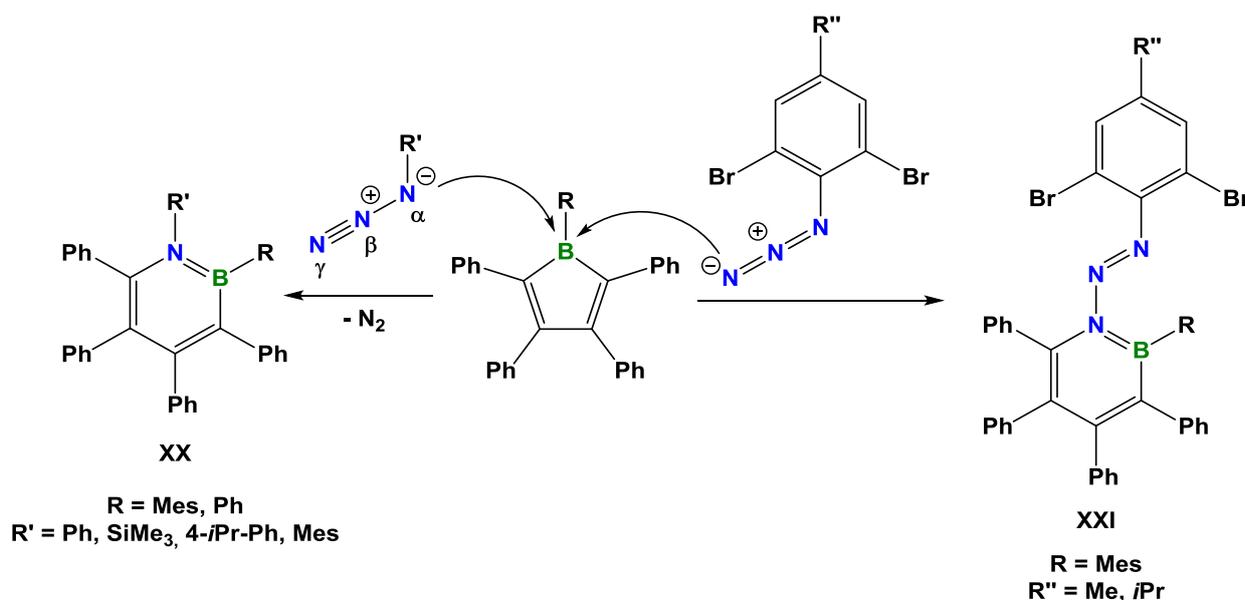
**Schema 13.** Die Synthese eines benzanellierten 1,4-Azaborinins durch Salzmetathese.

Vor allem die Synthese monocyclischer Azaborinine bleibt eine große Herausforderung. Die übliche Synthese verläuft über eine Ringschlussmetathese von Bis(allyl)aminoboranen mittels Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation und nachfolgender schrittweiser Dehydrierung und liefert 1,2-Azaborinine in moderaten Gesamtausbeuten (Schema 14). Zur Oxidation wird in der Regel 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), Palladium bzw. Palladium auf Aktivkohle ( $\text{Pd/C}$ ) oder Aluminiumoxid verwendet ( $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>[12]</sup>



**Schema 14.** Die Synthese monocyclischer 1,2-Azaborinine durch Ringschlussmetathese und anschließender Oxidation.

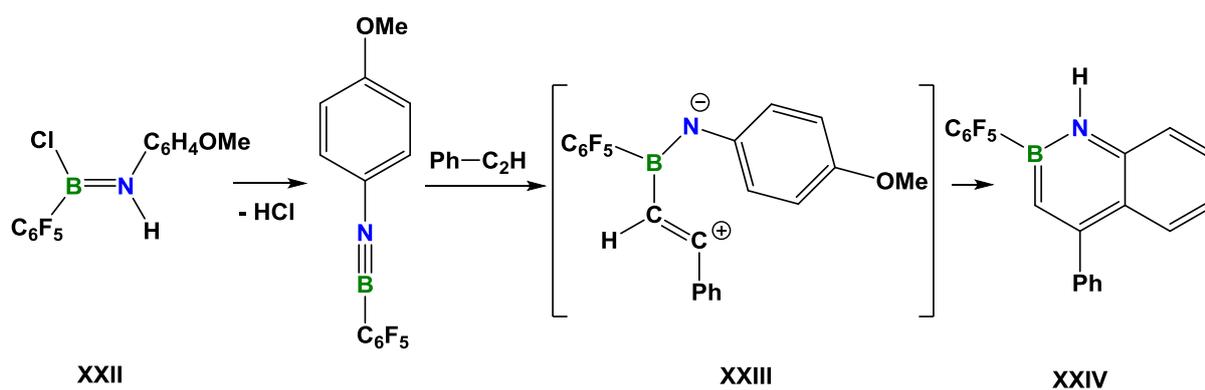
Neben der Rhodium-vermittelten Azaborininsynthese (vgl. Abschnitt 1.3.4), gelang Braunschweig *et al.* im Jahre 2014 ein weiterer Zugang zu 1,2-Azaborininen durch eine Ringerweiterung von Borolen mit Aziden. Dabei können, je nach Wahl des sterischen Anspruchs, zwei verschiedene Reaktionspfade gewählt werden (Schema 15). Wenn die Reste R und R', also die Bor- und Azid-gebundenen Reste, nicht zu groß gewählt sind, kommt es zu einem nucleophilen Angriff des  $\alpha$ -Stickstoffatoms der Azidgruppe, gefolgt von einer Insertion des  $\alpha$ -Stickstoffatoms in das Borolgerüst. Anschließend wird elementarer Stickstoff abgespalten und ein 1,2-Azaborinin des Typs **XX** erhalten. Werden hingegen sterisch anspruchsvollere Reste gewählt, so ist das  $\alpha$ -Stickstoffatom so stark abgeschirmt, dass es zum Angriff des weniger lewis-basischen  $\gamma$ -Stickstoffatoms kommt. Dieser insertiert ebenfalls unter Ringerweiterung des Borols, jedoch ohne  $N_2$ -Abspaltung und nach einem gänzlich anderen Mechanismus, bei dem ein Azo-Azaborinin (**XXI**) gebildet wird.<sup>[127-129]</sup>



**Schema 15.** Die Synthese monocyclischer 1,2-Azaborinine durch Ringerweiterung von Borolen mit Aziden.

## Einleitung

Es ist lediglich ein Beispiel bekannt, bei dem ein Azaborinin durch die Reaktion von (*para*-Methoxyphenylimino)pentafluorphenylboran (**XXII**) mit Phenylacetylen gebildet wird (Schema 16). Dabei handelt es sich nicht um eine [2+2+2]-Cycloaddition, sondern um eine Addition des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms des Acetylen. Das gebildete 1,4-dipolare Intermediat **XXIII** reagiert intramolekular in Form einer elektrophilen aromatischen Substitution in *ortho*-Position zum sehr elektronenreichen Stickstoffatom und bildet schließlich das 1,2-Benzazaborinin **XXIV**.<sup>[130, 131]</sup>

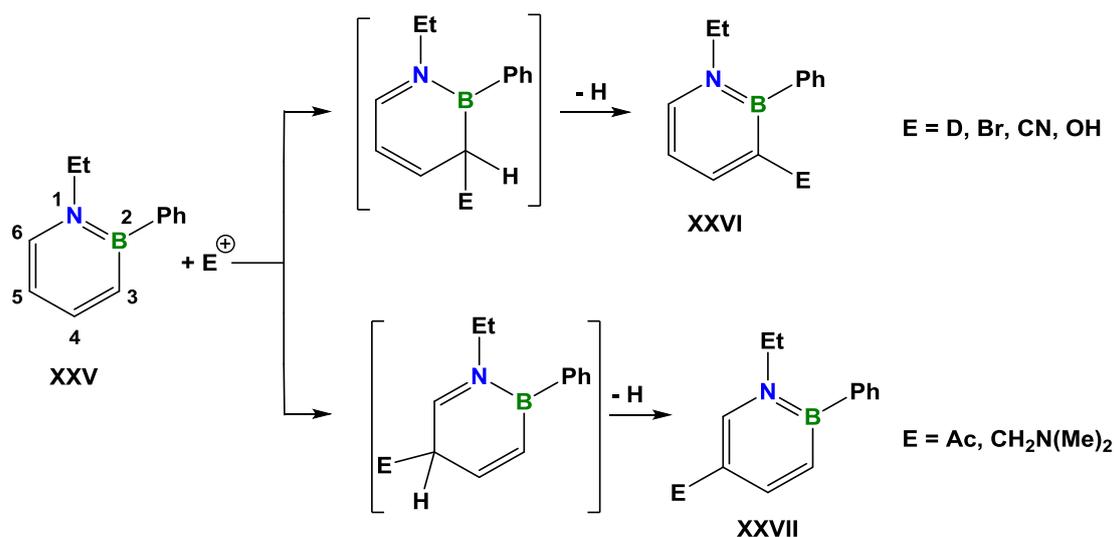


Schema 16. Synthese des 1,2-Benzazaborinins **XXIV**.

### 1.4.4 Reaktivität von Azaborininen

Da Azaborinine Analoga des Benzols sind, verwundert es nicht, dass sich zahlreiche Parallelen zur Aromatenchemie ergeben. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit behandelt folgende Betrachtung ausschließlich monocyclische Azaborinine bzw. solche, bei denen die BN-Einheit einen direkten Einfluss auf die Reaktivität nimmt.

Ashe konnte zeigen, dass 1,2-Azaborinene elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen eingehen, wie sie für Aromaten charakteristisch sind. Die erhaltenen Produkte werden dabei in 3- und 5-Position funktionalisiert, wobei analog zu den Benzolderivaten ein  $\sigma$ -Komplex als Zwischenstufe postuliert wird (Schema 17).<sup>[132]</sup> Es lassen sich jedoch auch Unterschiede in der Reaktivität beobachten: So gelingt die Bromierung von Benzolderivaten mit elementarem Brom in der Regel nur mit Hilfe einer Lewis-Säure,<sup>[133]</sup> dagegen reagiert 1-Ethyl-2-phenyl-1,2-azaborinin (**XXV**) mit elementarem Brom, ohne die Verwendung von Katalysatoren, bei 0 °C zu 3-Brom-1-ethyl-2-phenyl-1,2-azaborinin (**XXVI**).<sup>[132]</sup>

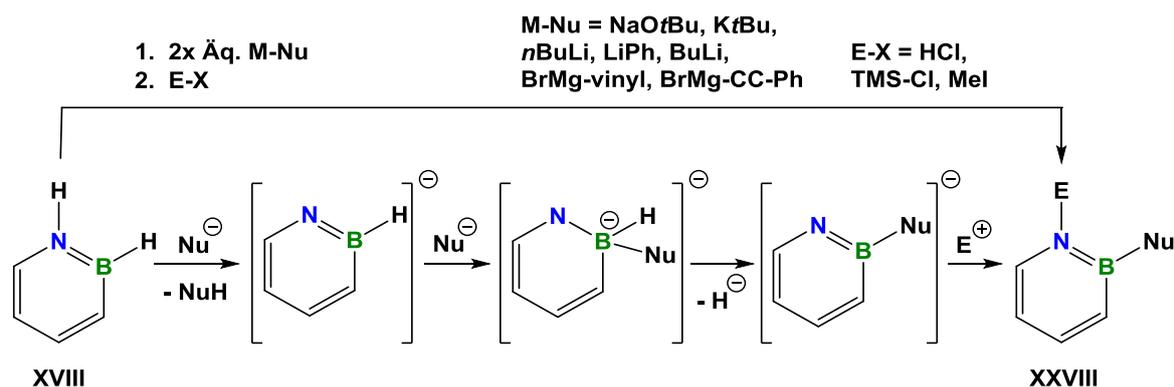


**Schema 17.** Die elektrophile aromatische Substitution von Azaborininen am Beispiel von 1-Ethyl-2-phenyl-1,2-azaborinin (**XXV**).

Wird hingegen Essigsäureanhydrid oder  $(\text{Me}_2\text{N})\text{CH}_2\text{Cl}$  eingesetzt, so findet der Angriff in 5-Position statt (**XXVII**). Die Regioselektivität konnte jedoch noch nicht abschließend geklärt werden.<sup>[132]</sup>

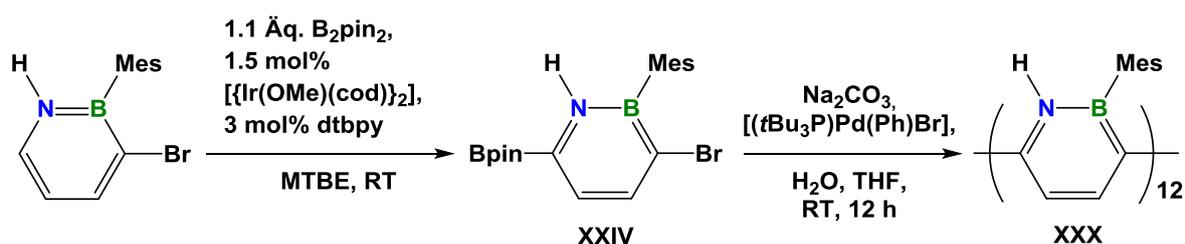
## Einleitung

Auch nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen von Azaborininen konnten Liu *et al.* am Beispiel des 1,2-Azaborinins **XVIII** zeigen (Schema 18). Dabei findet die nucleophile Substitution ausschließlich am Boratom statt. Das postulierte dianionische Intermediat stabilisiert sich durch eine anschließende elektrophile Substitution zum Azaborinin **XXVIII**. Dennoch konnte auch hier nicht abschließend geklärt werden, über welchen Mechanismus diese Reaktionen verlaufen.<sup>[134]</sup>



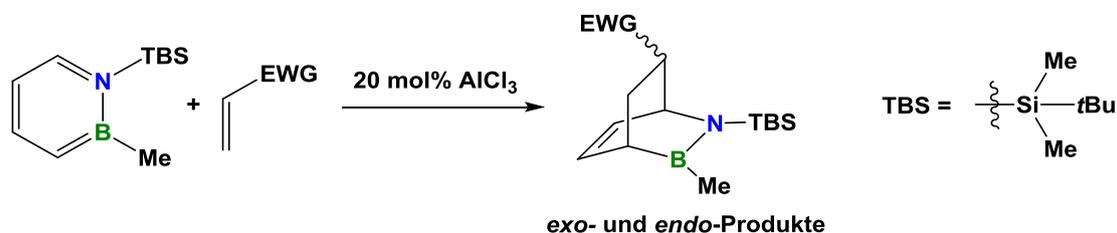
**Schema 18.** Der postulierte Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution von **XVIII**.

Außerdem können 1,2-Azaborinine regioselektiv Iridium-katalysiert boryliert werden. Durch anschließende C–C-Kreuzkupplung einer borylierten und bromierten Vorstufe (**XXIV**) konnte so das erste 1,2-Azaborinin-Polymer **XXX** synthetisiert werden (Schema 19).<sup>[135]</sup>



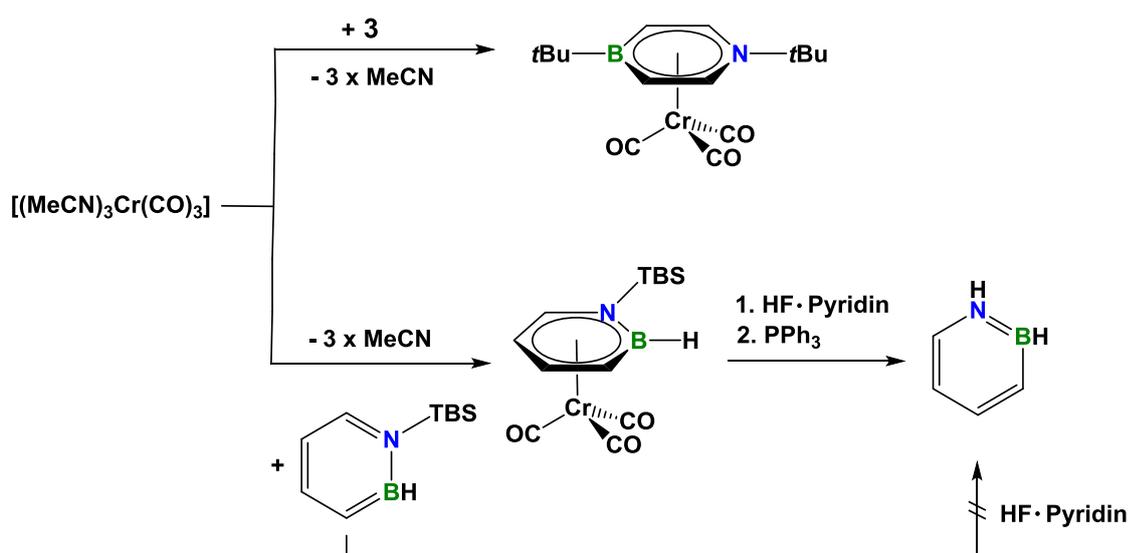
**Schema 19.** Die Darstellung des 1,2-Azaborinin-Polymers (**XXX**).

Neuere Ergebnisse haben gezeigt, dass 1,2-Azaborinine, neben dem aromatischen Charakter, auch Ähnlichkeiten zu 1,3-Dienen aufweisen. Beispielsweise reagiert 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-methyl-1,2-azaborinin mit Dienophilen in einer [4+2]-Diels-Alder-analogen Reaktion (Schema 20).<sup>[136]</sup>



**Schema 20.** Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion von 1,2-Azaborininen.

Mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom ist es möglich, 1,2- und 1,4-Azaborinene, analog zu Benzol, hexahapto an ein Metallzentrum zu binden.<sup>[12,74]</sup> Erst durch die Stabilisierung des 1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-hydro-1,2-azaborinins am Chromatom war es Liu *et al.* möglich, die Silylgruppe mittels Fluorwasserstoff abzuspalten. Der anschließende Ligandenaustausch mittels Triphenylphosphan führte so zur erstmaligen Isolierung einer Azaborinin-Stammverbindung (Schema 21).<sup>[111]</sup>



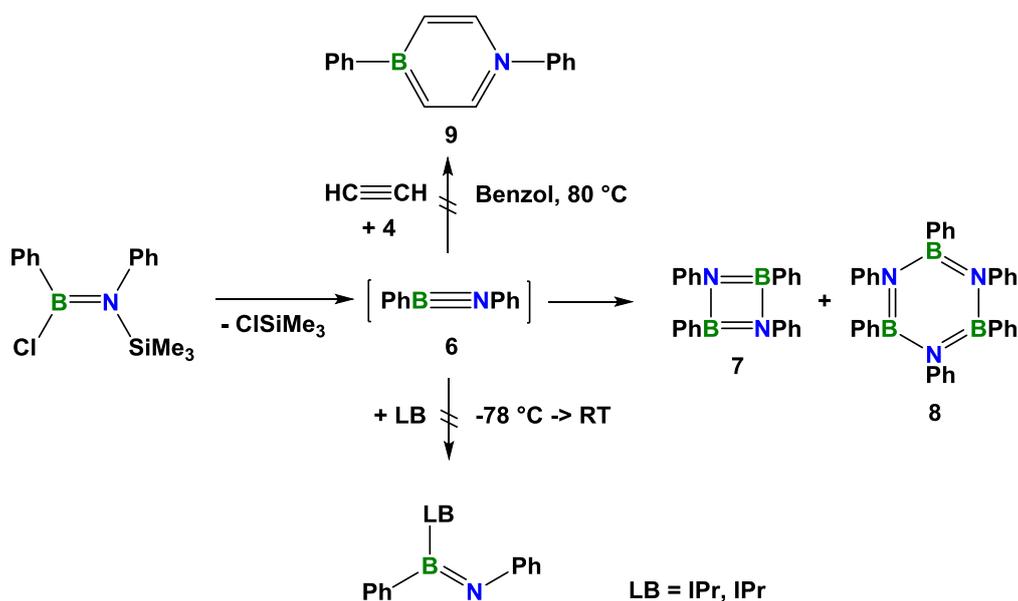
**Schema 21.** Die  $\eta^6$ -Koordination von Azaborininen.

## 2 Iminoborane

### 2.1 Versuchte Darstellung von Diphenyliminoboran

#### 2.1.1 Durch Chlorsilan-Eliminierung

Paetzold berichtet von diversen Versuchen, Diphenyliminoboran (**6**) herzustellen. Die Synthesen lieferten jedoch ausschließlich die Di- (**7**) bzw. Trimerisierungsprodukte (**8**) (vgl. Abschnitt 2.3.3). Er postulierte das intermediäre Auftreten von **6**, welches bedingt durch die geringe sterische Abschirmung der beiden Phenylgruppen, sofort intermolekular oligomerisiert, unabhängig der gewählten Syntheseroute.<sup>[11, 34, 54, 137, 138]</sup> Deshalb wurde versucht, Diphenyliminoboran nach thermischer Trimethylchlorsilan-Eliminierung abzufangen, um es für die Rhodium-vermittelte Azaborininsynthese zugänglich zu machen (Schema 22).

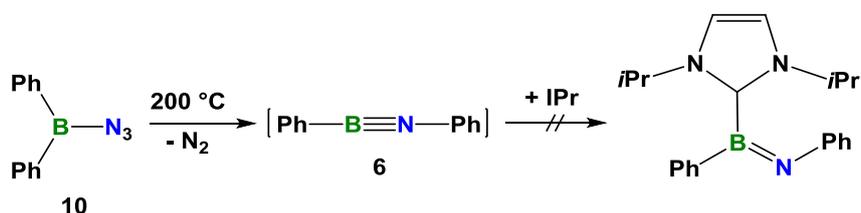


**Schema 22.** Versuchte Abfangreaktionen von **6** nach Halogensilan-Eliminierung.

Zur Stabilisierung des stark Lewis-aciden Boratoms wurden im Vorlagekolben des Pyrolyseofens Lewisbasen wie IPr oder IMes in Pentan vorgelegt und das vermeintliche Iminoboran **6** sollte durch Bildung eines Lewis-Säure-Basen Adduktes abgefangen werden. Weder bei tiefen Temperaturen, noch bei Raumtemperatur kann NMR-spektroskopisch die Bildung von **6** oder eines seiner Additionsprodukte beobachtet werden. Als weitere Abfangreaktion wurde versucht, das Iminoboran **6** direkt zur Azaborininsynthese einzusetzen. Dazu wurde der Rhodium *side-on*-Komplex **5**, welcher als Intermediat bei der Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin auftritt (vgl. Abschnitt 2.3.4),<sup>[74]</sup> in Benzol vorgelegt, nach vollendeter Pyrolyse wurde die Argonatmosphäre des Kolbens durch eine Acetylenatmosphäre ausgetauscht und die Reaktionsmischung erhitzt. Die Bildung von 1,4-Diphenyl-1,4-azaborinin (**9**) kann NMR-spektroskopisch ebenfalls nicht beobachtet werden. In beiden Fällen können lediglich die Oligomerisierungsprodukte **7** und **8** spektroskopisch identifiziert werden.<sup>[34, 54, 137, 138]</sup>

## 2.1.2 Durch N<sub>2</sub>-Eliminierung von Azidodiphenylboran

Analog zur Chlorsilan-Eliminierung wurde versucht, **6** durch die Eliminierung von elementarem Stickstoff aus Azidodiphenylboran (**10**) und einer anschließenden Abfangreaktion nachzuweisen, bzw. zu stabilisieren. Dazu wurde **10** bis zur Zersetzungstemperatur von 200 °C erhitzt, bei welcher ein gasförmiger Aggregatzustand von **6** zu erwarten ist. Dieses Stickstoff-Iminoboran-Gemisch wurde durch eine Lösung aus IPr in Benzol geleitet. Dabei konnte keine Adduktbildung beobachtet werden.



**Schema 23.** Versuchte Abfangreaktionen von **6** nach N<sub>2</sub>-Eliminierung.

Außerdem ist die Gasentwicklung sehr spontan und exotherm, sodass eine Azaborininsynthese unter Acetylenatmosphäre oder Acetylen-Durchfluss nicht in Betracht gezogen wurde.

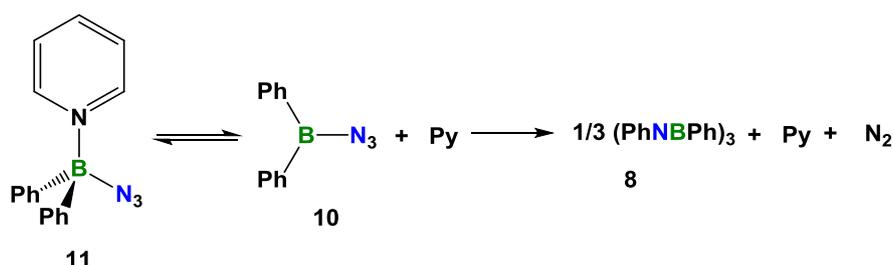
# Iminoborane

## 2.1.3 Durch N<sub>2</sub>-Eliminierung von Azidodiphenylboran -Pyridin

Bereits während seiner Dissertation beschäftigte sich Paetzold auch mit dem thermischen Zerfall des Azidodiphenylboran -Pyridin-Adduktes (**11**). Seiner Überlegung nach sollte die Absättigung des freien p<sub>z</sub>-Orbitals am Boratom durch eine Lewis-Base eine π-Elektronenstabilisierung über das Boratom unterbinden (Schema 24). Somit sollte die thermische Stabilität herabgesetzt werden, sodass eine N<sub>2</sub>-Eliminierung bei tieferen Temperaturen, als beim freien Azidoboran, möglich wäre. Beim Erhitzen von **11** beobachtete er die Bildung des Borazins **8**, elementaren Stickstoffs und Pyridin (Schema 25).<sup>[137, 138]</sup>



Schema 24. Mesomere Grenzformeln **10** und **11**.

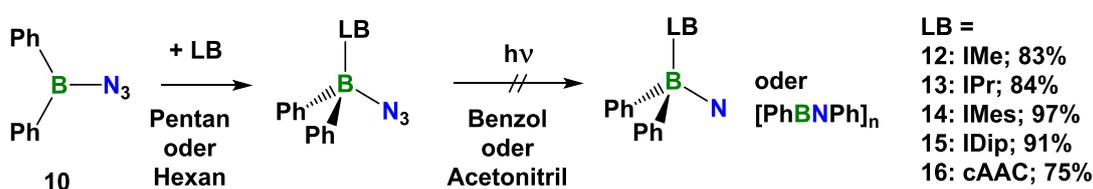


Schema 25. Die thermische Zersetzung von **11**.

Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass die Quaternisierung des Boratoms die thermische Stabilität der Azidoborane sogar erhöht. Abfangreaktionen mit Dimethylamin konnten zeigen, dass es oberhalb der Zersetzungstemperatur wahrscheinlich zuerst zur Dissoziation des Pyridins, als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kommt, analog N<sub>2</sub> eliminiert und das Borazin **8** gebildet wird.<sup>[137, 138]</sup>

### 2.1.4 Durch N<sub>2</sub>-Eliminierung von Azidodiphenylboran-Carben-Addukte

Da die Adduktbildung die thermische Stabilität von Azidoboranen steigert, liegt eine Bestrahlung der Azidoboran-Addukte nahe, wie auch Paetzold dies im Falle von **11** versuchte. Zu diesem Zweck wurden neuartige Lewis-Basen in Form N-heterocyclischer Carbene (NHC) und eines cyclischen Alkyl(amino)carbens (cAAC) mit Azidodiphenylboran (**10**) umgesetzt und die Addukte anschließend bestrahlt (Schema 26), um so einen Zugang zu einem Lewis-Basen-stabilisierten Diphenyliminoboran zu ermöglichen. Jedoch war nach zwei Tagen Bestrahlung von **11** in Benzol keine Stickstoffbildung zu beobachten.

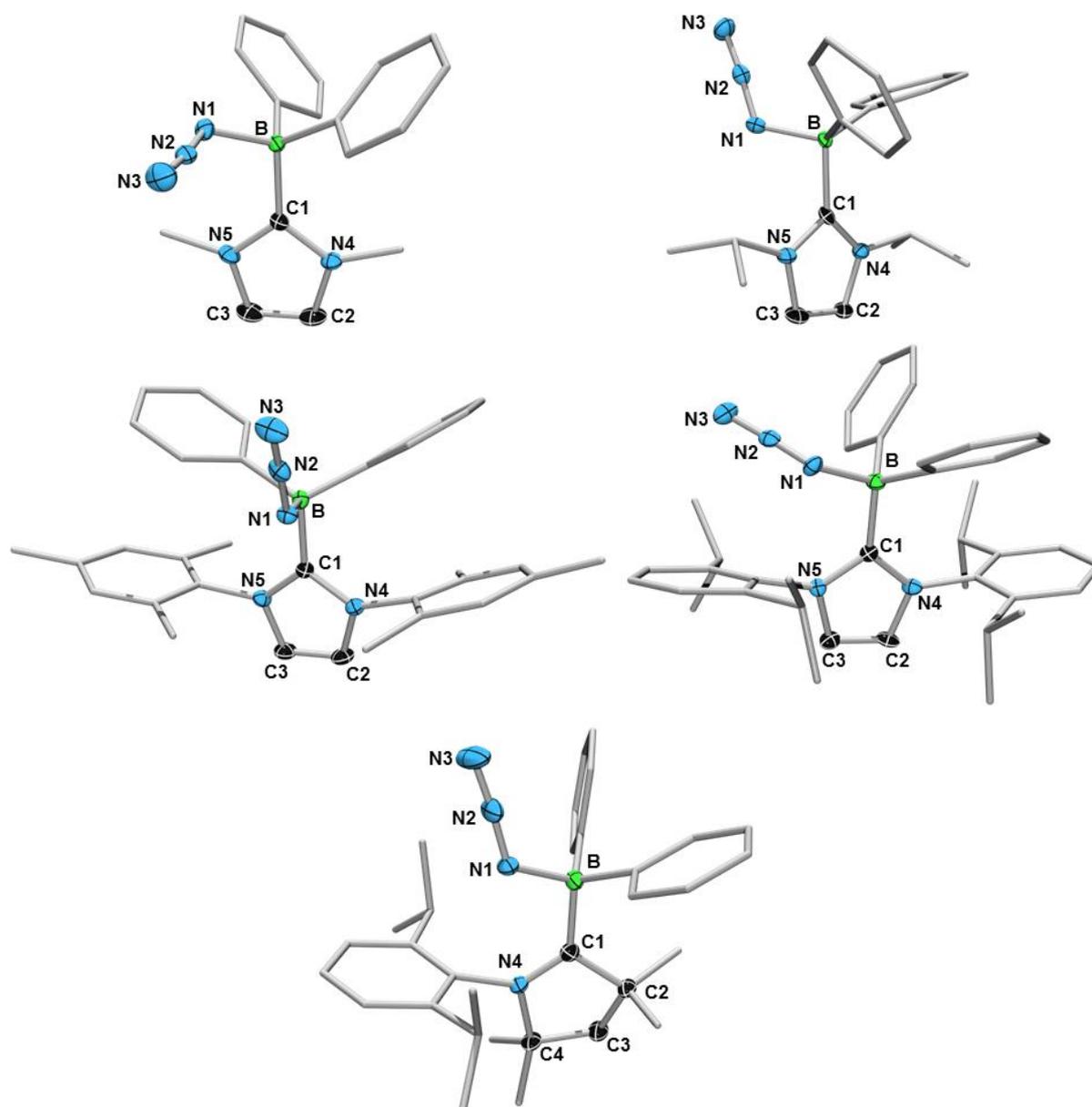


**Schema 26.** Die Bildung von Azidodiphenylboran-Addukten mit Carbenen und anschließende Bestrahlung.

Mit der Bildung der Addukte geht ein typischer Hochfeld-Verschiebung des <sup>11</sup>B NMR-Signals von  $\delta = 50.5$  ppm für **10** zu einem Bereich von  $\delta = -3.4$  (**16**) bis  $-5.3$  ppm (**12**) einher (Tabelle 3).<sup>[139]</sup> Auch die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Signale sind damit konsistent. In allen Fällen belegen die <sup>13</sup>C NMR-Spektren das Verschwinden des Carbonsignals zugunsten einer neuen Resonanz bei ca.  $\delta = 164$  ppm für **12**, **13**, **14** und **15** bzw.  $\delta = 211.9$  ppm bei **16**. Diese Zuordnung auf Grundlage spektroskopischer Daten wird durch Einkristallröntgenstrukturanalysen weiter unterstützt (Abbildung 7).

**Tabelle 3.** <sup>13</sup>C NMR-Signal des Carben-Kohlenstoffatoms (C1) und <sup>11</sup>B NMR-Verschiebungen von **12-14** und **16**.

Verbindung	12	13	14	16
<sup>11</sup> B NMR [ppm]	-5.3	-4.9	-3.6	-3.4
C1- <sup>13</sup> C NMR [ppm]	164.5	162.9	164.8	211.9

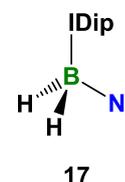


**Abbildung 7.** Molekülstrukturen von **12** (oben links), **13** (oben rechts), **14** (Mitte links), **15** (Mitte rechts) und **16** (unten). Von den beiden kristallographisch unabhängigen, aber geometrisch nahezu identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **2** und **4** ist jeweils nur eins abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **12**: B1–C1 1.642(2), B–N1 1.588(2), N1–N2 1.209(1), N2–N3 1.143(1); C1–B–CN1 108.2(1), B–N1–N2 122.3(1), N1–N2–N3 174.3(1), Torsion N4–C1–B1–N1 38.3(2). Für **13**: B1–C1 1.652(5), B–N1 1.599(5), N1–N2 1.214(4), N2–N3 1.146(5); C1–B–CN1 102.2(3), B–N1–N2 120.6(3), N1–N2–N3 175.5(4), Torsion N4–C1–B1–N1 123.3(4). Für **14**: B1–C1 1.660(3), B–N1 1.587(3), N1–N2 1.214(3), N2–N3 1.141(3); C1–B–CN1 103.4(2), B–N1–N2 121.3(2), N1–N2–N3 175.1(3), Torsion N4–C1–B1–N1 82.0(3). Für **16**: B1–C1 1.659(4), B–N1 1.579(4), N1–N2 1.204(3), N2–N3 1.147(3); C1–B–CN1 106.1(2), B–N1–N2 123.0(2), N1–N2–N3 174.9(3), Torsion N4–C1–B1–N1 20.0(3)

Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Diethylether- (für **12** und **14**) bzw. Benzollösung (für **13**, **15** und **16**) wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Charakteristische Bindungslängen sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Qualität der erhaltenen Daten für **15** lässt eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu und dient daher nur als Konstitutionsnachweis. Im Vergleich zum IDip-BH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Addukt **17** sind keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen- oder -winkeln zu beobachten. Die B–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für Einfachbindungen (1.640(8)-1.660(3) Å). Wie es auch bei Kohlenstoff-gebundenen Aziden beobachtet wird, ist die N<sup>α</sup>–N<sup>β</sup>-Bindung erwartungsgemäß länger (1.191(7)-1.214(4) Å), als die N<sup>β</sup>–N<sup>γ</sup>-Bindung (1.142(7)-1.417(3) Å).<sup>[140]</sup> Die Azidgruppe weicht mit N1-N2-N3-Winkeln von 174.2(6)° bis 175.5(5)° nur geringfügig von der Linearität ab.

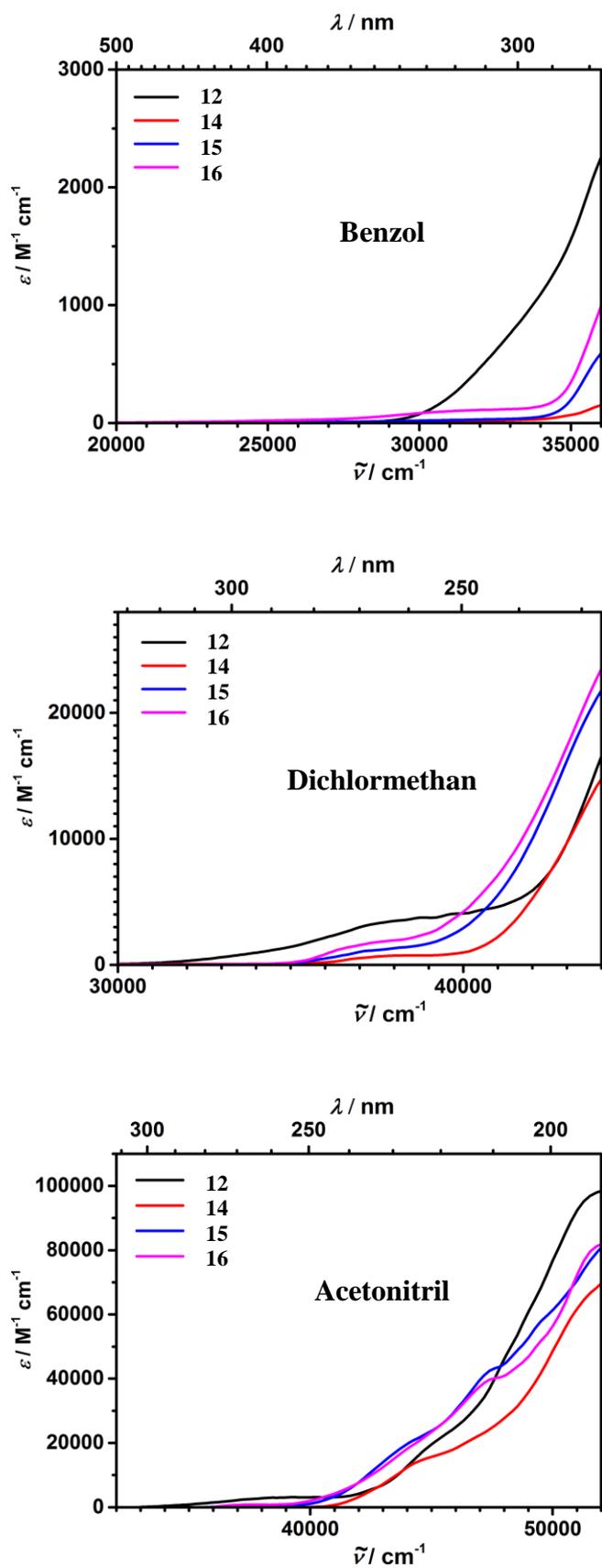
**Tabelle 4.** Charakteristische Bindungslängen und -winkel von **12-14**, **16** und der Referenzverbindung **17**.

Verbindung	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>17</b> <sup>[140]</sup>
B–C1 [Å]	1.642(2)	1.652(5)	1.660(3)	1.659(4)	1.614(2)
B–N1 [Å]	1.588(2)	1.599(5)	1.587(3)	1.579(4)	1.573(2)
N1–N2 [Å]	1.209(1)	1.214(4)	1.214(3)	1.204(3)	1.212(2)
N2–N3 [Å]	1.143(1)	1.146(5)	1.141(3)	1.147(3)	1.137(3)
N1–N2–N3 [°]	174.3(1)	175.5(4)	175.1(3)	174.9(3)	174.5(2)



IR-Spektroskopisch konnte zudem die Azid-Schwingung als ausgeprägte Bande bei ca. 2100 cm<sup>-1</sup> detektiert werden ( $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$  [cm<sup>-1</sup>]: **12**: 2082; **13**: 2089; **14**: 2096; **15**: 2103; **16**: 2100).

Um ein geeignetes Lösungsmittel zum Bestrahlen auswählen zu können, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Lambert Absorptionsspektren in Benzol, Dichlormethan und Acetonitril angefertigt. (Abbildung 8). Dabei hat sich gezeigt, dass erst bei energiereicher UV/Vis-Strahlung ( $\lambda < 300$  nm) Absorption stattfindet. Da die Verbindungen in Acetonitril den mit Abstand größten Absorptionskoeffizienten aufweisen und das optische Fenster von Acetonitril am weitesten in den hochfrequenten Wellenzahlenbereich reicht, wurde es als Lösemittel beim Bestrahlen verwendet.

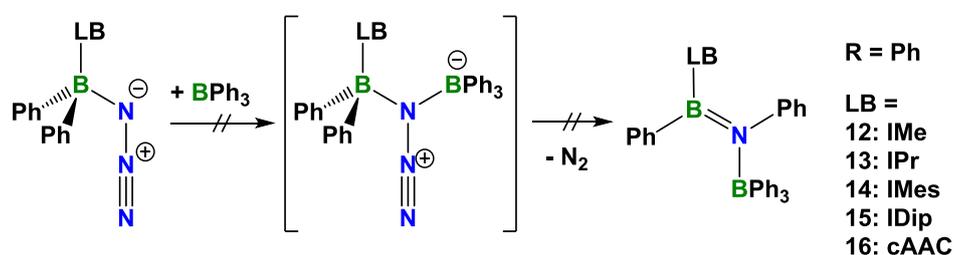


**Abbildung 8.** Die Absorptionsspektren der Verbindungen 12, 14, 15 und 16 in Benzol (oben), Dichlormethan (Mitte) und Acetonitril (unten).

Beim Bestrahlen der Verbindungen **12-16** konnte NMR-spektroskopisch jedoch keine Reaktion beobachtet werden und auch die Verlängerung der Reaktionszeiten auf bis zu 6 Wochen führte nicht zur gewünschten Stickstoffabspaltung.

Dynamische differenzkalorimetrische (DSC) Messungen konnten außerdem zeigen, dass die Stickstoff-Abspaltung mit Temperaturen bei 300 °C für **13** und 294 °C für **14** benötigt. Somit steht die thermische N<sub>2</sub>-Eliminierung von Azidoboran-Addukten als Diphenyliminoboranquelle ebenfalls nicht zur Verfügung.

In Anlehnung an die Arbeiten von Rivard wurde außerdem versucht, mit jeweils einer flankierenden Lewis-Säure und -Base Diphenyliminoboran zu stabilisieren (Schema 27).<sup>[22]</sup>

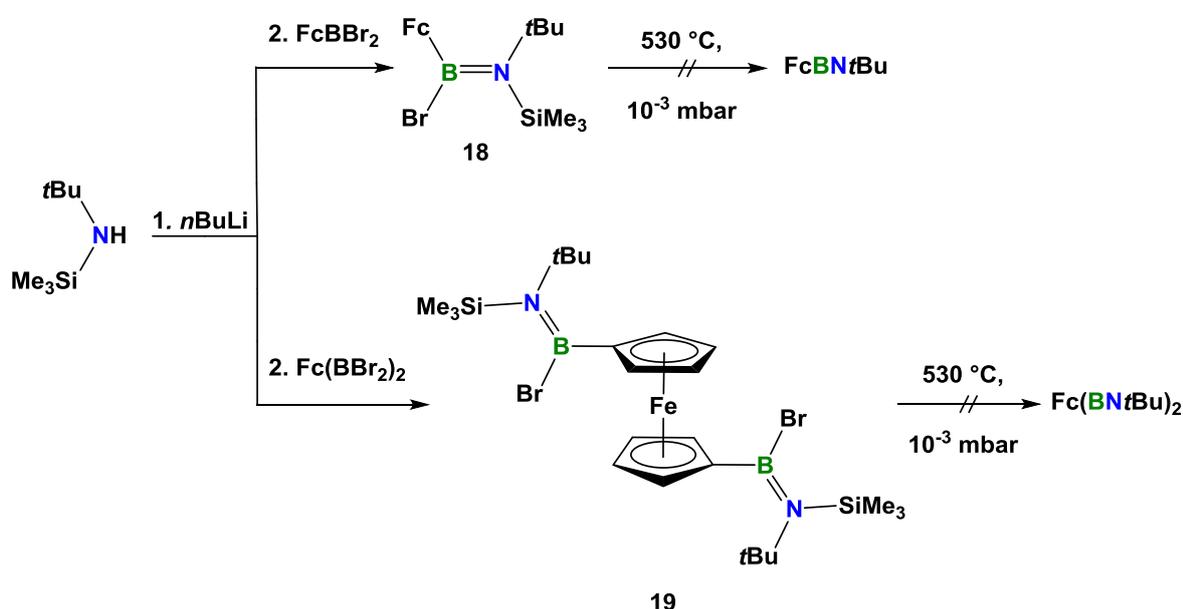


**Schema 27.** Die versuchte Darstellung eines Lewis-Säure und -Base-stabilisierten Diphenyliminoborans.

Bei der Verwendung von Triphenylboran als Lewis-Säure konnte NMR-spektroskopisch weder die Adduktbildung an das N<sup>α</sup>-Atom, noch eine gewünschte Stickstoffeliminierung durch Erhitzen der entsprechenden Benzollösungen erreicht werden. Ein Grund hierfür könnte die zu geringe Lewis-Acidität des Triphenylborans sein und/oder der zu große sterische Anspruch der Reste, welche eine Adduktbildung am N<sup>α</sup>-Atom verhindern.

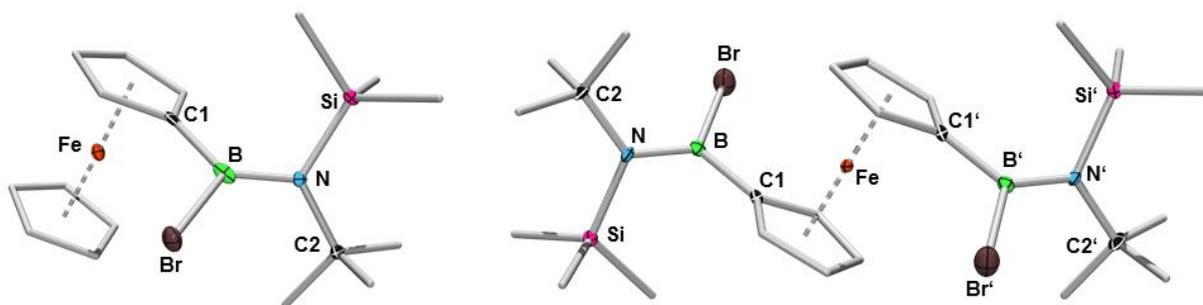
## 2.2 Versuchte Darstellung von Ferrocenyl-substituierten Iminoboranen

In Anlehnung an die Synthese von Di-*tert*-butyliminoboran<sup>[22]</sup> wurden die entsprechenden Ferrocenyl-substituierten Iminoboran-Vorstufen Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-bromboran (**18**) und Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboranyl}ferrocen (**19**) hergestellt (Schema 28). Dazu wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan lithiiert und anschließend mit Dibrom(ferrocenyl)boran bzw. Bis(dibromboryl)ferrocen umgesetzt und so die gewünschten Aminoborane mit 71% (**18**) bzw. 48% (**19**) Ausbeute erhalten.



**Schema 28.** Die versuchte Darstellung Ferrocenyl-substituierter Iminoborane.

Mit  $\delta = 45.8$  (**18**) und 46.8 ppm (**19**) zeigen beide Aminoborane charakteristische <sup>11</sup>B NMR-Signale. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum werden die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden in einem Bereich von  $\delta = 4.18$ -4.54 ppm (**18**) bzw. 4.35-4.47 ppm (**19**) detektiert. Die Signale der *tert*-Butyl- (**18**:  $\delta = 1.64$  ppm; **19**:  $\delta = 1.66$  ppm) und der Silylgruppe (**18**:  $\delta = 0.20$  ppm; **19**:  $\delta = 0.19$  ppm) liegen ebenfalls im erwarteten Bereich. Durch Sublimation konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 9 dargestellt.



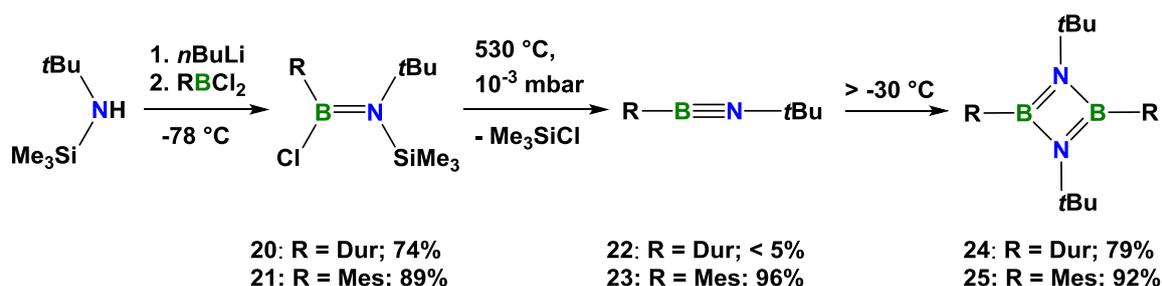
**Abbildung 9.** Molekülstrukturen von Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboran (**18**; links) und Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboranyl}ferrocen (**19**; rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **18**: B–N 1.419(8), B–C1 1.53(1); N–B–C1 125.2(6), Br–B–N 122.3(5), C1–B–Br 112.3(4). Für **19**: B–N 1.416(3), B–C1 1.538(4); N–B–C1 123.3(3), Br–B–N 121.7(2), C1–B–Br 114.8(2).

Die B–N-Bindungslängen liegen mit 1.419(8) und 1.416(3) Å im typischen Bereich für Aminoboran-Doppelbindungen.<sup>[11]</sup> Die Trimethylsilylgruppe ist stets in *trans*-Position zum Bromatom.

Bei beiden Verbindungen wurde versucht, eine Bromsilan-Eliminierung im Thermolyseofen bei sowohl 500 °C als auch 530 °C durchzuführen. Die Auswertung der <sup>11</sup>B NMR-Spektren zeigt, neben den Signalen der Edukte, zahlreiche breite Signale im Bereich von  $\delta = 40$ -25 ppm, daneben werden keine hochfeldverschobenen, für Iminoborane typischen Signale detektiert.<sup>[141]</sup> Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren zeigen weiterhin Signale in einem Bereich von ca.  $\delta = 5 - 4$  ppm, was auf die Anwesenheit von Cp-Einheiten schließen lässt, jedoch können auch hier keine eindeutigen Rückschlüsse auf die entstandenen Produkte gezogen werden.

## 2.3 (*tert*-Butylimino)mesitylboran und -durylboran

Durch Lithiierung von (*tert*-Butylamino)trimethylsilan und anschließende Salzmetathese mit Dichlor(duryl)boran bzw. Dichlor(mesityl)boran wurde Duryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**20**) und Mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**21**) erhalten. Nach anschließender Chlorsilan-Eliminierung in der Gasphase bei 530 °C und  $10^{-3}$  mbar im Thermolyseofen, wurden alle Bestandteile bei  $-196$  °C ausgefroren. (Schema 29).

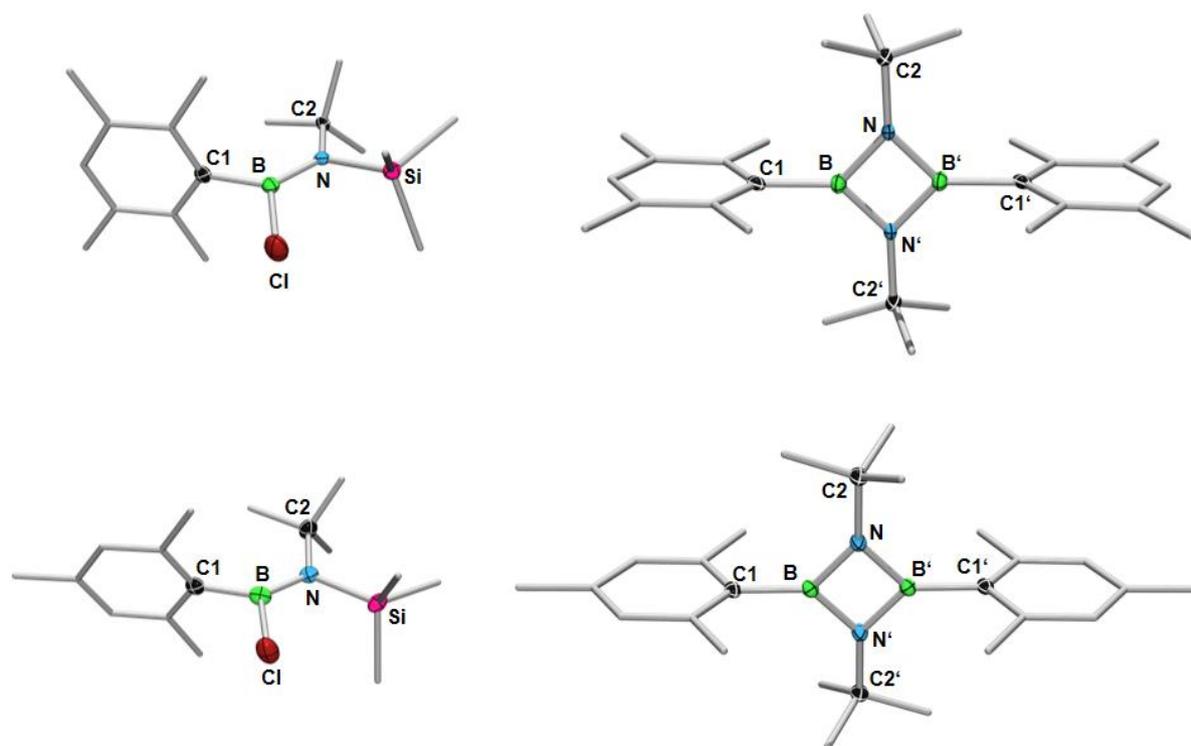


**Schema 29.** Die Synthese von (*tert*-Butylimino)durylboran (**22**) und -mesitylboran (**23**) sowie deren Dimerisierungsprodukte **24** und **25**.

Nach Zugabe von kaltem Heptan kann das entstandene Trimethylchlorsilan bei  $-45$  °C im Vakuum entfernt und so eine definierte Lösung der Iminoborane **22** und **23** erhalten werden. Beide Iminoborane können in unpolaren Lösungsmitteln bei  $-70$  °C gelagert werden, dimerisieren aber bei  $80$  °C in weniger als einer Stunde zu 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-diduryl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**24**) bzw. 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**25**), wie es für sterische anspruchsvolle Iminoborane zu erwarten war (vgl. Abschnitt 1.3.3). Während die Umsetzung zum Iminoboran **23** nahezu quantitativ verläuft und NMR-spektroskopisch nur geringe Spuren des Diazadiboretidins **25** beobachtet werden, kann **22** <sup>11</sup>B NMR-spektroskopisch nur in geringen Mengen (< 5%) mit einem Signal bei  $\delta = 4.2$  ppm detektiert werden. Als Hauptprodukt wird das Diazadiboretidin **24** mit einem <sup>11</sup>B NMR-Signal bei  $\delta = 43.5$  ppm (ca. 80-90%) erhalten. Daneben treten noch weitere, nicht charakterisierbare Nebenprodukte auf. Das Reinigen durch Umkondensieren der Iminoborane ist nicht möglich, da dies zur vollständigen Dimerisierung beider Iminoborane führt. Aus oben genannten Gründen behandelt nachfolgende Arbeit ausschließlich Umsetzungen mit Lösungen von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan oder Hexan. Die Verbindungen **21**, **23**, und **25** konnten

durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert werden. Die Umsetzung von **21** zu **23** führt zu einer charakteristischen  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung von  $\delta = 40.9$  zu  $2.1$  ppm (berechnet:  $\delta = 1.3$  ppm), während das Dimer bei  $\delta = 43.4$  ppm detektiert wird. Die IR Spektren zeigen neben den C–H- und C–C-Schwingungen eine charakteristische B=N-Schwingung für **21** bei  $\nu = 1358\text{ cm}^{-1}$  und für **25** bei  $\nu = 1301\text{ cm}^{-1}$ . Eine B≡N-Schwingung bei  $\nu = 2063\text{ cm}^{-1}$  unterstreicht deutlich den Dreifachbindungscharakter des Iminoborans **23** (berechnet:  $\nu(\text{B}\equiv\text{N})$   $2069\text{ cm}^{-1}$ ; **1**:  $\nu(\text{B}\equiv\text{N}) = 2018\text{ cm}^{-1}$ <sup>[29]</sup>). Diese Zuordnung der spektroskopischen Daten wird durch Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **20**, **21**, **24** und **25** weiter unterstützt (Abbildung 10), jedoch lässt die schlechte Qualität der erhaltenen Daten für **20** und **24** eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu, so dass diese nur als Konstitutionsnachweis dienen.

Die B–N-Bindungslängen der Aminoborane liegen mit  $1.401(4)\text{ \AA}$  (**20**) und  $1.396(4)\text{ \AA}$  (**21**) im Bereich für BN-Doppelbindungen. Auffällig ist, dass sich die Trimethylsilylgruppen, im Gegensatz zu den Ferrocenyl-substituierten Aminoboranen, stets in *syn*-Position zum Chloratom befinden. Die Diazadiboretidine **24** und **25** zeigen eine charakteristische, rautenförmige Struktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie. Die BN-Bindung von **25** ist mit  $1.449(2)\text{ \AA}$  länger als die der Aminoborane, was auch bei zahlreichen anderen Diazadiboretidinen beobachtet wird.<sup>[11, 23, 28, 30]</sup> Die Mesityl-Ebenen stehen  $87.62^\circ$  nahezu orthogonal zur  $\text{N}_2\text{B}_2$ -Ebene.

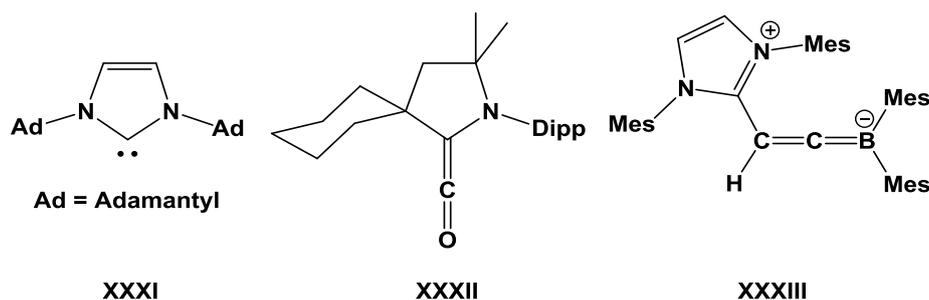


**Abbildung 10.** Molekülstrukturen von Duryl{(*tert*-butyl)(trimethylsilyl)amino}chlorboran (**20**; oben links), Mesityl{(*tert*-butyl)(trimethylsilyl)amino}chlorboran (**21**; unten links), 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-diduryl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**24**; oben rechts) und 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**25**; unten rechts). Von den beiden kristallographisch unabhängigen, aber geometrisch nahezu identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **25** ist jeweils nur eins abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **21**: B–N 1.396(4), B–C1 1.576(4), N–C1 1.531(4), B–Cl 1.828(3), N–Si 1.807(2); B–N–C2 123.7(2); N–B–C1 134.5(3), Si–N–C2 118.6(2), B–N–Si 117.6(2), Cl–B–N 118.3(2), C–B–C1 107.2(2).

## 2.4 Die Reaktivität von Iminoboranen mit Carbenen

### 2.4.1 Die Reaktivität von Di-*tert*-butyliminoboran gegenüber NHCs

Arduengo berichtete 1991 von der Darstellung und Isolierung von 1,3-Bis(adamantyl)imidazol-2-yliden (**XXXI**)<sup>[142]</sup> und seitdem gelten NHCs als vielseitige und oft essenzielle Hilfsmittel der modernen Synthese.<sup>[143-150]</sup> Mittlerweile steht eine breite Palette stabiler Carbene mit leicht unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und Reaktivitäten zur Verfügung. Beispielsweise reagieren cAACs mit CO sehr schnell unter Bildung des Ketens **XXXII**.<sup>[151]</sup> Diamino-NHCs mit Stickstoffatomen in 1- und 3-Position zeigen keine Reaktivität gegenüber CO, addieren sich aber an die terminale C-H-Einheit polarer Alkine wie HC≡C–B(Mes)<sub>2</sub> unter Bildung des zwitterionischen Produkts **XXXIII** (Abbildung 11).<sup>[152]</sup>

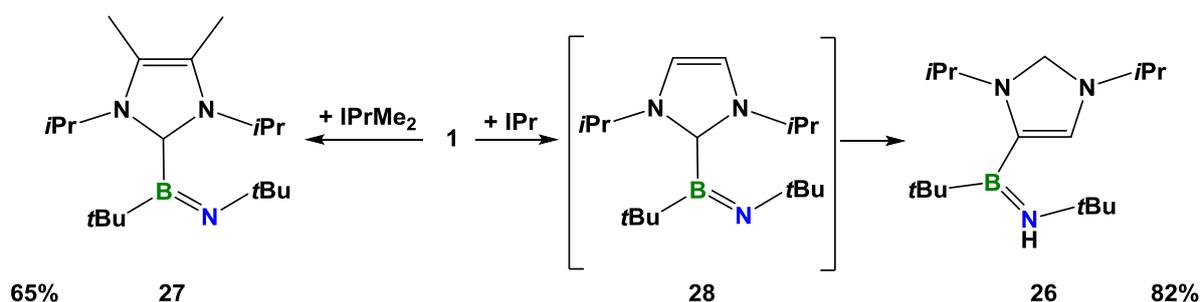


**Abbildung 11:** Carbene und cAACs und ihre Reaktivität gegenüber C≡O- und C≡C-Dreifachbindungen.

Da Iminoborane ebenfalls eine polare Dreifachbindung aufweisen, wurde deren Reaktivität gegenüber Carbenen untersucht. Die Reaktionen von **1** mit äquimolaren Mengen von IPr bzw. IPrMe<sub>2</sub> in Pentan bei –45 °C lieferte Verbindung **26** bzw. **27** in guten Ausbeuten (**26**: 82%; **27**: 65%, Schema 30). Vergleichbar zur Bildung von **XXXII** und **XXXIII** führt auch hier der Angriff des Carbenkohlenstoffatoms am elektropositiven Ende der Dreifachbindung zu einer Verschiebung eines p-Elektronenpaares aus seinem ursprünglichen Orbital hin zum Stickstoffatom. Die Reaktion von **1** mit IPr zeigte zunächst ein Signal bei  $\delta = 23.0$  ppm im <sup>11</sup>B NMR-Spektrum für das nicht isolierbare Addukt **28**, das langsam einer neuen Resonanz bei  $\delta = 42$  ppm weicht, welche dem Umlagerungsprodukt **26** entspricht. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum wird

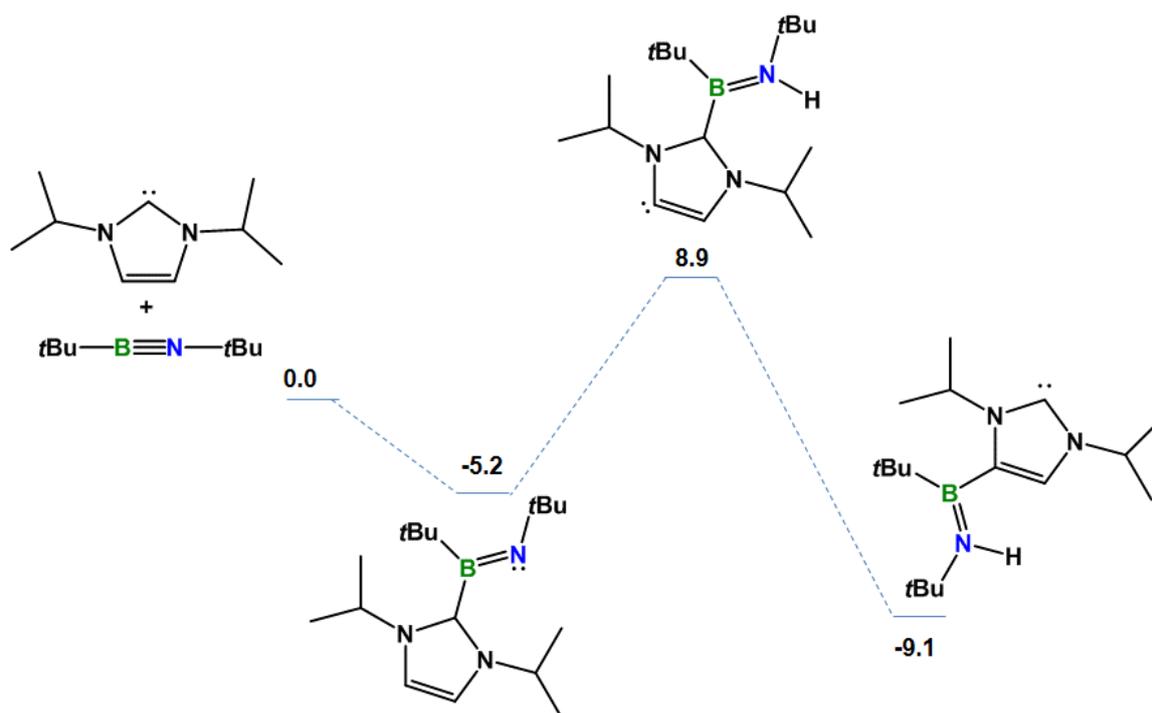
## Iminoborane

eine weitere Resonanz bei  $\delta = 4.61$  ppm für ein Stickstoff-gebundenes Proton und ein Signal des Carbenkohlenstoffatoms bei  $\delta = 210.2$  ppm im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum beobachtet. Somit hat sich **1** durch CH-Insertion an das Rückgrat des NHCs gelagert. Gleichermäßen zeigen die IR-Spektren nicht mehr die  $\text{B}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbande bei  $\nu = 2018\text{ cm}^{-1}$ <sup>[28]</sup>, sondern eine neue  $\text{B}=\text{N}$ -Schwingung bei  $\nu = 1558$  (**26**) bzw.  $1556\text{ cm}^{-1}$  (**27**). In den  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren zeigt **27** eine Resonanz bei  $\delta = 23.8$  ppm. Somit sind sowohl die  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebungen als auch die  $\text{B}=\text{N}$ -Streckschwingungen für **26** und **27** qualitativ mit denen der DFT-Analyse konsistent (**26**:  $\delta = 43$  ppm,  $\nu = 1546$ ; **27**  $\delta = 24$  ppm,  $\nu = 1554$ ).



**Schema 30.** Die Synthese der Addukte **26** und **27**.

Der postulierte Mechanismus ist in Abbildung 12 gezeigt: Im ersten Schritt erfolgt eine Adduktbildung am Boratom, gefolgt von einer Protonenwanderung von der CH-Einheit des Rückgrats des NHCs zum Stickstoffatom des Aminoborans. Im letzten Schritt wird durch die Umlagerung der Aminoboran-Einheit Verbindung **26** gebildet. Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen ergaben zudem, dass **26** energetisch um  $4.1\text{ kcal/mol}$  günstiger als ein normales Carben-BN-Addukt (wie **27**) ist.



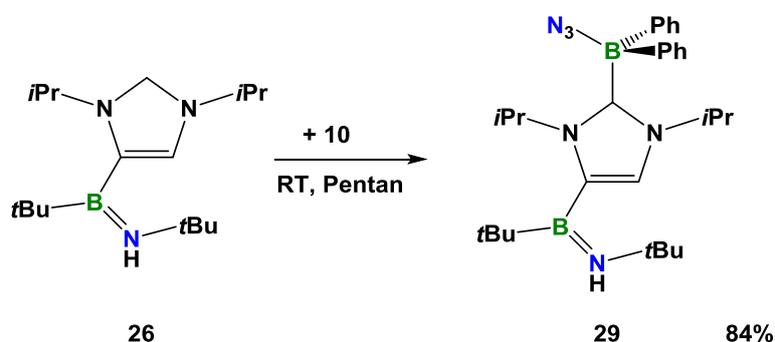
**Abbildung 12.** Der postulierte Mechanismus der Bildung von **26**.

Die Funktionalisierung von NHCs durch Migration von Gruppen zum Rückgrat, die vermutlich zunächst am Carbenzentrum koordiniert waren, ist bekannt. Gates *et al.* berichtete über eine solche Umlagerung bei der Reaktion eines Phosphaalkens mit einem NHC unter Bildung eines 4-Phosphanylcarbens.<sup>[153, 154]</sup> Ebenfalls wurden ähnlich Wanderungen von Silylsubstituenten an NHC Rückgrat beobachtet.<sup>[155, 156]</sup> Auch die von Arduengo beschriebene Chlorierung des Rückgrats von NHCs bei der Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff verläuft vermutlich über einen analogen Mechanismus.<sup>[157]</sup> **26** ist das erste Beispiel für ein in 4-Position Aminoboran-funktionalisiertes NHC. **26** ist ein farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argonatmosphäre mehrere Wochen aufbewahrt werden kann, dissoziiert jedoch in Lösung bei Temperaturen von über  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Tage unter Bildung des 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidins und IPr ( $\Delta G = -5.8\text{ kcal/mol}$ ).

Bei den sterisch anspruchsvollen NHCs IMes und IDip verhindern wahrscheinlich die großen Reste eine Adduktbildung, so dass keinerlei Reaktion beobachtet werden kann.

## Iminoborane

Der carbenoide Charakter von **26** wurde durch Umsetzungen mit Azidodiphenylboran (**10**) durch Bildung des Addukts **29** chemisch bestätigt (Schema 31).

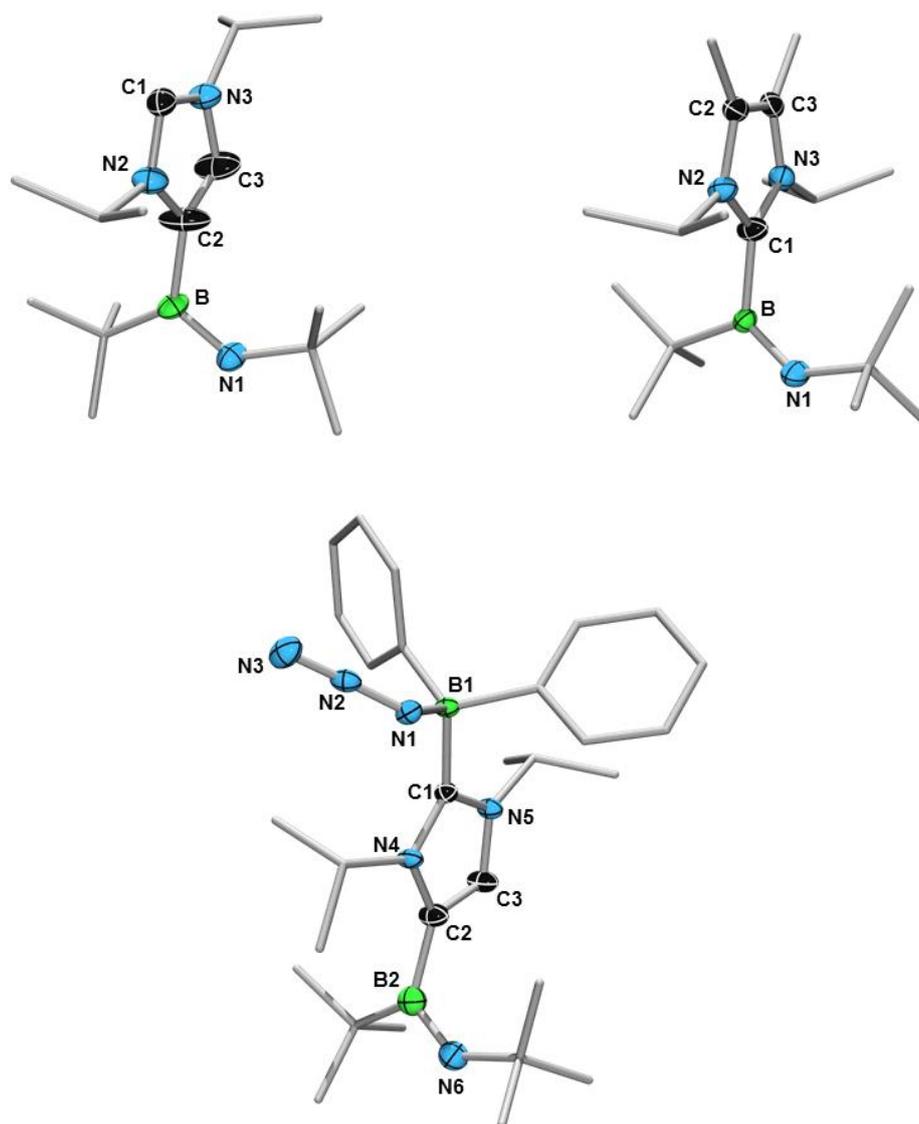


**Schema 31.** Synthese des Azidodiphenylboran-Adduktes **29**.

Analog zu den Azidodiphenylboran-Addukten in Abschnitt 2.1.4 wird für **29** ein Signal bei  $\delta = -3.4$  ppm des vierfach koordinierten Boratoms detektiert, daneben ist bei  $\delta = 42.5$  ppm eine Resonanz für das trigonale Boratom der Aminoboraneinheit zu beobachten. Bei **27** und **29** belegen die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren das Verschwinden des Carbonsignals zugunsten einer neuen Resonanz bei  $\delta = 164.8$  (**27**) bzw.  $\delta = 165.0$  ppm (**29**). Eine thermisch oder photolytisch induzierte Stickstoffeliminierung war auch bei **29** nicht möglich.

Durch Röntgendiffraktometrie konnten die Molekülstrukturen von **26**, **27** und **29** im Einkristall bestimmt werden (Abbildung 13). Alle drei Strukturen zeigen mit Torsionswinkeln von  $82.5(7)^\circ$  (N1-B-C2-C3; **26**),  $88.0(5)^\circ$  (N1-B-C1-N3; **27**) und  $89.3(3)^\circ$  (N6-B-C2-C3; **29**) eine nahezu orthogonale Anordnung der NHC- zur BN-Ebene. Die B=N-Bindungen der Aminoboraneinheit von **27** ist mit  $1.338(7)$  Å deutlich kürzer als die der am Stickstoffatom protonierten Verbindungen (**26**:  $1.397(1)$  Å; **29**:  $1.375(4)$  Å). Die B–C1- bzw. B–C2-Bindungen liegen im Bereich für B–C-Einfachbindungen (**26**:  $1.621(7)$  Å; **27**  $1.648(7)$  Å; **29**:  $1.662(3)$  Å). Die beiden *tert*-Butylreste zeigen die erwartete *trans*-Konfiguration in Bezug auf die B=N-Bindung. Das Boratom ist mit Winkelsummen von  $360.0(5)^\circ$  (**27**) und  $358.9(4)^\circ$  (**29**) trigonalplanar koordiniert. Die Standardabweichung der Winkelsumme  $\sigma_\Sigma$  ergibt sich aus Formel (1).

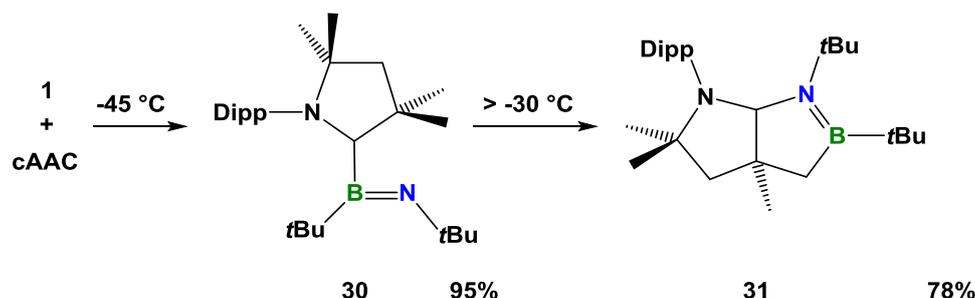
$$\sigma_\Sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2} \quad (1)$$



**Abbildung 13.** Molekülstrukturen des IPr-Di-*tert*-butyliminoboran-Adduktes **26** (oben links), des IPrMe-Di-*tert*-butyliminoboran-Adduktes **27** (oben rechts) und des Azidodiphenylboran-Adduktes **29** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **26**: B1–N1 1.397(1), B1–C3 1.621(7); N1–B1–C3 118.4(6), N4–C3–B1 126.3(4), Torsion N1–B–C2–C3 88.0(5). Für **27**: B–N1 1.338(7), B–C1 1.648(7); N1–B–C1 123.5(5), N2–C1–B 126.4(3), Torsion N1–B–C1–N3 97.4(4). Für **29**: B2–N6 1.375(4), B2–C6 1.601(4), B1–N1 1.591(3), B1–C1 1.662(3) N1–N2 1.208(3), N2–N3 1.146(3); N6–B2–C2 119.4(3), C1–B1–N1 109.5(2), C<sup>*t*Bu</sup>–B2–C2 1.204(2), C<sup>*t*Bu</sup>–B2–N6 119.1(2), B1–N1–N2 124.9(2), Torsion N4–C1–B1–N1 12.3(3), C3–C2–B2–N6 89.3(3).

## 2.4.2 Die Reaktivität von Di-*tert*-butyliminoboran gegenüber cAAC

Die Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen von cAAC in Pentan bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert Verbindung **30** als orangefarbenen, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlichen Feststoff. Bei Temperaturen von über  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine intramolekulare Umlagerung, sowohl in Lösung als auch im Feststoff zum farblosen 1,2-Azaborolidin **31** um (Schema 32).



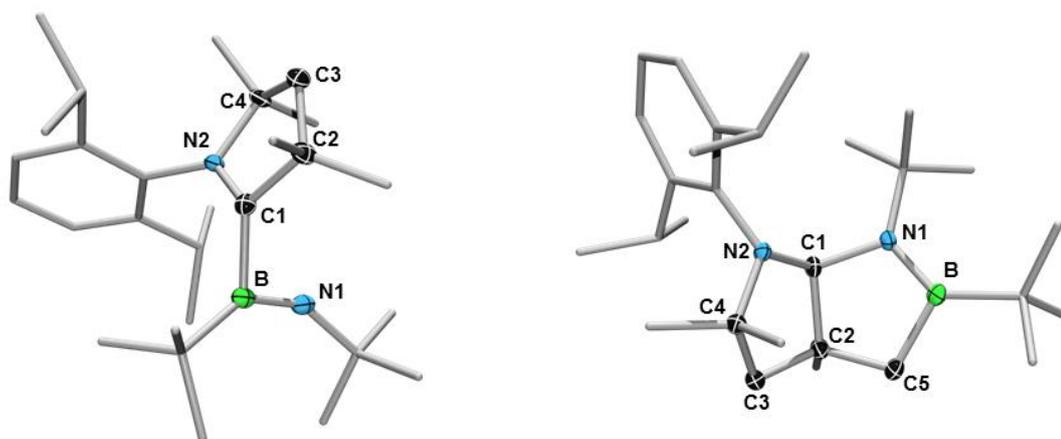
**Schema 32.** Die Synthese des cAAC-Di-*tert*-butyliminoboran-Adduktes **30** und des Azaborolidins **31**.

Die  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren von **30** zeigen ein Signal bei  $\delta = 22.2$  ppm (berechnet:  $\delta = 23$  ppm), welches deutlich zu tiefem Feld gegenüber von **1** ( $\delta = 5$  ppm) verschoben ist. Daneben zeigt das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta = 194.1$  ppm, die dem Bor-gebundenen Carbenkohlenstoffatom zugeordnet werden kann.

Beim Erwärmen weicht dieses Signal einer neuen Resonanz bei  $\delta = 51.4$  ppm für **31**, welche im erwarteten Bereich für ähnliche cyclische Borane liegt.<sup>[158]</sup> In Übereinstimmung mit dieser Struktur zeigen die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **31** eine Aufspaltung der Methylresonanzen in drei Singulets bei  $\delta = 1.57$ ,  $1.28$  und  $0.84$  ppm, die Methylenprotonen bei  $\delta = 1.99$  ppm sowie eine einzelne  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-H}$ -Resonanz bei  $\delta = 5.19$  ppm. Diese Umlagerung verläuft laut NMR-Spektren quantitativ. Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen eine charakteristische B=N-Schwingung bei  $\nu = 1556$  (**30**) bzw.  $1456$  (**31**)  $\text{cm}^{-1}$ .

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für die Synthese von fünfgliedrigen Azaboracycloalkanen bekannt.<sup>[159-163]</sup> In diesem Zusammenhang stellt die oben gezeigte intramolekulare Umlagerung des cAAC-Iminoboran-Addukts **30** einen einfachen und glatten Weg zu 1,2-Azaborolidinen dar.

Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden von kalten, konzentrierten Pentanlösungen von **30** und **31** erhalten (Abbildung 14). Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Strukturen der Iminoboran-Addukte **26**, **27** und **29**, zeigen die beiden *tert*-Butylgruppen bei **30** eine *syn*-Konfiguration in Bezug auf die B=N-Bindung (1.330(2) Å). Das Boratom in **30** ist mit einer Winkelsumme von 360.0(2)° planar koordiniert, jedoch ist der N1-B1-C1-Winkel mit 93.9(1)° viel spitzer, als in der vergleichbaren Verbindungen **27** mit 123.5(5)°. Der B1–N2-Abstand von **31** (1.418(2) Å) liegt im typischen Bereich für B=N-Bindungen und der B1–C5-Abstand von 1.588(2) Å ist deutlich kleiner als die Carben–Bor-Bindung in **30** (1.660(3) Å), was auf den formalen Übergang der dativen in eine konventionelle kovalente Bindung schließen lässt. Das Boratom von **31** ist mit einer Winkelsumme von  $\sigma_{\Sigma} = 360.0(2)^{\circ}$  trigonal-planar koordiniert.

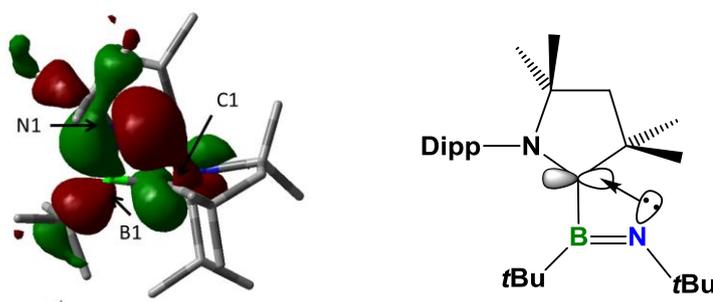


**Abbildung 14.** Molekülstrukturen des cAAC-Di-*tert*-butyliminoboran-Addukts **30** (links) und des 1,2-Azaboroldins **31** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **30**: B–N1 1.330(2), B–C1 1.660(3), N2–C1 1.336(2), N2–C4 1.5257(19), C4–C3 1.529(2), C3–C2 1.547(3), C1–C2 1.549(2); N1–B–C1 93.9(1), N1–B–C21 139.76(17), N1–B–C<sup>*t*Bu</sup> 147.35(16), N2–C1–C2 107.51(14), N2–C4–C3 99.36(13), C4–C3–C2 106.56(13). Für **31**: B–N1 1.418(2), N1–C1 1.441(2), C1–C2 1.552(2), B–C5 1.588(2), C1–N2 1.477(2), C4–N2 1.500(2), C2–C5 1.542(2), C2–C3 1.528(2); N2–C1–N1 115.8(1), C1–N1–B 111.6(1).

Diese scheinbar merkwürdige Geometrie von **30** wird durch DFT-Rechnungen erklärt, die eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der B=N-Einheit und dem leeren p-Orbital am Carbenzentrum des cAACs (Abbildung 15) zeigen. Der C1–N1-Abstand beträgt 2.196(2) Å und die Natural-Bond-Orbital (NBO)-Analyse von **30**

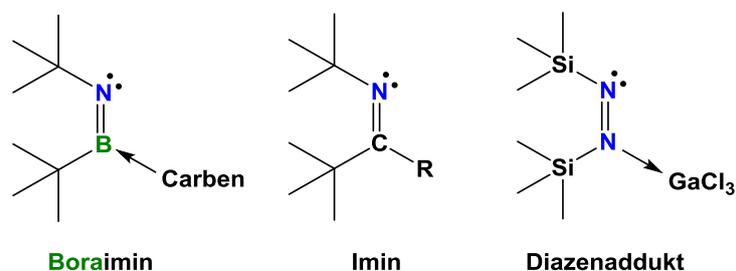
# Iminoborane

deutet auf eine schwache Bindung mit einem Wiberg-Bindungsindex von 0.29 an (Abbildung 15).



**Abbildung 15.** Das HOMO (B3LYP/6-311G(d)) und die schwache Bindung des freien Elektronenpaares zum Carbenkohlenstoffatom von **30**.

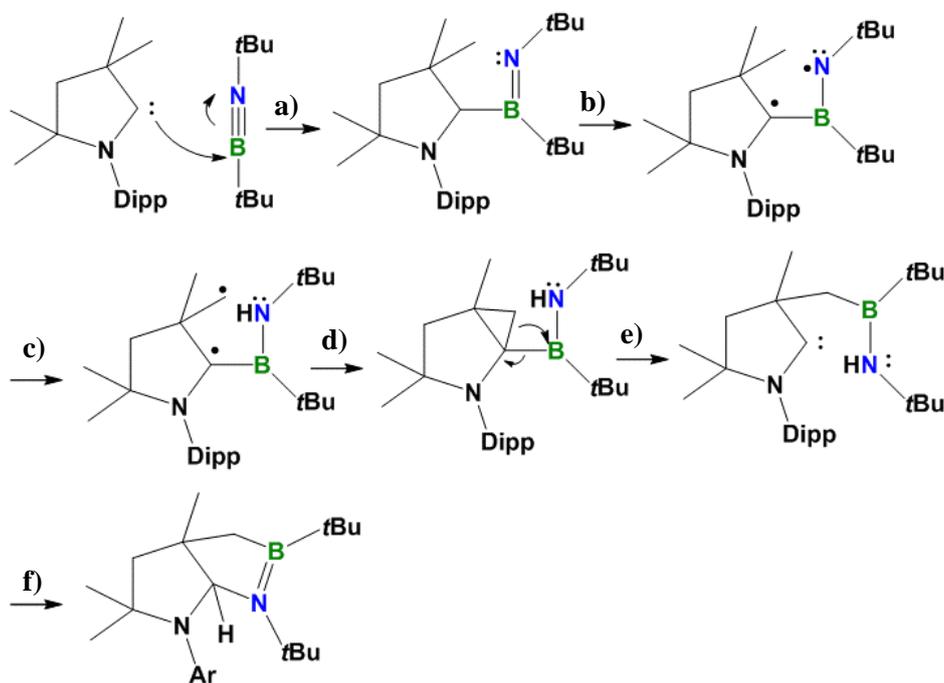
In 2014 gelang der Arbeitsgruppe um Villinger die Charakterisierung eines Lewis-Säure-Addukts eines Diazens mit Galliumtrichlorid.<sup>[164]</sup> Mit dem Konzept der Konstruktion isoelektronischer Verbindungen aus leichteren p-Blockelementen können die IPrMe<sub>2</sub>- und cAAC-Addukte **27** bzw. **30** als Boraimine und somit als strukturelle und isoelektronische Gegenstücke der konventionellen Iminfunktion beschrieben werden (Abbildung 16).



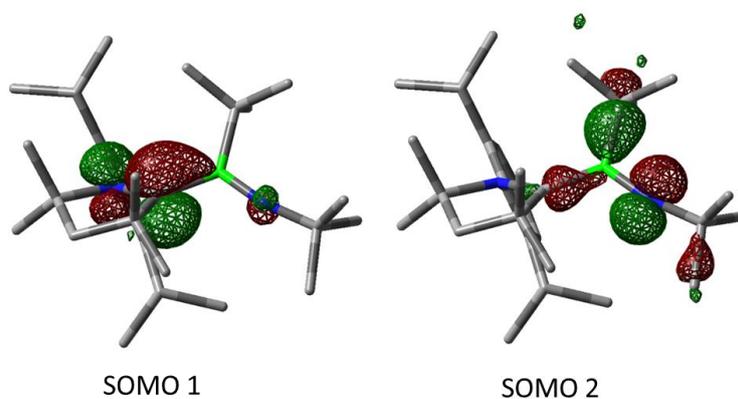
**Abbildung 16.** Die isoelektronische Beziehung der Boraimine.

Schema 33 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung von **31**: Im ersten Schritt (a) bildet sich das Addukt **30**, welches durch Anregung des Komplexes zu einem Triplettzustand aktiviert wird (b). Es folgt eine Radikalübertragung eines Wasserstoffatoms von einer Methylgruppe des cAACs zum Stickstoffatom des Aminoborans (c). Durch Rekombination der Radikale bildet sich eine Cyclopropanzwischenstufe (d). Die anschließende Ringöffnung des Cyclopropan führt zur Übertragung der BN-Einheit (e). Im finalen Schritt (f) erfolgt eine N–

H-Aktivierung und der Ringschluss zum Azaborolidin **31**. Die postulierte Wasserstoffübertragung aus einer Methylgruppe am cAAC Liganden erfordert eine Radikalaktivierung. Der Singulett-Triplett-Abstand von **30** beträgt 23 kcal/mol (B3LYP/6-311G(d)) und die SOMOs des resultierenden Triplets zeigen Radikaldichte auf dem Stickstoffatom der BN-Einheit (Abbildung 17). Außerdem sind für cAACs N–H-Aktivierungen bekannt,<sup>[165]</sup> sodass der vorgeschlagene Mechanismus plausibel erscheint. Leider konnten in diesem Fall keine Intermediate durch spektroskopische Methoden, wie beispielsweise VT-NMR-Experimente nachgewiesen werden.



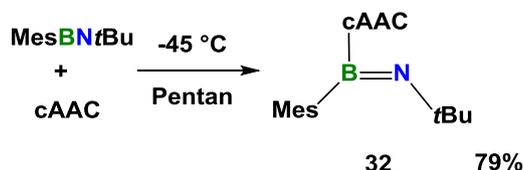
**Schema 33.** Der postulierte Mechanismus der Bildung des Azaborolidins **31**.



**Abbildung 17.** Grafische Darstellungen der beiden SOMOs des optimierten Triplett-Zustands von **30**.

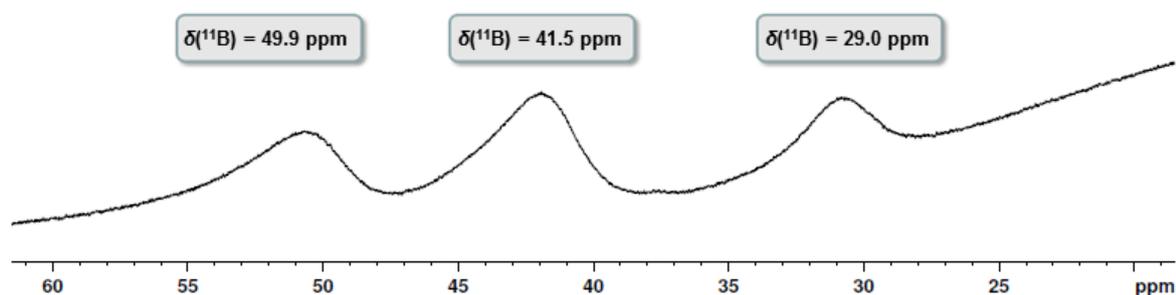
## 2.4.3 Die Reaktivität von (*tert*-Butylimino)mesitylboran gegenüber cAAC

Die Reaktionen von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) mit äquimolaren Mengen von cAAC in Pentan bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  liefert Verbindung **32** als violetten, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlichen Feststoff (Schema 34).



**Schema 34.** Die Synthese des cAAC-Addukts **32**.

In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten aus Abschnitt 2.4.2 wird in den  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren von **32** ein breites Signal bei  $\delta = 29.0$  ppm, welches deutlich zu tiefem Feld gegenüber **23** ( $\delta = 2.1$  ppm) verschoben ist, beobachtet. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei  $\delta = 212.0$  ppm die dem Bor-gebundenen Carbenkohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Außerdem zeigen die IR-Spektren nicht mehr die  $\text{B}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbande bei  $\nu = 2063\text{ cm}^{-1}$ , sondern eine neue  $\text{B}=\text{N}$ -Schwingung bei  $\nu = 1441\text{ cm}^{-1}$ . Werden die NMR-Messungen nicht bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sondern bei Raumtemperatur, wenige Minuten nach der Zugabe des Lösungsmittels durchgeführt, so sind im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum neben dem Signal von **32** ( $\delta = 29.0$  ppm) noch zwei weitere Resonanzen bei  $\delta = 49.9$  und  $41.5$  ppm detektierbar (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei RT wenige Minuten nach dem Lösen von **32** in Benzol.

Von **32** wurden VT-NMR-Spektren (Abbildung 19) in THF von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Signal des Addukts **32** bei  $\delta = 29.0\text{ ppm}$  vollständig einer neuen Resonanz bei  $\delta = 41.5\text{ ppm}$  weicht, welche dem Umlagerungsprodukt **33** entspricht (Schema 35). Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $\delta = 4.05\text{ ppm}$  beobachtet, welches in Kombination mit  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$  HMBC-Spektren dem Stickstoffgebundenen Proton des Aminoborans zugeordnet werden kann. Außerdem zeigen die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren zwei Signale der chemisch nicht äquivalenten Methylengruppe des Cyclopropanrings bei  $\delta = 1.46$  und  $0.68\text{ ppm}$ .

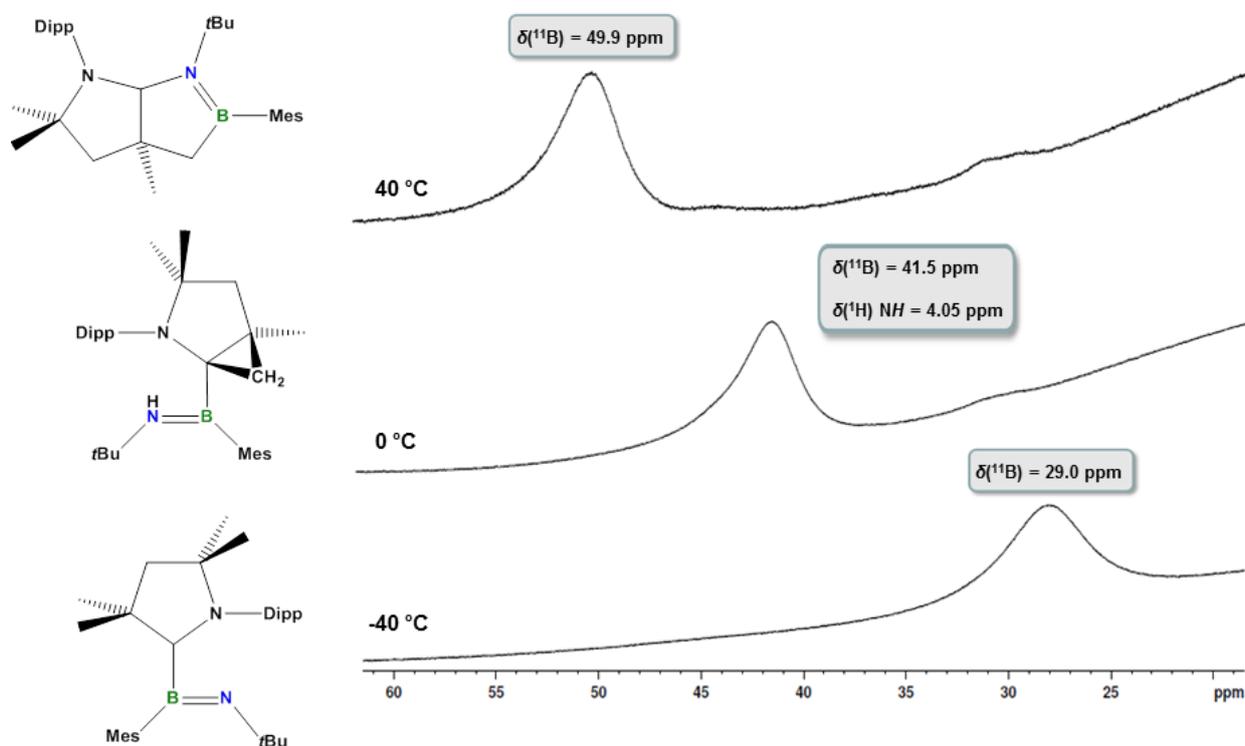
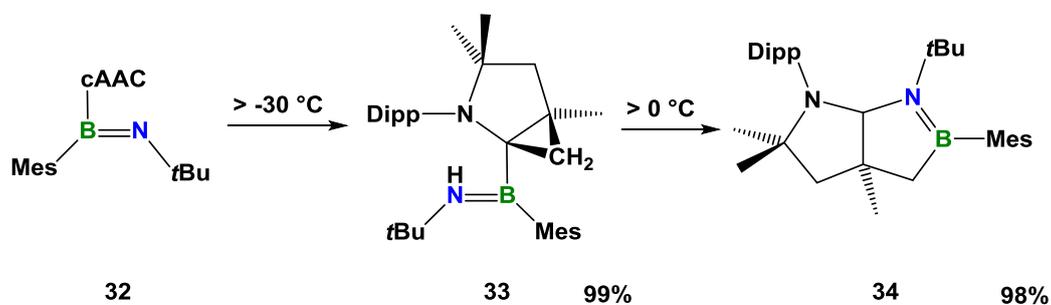


Abbildung 19. VT-NMR-Spektren zur Bildung von **34**.



Schema 35. Die Bildung des Azaborolidins **34** über die Zwischenstufe **33**.

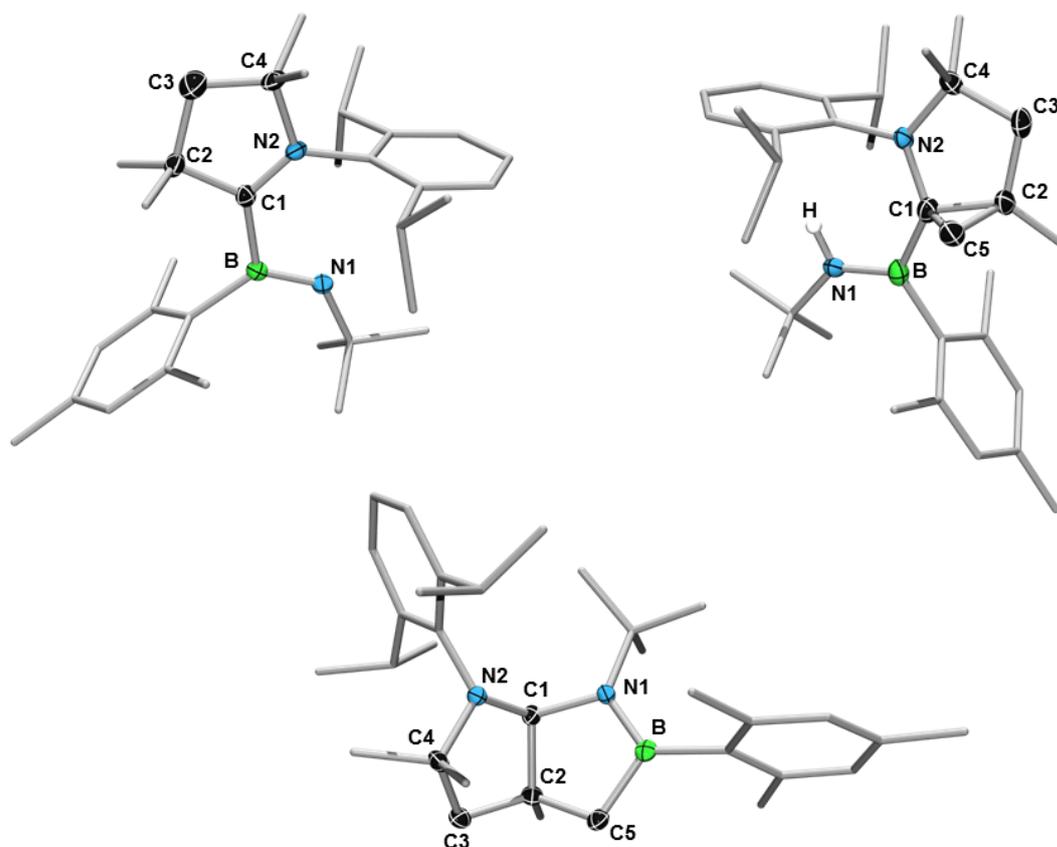
## Iminoborane

---

Beim weiteren Erwärmen auf +40 °C weicht das Signal bei  $\delta = 41.5$  ppm wiederum einem breiten Signal bei  $\delta = 49.9$  ppm, welches dem thermodynamisch stabileren 1,2-Azaborolidin **34** zugeordnet werden kann (Schema 35). In Übereinstimmung mit dem Azaborolidin **31** zeigen die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **34** eine Aufspaltung der Methylresonanzen in drei Singulets bei  $\delta = 1.67, 1.37$  und  $0.85$  ppm, die Methylenprotonen bei  $\delta = 2.10$  und  $1.96$  ppm, sowie eine  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-H}$ -Resonanz bei  $\delta = 5.16$  ppm. Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen eine charakteristische B=N-Schwingung bei  $\nu = 1451$  (**33**) bzw.  $1396$  (**34**)  $\text{cm}^{-1}$  und eine hochfrequente N-H-Schwingung bei  $\nu = 3387$   $\text{cm}^{-1}$  im Falle des Adduktes **33**. Somit untermauern diese Ergebnisse den im Schema 33 postulierten Mechanismus.

Durch Abkühlen gesättigter Pentanlösungen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **32**, **33** und **34** erhalten werden (Abbildung 20). Analog zum Di-*tert*-butyliminoboran-cAAC-Addukt (**30**) zeigen die Mesityl- und *tert*-Butylgruppen bei **32** eine *syn*-Konfiguration in Bezug auf die B=N-Bindung, welche  $1.355(2)$  Å lang ist. Das Boratom ist mit einer Winkelsumme von  $360.0(4)^\circ$  trigonal-planar koordiniert. Im Falle von **32** ist keine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der B=N-Einheit und dem leeren p-Orbital am Carbenzentrum des cAACs zu beobachten. Der deutlich größere N1-B1-C1-Winkel mit  $113.9(2)^\circ$  (**30**:  $93.9(1)^\circ$ ), der größere C1-N1-Abstand von  $2.519(2)$  Å (**30**:  $2.196$  Å) und die ungeeignete Geometrie der NHC-Ebene zur B=N-Einheit (N1-B-C1-N2-Torsionswinkel von  $0.4(3)^\circ$ ; **30**:  $88.6(2)^\circ$ ) verhindern eine Orbitalüberlappung (vgl. Abbildung 15). Somit ist eine dative Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der B=N-Einheit und dem leeren p-Orbital am Carbenzentrum des cAACs bei **32** nicht vorhanden.

Der Vergleich der beiden Azaborolidine **31** und **34** zeigt keine signifikanten Unterschiede der Geometrien auf. Der B1-N2-Abstand von **34** ist mit  $1.398(5)$  Å geringfügig kürzer als in **31** ( $1.418(2)$  Å) und liegt im typischen Bereich für B=N-Bindungen. Das Boratom ist mit einer Winkelsumme von  $360.0(3)^\circ$  trigonal-planar koordiniert.

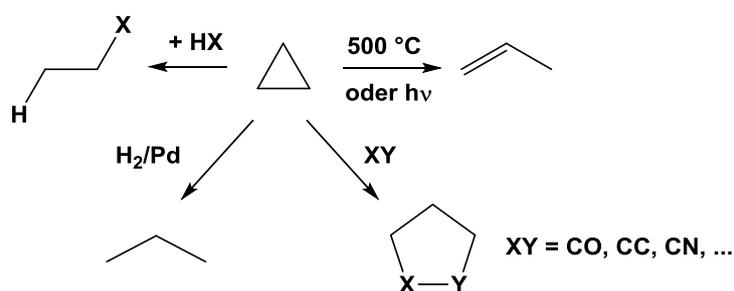


**Abbildung 20.** Molekülstrukturen des (*tert*-Butylimino)mesitylboran-Adduktes **32** (links), des Intermediates **33** (rechts) und des 1,2-Azaborolidins **34** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Von den beiden kristallographisch unabhängigen, aber geometrisch nahezu identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **32** ist nur eins abgebildet. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **32**: B–N1 1.355(2), B–C1 1.645(3); N1–B–C1 113.9(2), B–C1–N2 125.4(2), N1–B–C<sup>Mes</sup> 129.1(2), C<sup>Mes</sup>–B–C1 117.0(2), Torsion N1–B–C1–N2 0.4(3). Für **33**: B–N1 1.398(5), B–C1 1.590(5), C1–C2 1.537(4), C2–C5 1.490(7), C1–C5 1.571(7), C1–N2 1.471(5); N–B–C1 120.2(4), C1–B–C<sup>Mes</sup> 118.7(4), C<sup>Mes</sup>–B–N1 121.1(4), B–C1–N2 122.8(3), N2–C1–C2 105.2(3), C2–C1–B 125.4(3), C1–C2–C5 62.5(3), C2–C5–C1 60.2(3), C5–C1–C2 57.2(3), Torsion N1–B–C1–N2 22.8(6). Für **34**: B–N1 1.403(2), N1–C1 1.497(2), C1–C2 1.548(2), B–C5 1.580(3), C1–N2 1.473(2), C4–N2 1.497(2), C2–C5 1.540(2), C2–C3 1.552(2); N2–C1–N1 116.5(1), C1–N1–B 111.1(1), C3–C2–C5 106.9(1).

## Iminoborane

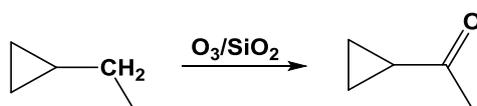
Das auffallendste Strukturmerkmal von **33** ist der Cyclopropanring, welcher mit  $74.98^\circ$  annähernd senkrecht zur  $C_4N$ -Ebene des cAACs steht. Dies lässt sich durch die von Walsh beschriebene  $sp^2$ -Hybridisierung der Cyclopropan-Kohlenstoffatome erklären.<sup>[166]</sup> Die Bindungslängen zeigen ein ungleichseitiges Dreieck (C1–C2 1.537(4) Å, C2–C5 1.490(7) Å, C1–C5 1.571(7) Å) und einen etwas spitzeren C5–C1–C2-Winkel mit  $57.2(3)^\circ$  gegenüber den C1–C2–C5- und C2–C5–C1-Winkeln ( $62.5(3)^\circ$  bzw.  $60.2(3)^\circ$ ). Weiterhin führt die Umlagerung zum Cyclopropan **33** zu einem größeren N1–B–C1–N2-Torsionswinkel  $22.8(6)^\circ$  und einer BN-Bindungsaufweitung auf 1.398(5) Å (**32**: Torsion N1–B–C1–N2:  $0.4(3)^\circ$ ; B–N1: 1.398(5) Å).

Neben klassischen 1,2-Additionsreaktionen, wie sie auch für Olefine zu finden sind, führt die hohe Ringspannung des  $C_3$ -Rings oft zu Umlagerungsreaktionen, beispielweise säurekatalytisch<sup>[167, 168]</sup>, photolytisch<sup>[169]</sup> oder thermisch induziert zu Olefinen<sup>[170, 171]</sup> (Schema 36).<sup>[172]</sup> Außerdem werden Cycloadditionsreaktionen unter Bildung von fünf- bis achtgliedrigen Carbo- und Heterocyclen beobachtet.<sup>[173]</sup> Die Ringspannung kann vermutlich auch als Triebkraft für die Umlagerung von **33** zum 1,2-Azaborolidin **34** angesehen werden.



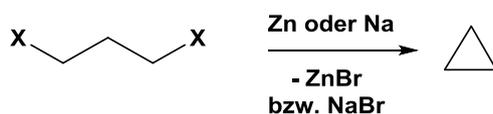
**Schema 36.** Ausgewählte Reaktionen von Cyclopropanderivaten.

Außerdem zeigen funktionalisierte Cyclopropane radikalische Konjugationseffekte, was z.B. beim Angriff des dipolaren Diradikals Ozon bei benachbarten C–H-Bindungen gezeigt werden konnte, bei der durch trockene Ozonidierung die entsprechenden  $\alpha$ -Ketone erhalten werden (Schema 37).<sup>[174]</sup>



**Schema 37.** Die Oxidation einer  $\alpha$ -CH-Einheit durch Ozon.

Von der Bildung eines Cyclopropanderivates durch C–H-Aktivierung, ausgehend von einem radikalischen Triplettzustand, wie im Falle von **33** (Schema 33), lassen sich in der Literatur jedoch keine vergleichbaren Beispiele finden. So werden Cyclopropane bis heute großtechnisch meist durch Enthlogenierung von Dihalogenalkanen nach Freund<sup>[175]</sup> und Gustavson<sup>[176]</sup> gewonnen (Schema 38).



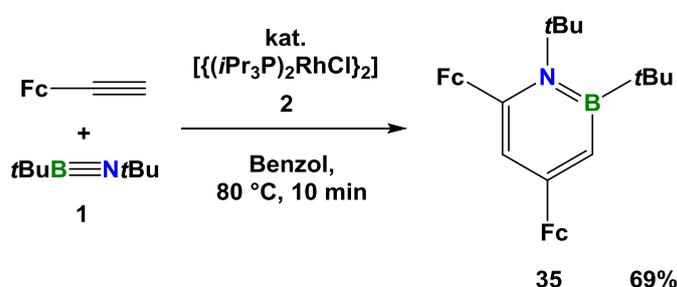
**Schema 38.** Synthese von Cyclopropanderivaten mittels Enthlogenierung nach Freund und Gustavson.

### 3 Azaborinine

#### 3.1 Azaborininsynthesen mit Di-*tert*-butyliminoboran

##### 3.1.1 Ferrocenyl-funktionalisierte Azaborinine

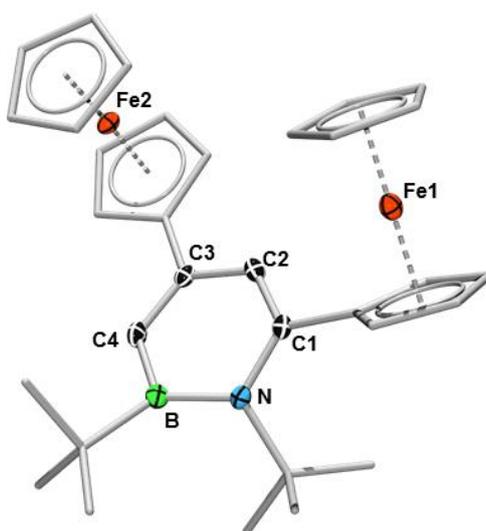
Ermutigt durch die einleitenden Ergebnisse der Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin (**3**) über die Cyltotrimerisierung des Iminoborans *t*BuB≡N*t*Bu (**1**) mit dem unpolaren Substrat Acetylen (vgl. Abschnitt 1.3.4), sollten weitere aromatische BN/CC-isostere Strukturen synthetisiert werden. Dazu wurde Ethynylferrocen (EFC) als ein monosubstituiertes, polares Alkin gewählt. Ferrocenderivate kommen in verschiedenen Bereichen zum Einsatz.<sup>[177]</sup> Vor allem Boryl- und Borat-funktionalisierte Ferrocene haben aufgrund ihrer Anwendungen in der Homogenkatalyse, als Anionensensor und der metallorganischen Polymerchemie große Aufmerksamkeit erregt.<sup>[178-189]</sup> Zudem sind Ferrocenylboronsäuren vielseitige Vorstufen für weitere Ferrocenderivate und finden Verwendung in der Materialwissenschaft.<sup>[190-192]</sup> Im Gegensatz zur Umsetzung mit Acetylen führt die Reaktion von **1** und Ethynylferrocen in Gegenwart von katalytischen Mengen an  $[(iPr_3P)_2RhCl]_2$  (**2**) selektiv zur Bildung des 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinins (**35**; Schema 39), dem ersten Vertreter eines Ferrocenyl-substituierten Azaborinins.



**Schema 39.** Die Synthese des Azaborinins **35**.

Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum von **35** weist ein für Azaborinine typisches  $^{74,193}$  Singulett bei  $\delta = 47.1$  ppm auf und das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit aromatischer Protonen bei  $\delta = 7.30$  und  $6.90$  ppm, eine Ferrocenyleinheit bei  $\delta = 4.79$ - $3.99$  ppm sowie zwei *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.44$  und  $1.36$  ppm. Die Reaktion verläuft außerdem stereoselektiv, d.h. es werden keinerlei andere Isomere beobachtet. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum von **35** in Benzol ist eine Bande bei  $472$  nm zu beobachten, die im Vergleich zur Stammverbindung des 1,2-Azaborinins (**XVIII**;  $269$  nm) deutlich rotverschoben ist.<sup>[111]</sup>

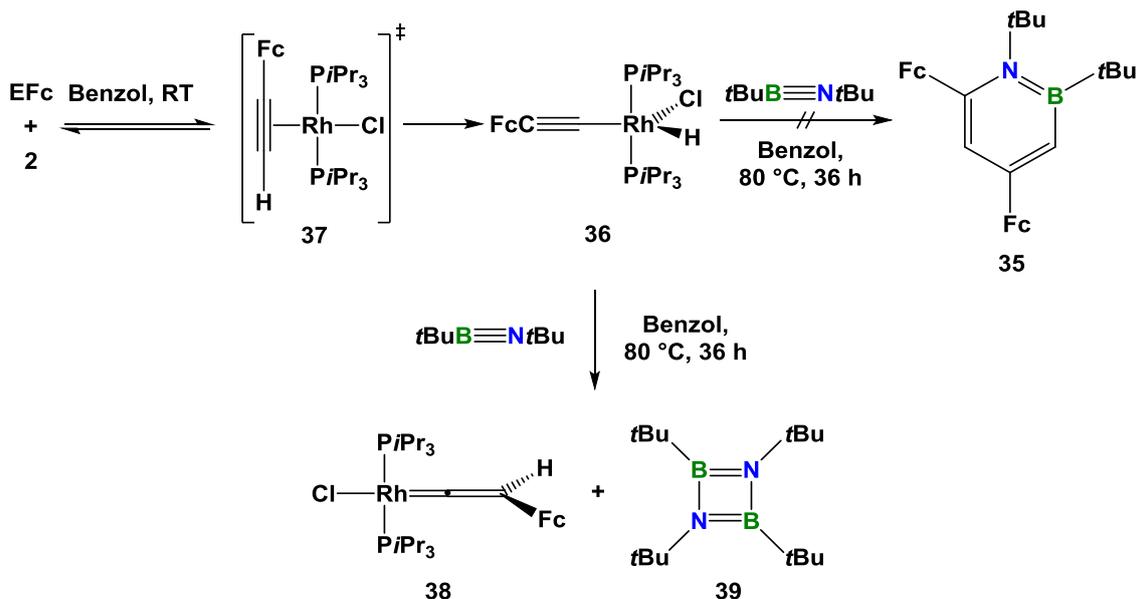
Durch Abdampfen einer Lösung von **35** in Benzol konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 21). Die B–N Bindungslänge liegt mit  $1.479(3)$  Å im Bereich für BN-Doppelbindungen von 1,2-Azaborininen.<sup>[111]</sup> Der Azaborininring weicht um  $0.15$  Å von der Planarität ab (mittlere Auslenkung der Ringatome), was auf den sterischen Anspruch der großen *tert*-Butyl- und Ferrocenyl-Reste zurückzuführen ist.



**Abbildung 21.** Molekülstruktur 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**35**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **35**: B–N  $1.479(3)$ , B–C4  $1.523(4)$ , N–C1  $1.410(3)$ , C1–C2  $1.364(3)$ , C2–C3  $1.435(3)$ , C3–C4  $1.371(3)$ ; C4–B–N  $114.3(2)$ , B–N–C1  $116.90(19)$ .

# Azaborinine

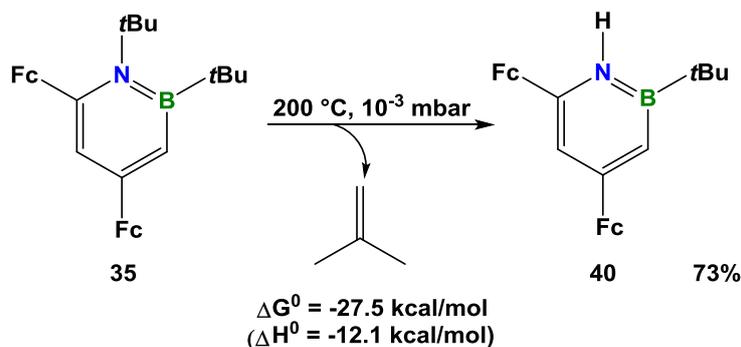
Das Einhalten der Reihenfolge bei der Zugabe während der Reaktion ist dabei von essentieller Relevanz. Wird Ethynylferrocen im ersten Schritt zum Rhodiumkomplex **2** zugegeben, findet sofort die oxidative Addition zum Hydridoalkinyl-Komplex **36** statt. Die Reaktion ist so schnell, dass die postulierte Zwischenstufe, *trans*-[RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -FcC $\equiv$ CH)] **37**, spektroskopisch nicht beobachtet wird (Schema 40).<sup>[194]</sup> Die Bildung des Azaborinins **35** ausgehend von **36** ist nicht möglich.



**Schema 40.** Versuchte Synthese von **35** ausgehend von **37**.

Wie für Alkinylnhydridkomplexe bekannt, kommt es auch hier beim Erhitzen von **37** zur Umlagerung und zur Bildung eines Vinyliden-Komplexes (**38**).<sup>[194-196]</sup> Außerdem findet die Dimerisierung des Iminoborans **1** zum 1,3,2,4-Terta-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**39**) statt. Wird die Reaktionslösung zuerst mit dem Iminoboran **1** versetzt, anschließend Ethynylferrocen zugegeben und erhitzt, so findet die Reaktion zum Azaborinin **35** nach Schema 39 statt. Der Grund für diesen Befund konnte nicht geklärt werden. Offensichtlich jedoch verhindert die Anwesenheit von  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  die Bildung von **36**. Eventuell wird die Bildung des *side-on*-Komplexes **37** verhindert oder dieser stabilisiert und so die oxidative Addition unterbunden. NMR-spektroskopisch lässt sich keine der beiden Thesen belegen. Aus diesem Grund wurde bei allen folgenden Experimenten, soweit nicht anders beschrieben, das Iminoboran immer vor dem Alkin zugegeben.

Wird **35** einer Kugelrohrdestillation bei 200 °C über 3 h unterzogen, wird *Isobuten* abgespalten und 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (**40**) in guten Ausbeuten von 73% erhalten (Schema 41). Neben der Bildung von *Isobuten* wurde eine Resonanz bei  $\delta = 7.86$  ppm für das Stickstoff-gebundene Proton im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum beobachtet. Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Signal wurde deutlich zu hohem Feld verschoben, von  $\delta = 47$  ppm in **35** zu  $\delta = 38$  ppm in **40**.



**Schema 41.** Die Synthese von 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (**40**).

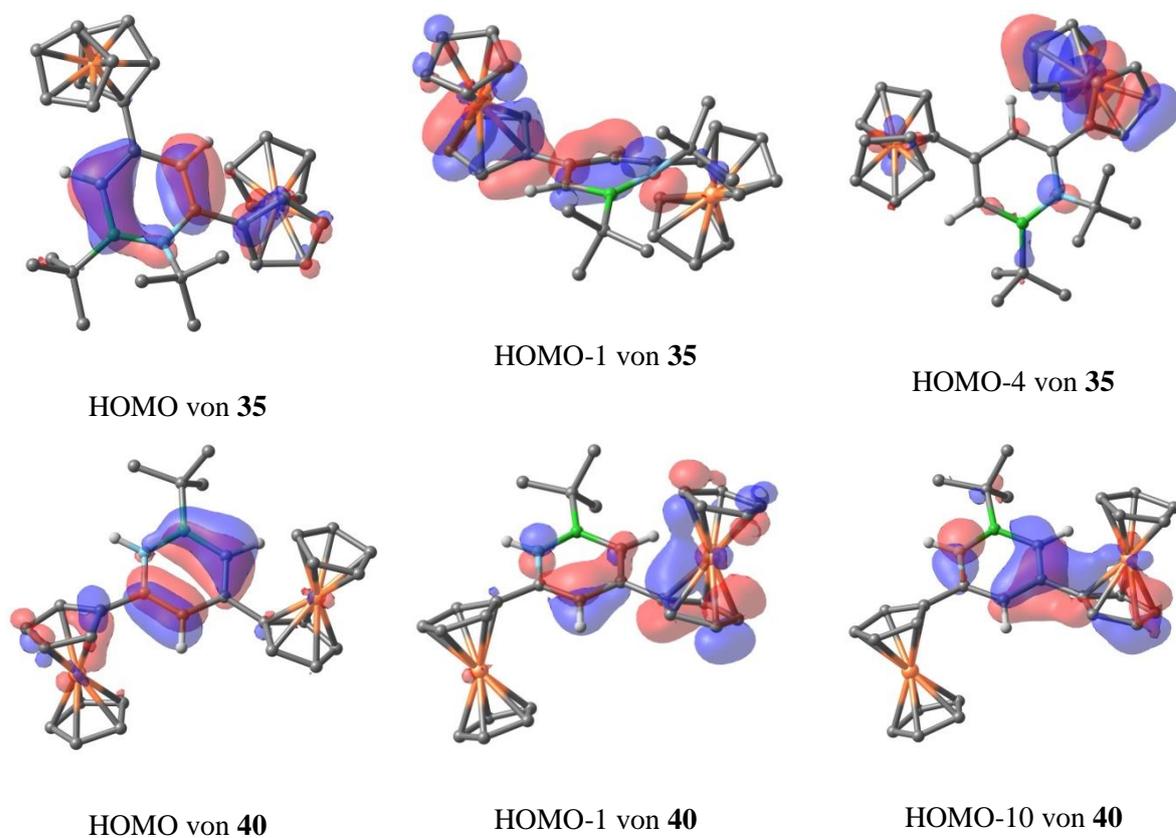
Die C–N-Bindungen Stickstoff-gebundener *tert*-Butylgruppen können unter Bedingungen einer Blitzvakuumthermolyse homolytisch gespalten werden.<sup>[197-200]</sup> Chrostowska *et al.* berichteten zudem über die Abspaltung von *Isobuten* und  $\text{H}_2$  von *N-tert*-Butyliminen bei 800 °C und  $3 \times 10^{-4}$  Torr.<sup>[201]</sup> Versuche von Liu *et al.*, eine *tBu*-N Gruppe eines Azaborinins abzuspalten waren erfolglos, weshalb sich die TBS-Gruppe als geeignete Schutzgruppe etabliert hat.<sup>[110]</sup> Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur von **35** und **40** zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen mit DFT Methoden auf M06-2X/(LANL2TZ+f,6-311+G(2d,p)) Niveau durchgeführt: Eine Erklärung für die exergonische und exotherme *Isobuten*abspaltung könnte der unterschiedlich aromatische Charakter der 1,2-Azaborinine **35** und **40** sein. Die berechneten NICS-Werte (nucleus-independent chemical shift) NICS(0) und NICS(1) (Tabelle 5) zeigen, dass die Abspaltung der *tert*-Butyleinheit von **35** zu einer Zunahme der Aromatizität für **40** führt. Dies ist wohl auf die verzerrt-planare Struktur des Azaborinins **35** zurück zu führen, da die benachbarten Ferrocenyl- und *tert*-Butylgruppen die Stickstoff-gebundene *tert*-Butylgruppe aus der Ringebene drängen.

# Azaborinine

**Tabelle 5.** Die NICS(0) und NICS(1) Werte von **35** und **40**.

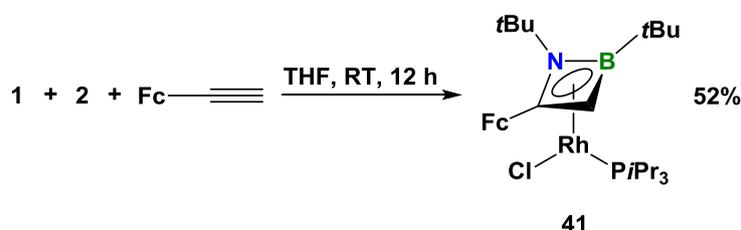
Verbindung	35	40
NICS(0)	-5.3676	-24.4551
NICS(1)	-11.9074	-28.1310

Die Zunahme der Aromatizität nach der *Isobuteneliminierung* ist auch durch Betrachtung ausgewählter Molekülorbitale zu erkennen (Abbildung 22). Die Rechnungen wurden von Prof. Dr. Jose Oscar Carlos Jimenez-Halla durchgeführt.



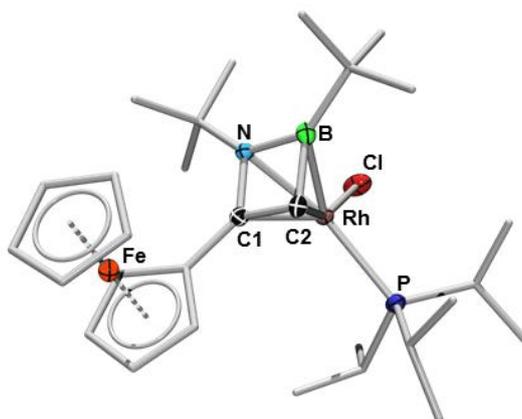
**Abbildung 22.** Ausgewählte MOs von **35** und **40**.

Zur Untersuchung der Stereoselektivität und um Einblicke in den Mechanismus zu erhalten, wurde die stöchiometrische Reaktion von **1** mit **2** in Gegenwart von Ethinylferrocen durchgeführt, was zur Bildung von  $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr})]$  (**4**) führte (Schema 42).



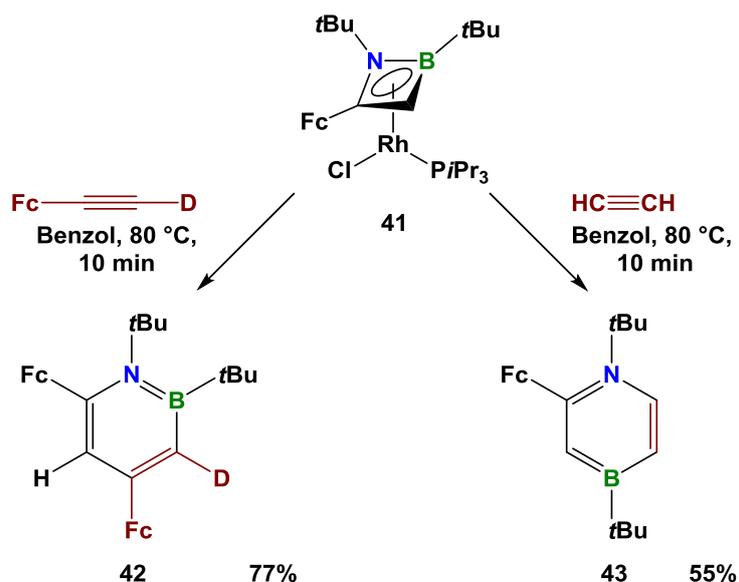
**Schema 42.** Die Synthesen von  $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**41**).

Die  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren zeigen eine Resonanz bei  $\delta = 23.5$  ppm, was auf einen 1,2-Azaboret-Komplex hinweist. Im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum wird ein charakteristisches Dublett bei  $\delta = 61.0$  ppm mit einer  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante von 195 Hz detektiert. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt zudem ein Singulett bei  $\delta = 3.27$  ppm, welches dem Proton des Azaboretrings zugeordnet werden kann. Die Zuordnung der NMR-spektroskopischer Daten wird durch eine Röntgenstrukturanalyse weiter unterstützt (Abbildung 23). Die im Vergleich zu **35** größeren B–C2 (**41**: 1.548(4) Å; **35**: 1.523(4) Å) und N–C1 Abstände (**41**: 1.469(3) Å; **35**: 1.410(3) Å) von **41** führen zu einer Verzerrung des entsprechenden Vierrings. Die für **41** beobachtete Struktur ist ähnlich zu der des an C1 und C2 unsubstituierten Rh-1,2-Azaboret-Komplexes<sup>[74]</sup> und anderen Rhodium-komplexen mit Borheterocyclen.<sup>[202–206]</sup>



**Abbildung 23.** Molekülstruktur von  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**41**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **41**: B–N 1.544(3), B–C2 1.548(4), N–C1 1.469(3), C1–C2 1.428(3), Rh–B 2.232(3), Rh–N 2.141(2), Rh–C1 2.092(2), Rh–C2 2.141(2); N–B–C2 87.11(19), C1–N–B 88.39(18), N–C1–C2 94.66(19), C1–C2–B 89.7(2).

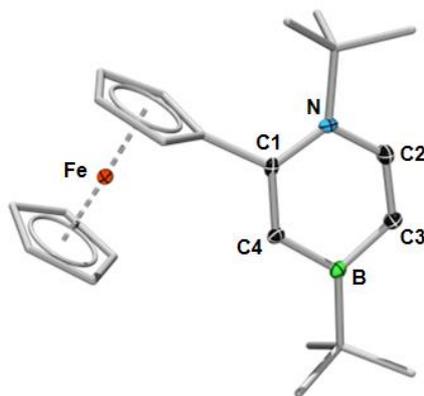
Um zu untersuchen, in welche Bindung das zweite Äquivalent Ethynylferrocen inseriert, wurde **41** mit *d*-Ethynylferrocen umgesetzt (Schema 43). Dabei wurde selektiv 1,2-Di-*tert*-butyl-3-deuterio-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**42**) erhalten. Weitere Isomere werden NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Die Position des Deuteriumatoms wurde mittels  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie anhand eines Triplets für das Bor-gebundene Kohlenstoffatom ( $\delta = 123.4$  ppm,  $^1J_{\text{CD}} = 22.9$  Hz) bestätigt. Somit wird die B–C-Bindung des Azaborets gebrochen, in welche anschließend *d*-Ethynylferrocen stereoselektiv inseriert.



**Schema 43.** Die Synthesen von 1,2-Di-*tert*-butyl-3-deuterio-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**42**) und 1,4-Di-*tert*-butyl-2-ferrocenyl-1,4-azaborinin (**43**).

Wird **41** mit einem weiteren Äquivalent Acetylen umgesetzt, wird eine andere Selektivität beobachtet und 1,4-Di-*tert*-butyl-2-ferrocenyl-1,4-azaborinin (**43**) erhalten (Schema 43). Offensichtlich bedingt dies einen B–N-Bindungsbruch, wie er auch bei der Synthese von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin (**3**) beobachtet wird. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **43** zeigen, neben den Signalen der beiden *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.55$  und  $1.01$  ppm und einer Ferrocenyleinheit bei  $\delta = 4.38$ – $3.94$  ppm, drei aromatische Protonen: Ein Dublett bei  $\delta = 7.75$  ppm mit einer  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 3 Hz, welches dem Wasserstoffatom in Nachbarschaft zur Ferrocenyleinheit zugeordnet werden kann, ein Dublett bei  $\delta = 7.74$  ppm mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 10 Hz des Protons benachbart zum Stickstoffatom und ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.63$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz), welches mit den vorher genannten Atomen koppelt. Im  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum wird ein charakteristisches Signal bei  $\delta = 46.4$  ppm beobachtet, welches im Bereich des literaturbekannten nicht benzanellierten 1,4-Azaborinins **3** liegt.<sup>[74]</sup>

Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung von **43** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 24 gezeigt.



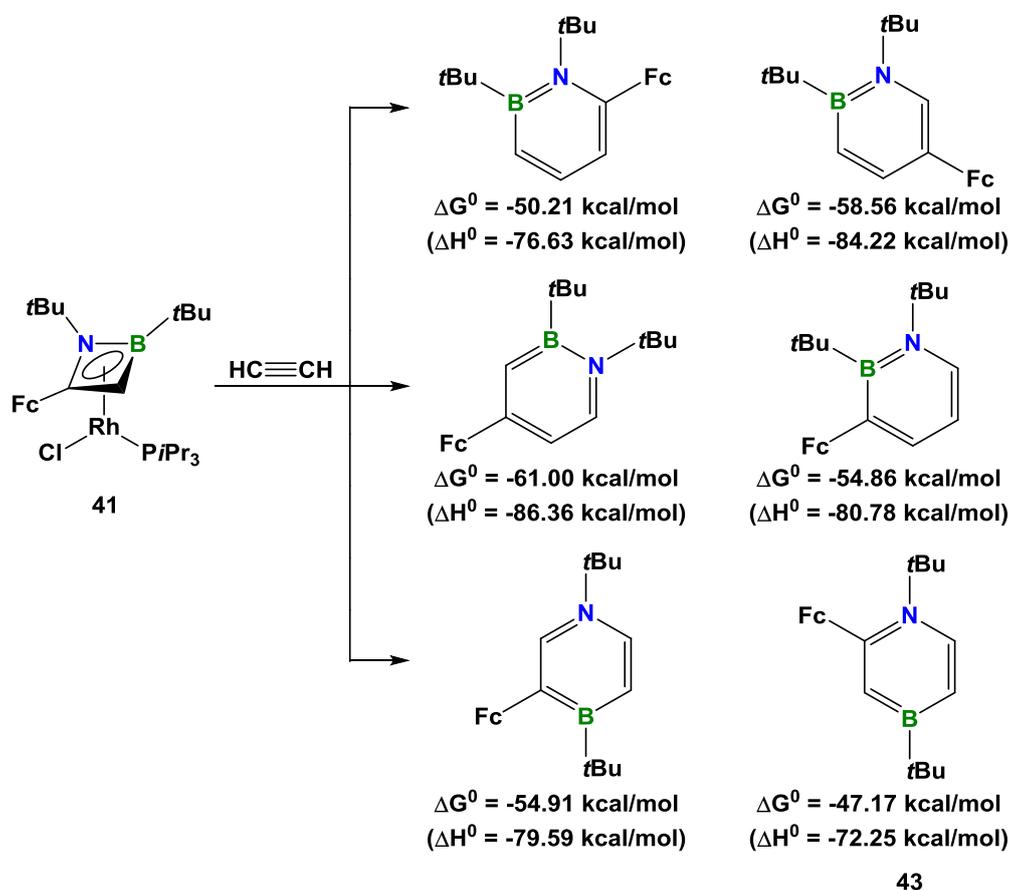
**Abbildung 24.** Molekülstruktur von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-ferrocenyl-1,4-azaborinin (**43**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **43**: B–C3 1.5038(19), B–C4 1.5184(19), N–C1 1.3972(16), N–C2 1.3801(17), C1–C4 1.3720(18), C3–C2 1.3563(19); C4–B–C3 111.10(12), C2–N–C1 118.01(11).

Während die C=C-Bindungen des 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinins (**3**) nahezu gleichlang sind (1.365(3) und 1.358(3) Å),<sup>[74]</sup> kommt es bei **43** zu einer geringfügigen Bindungsaufweitung der C1–C4-Bindung mit 1.3720(18) Å im Vergleich zur C3–C2-Bindung mit 1.3563(19) Å. Das Stickstoff-, das C1-Kohlenstoff- und das Boratom sind mit Winkelsummen von 360.0(2), 360.0(4) und 359.7(2)° trigonal-planar koordiniert. Insgesamt ist die für **43** beobachtete Struktur sehr ähnlich zu der von **3** und deutet ebenfalls auf ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem hin. Wie bei allen folgenden 1,4-Azaborininen, handelt es sich auch hier um die ersten Vertreter in 2-Position funktionalisierter 1,4-Azaborinine.

Eine detailliertere Betrachtung der elektrochemischen Eigenschaften der Ferrocenyl-funktionalisierten Verbindungen **35**, **41** und **43** folgt in Abschnitt 3.2.4.

Bei der Umsetzung von **41** mit Acetylen sind prinzipiell sechs isomere Azaborinine denkbar. Die Möglichkeit der Bildung von 1,3-Azaborininen wurde dabei außer Betracht gelassen, da diese entweder einen C≡C-Bindungsbruch des Acetylen, oder eine Wanderung einer CH-Einheit innerhalb des Azaboretrings voraussetzen würden.

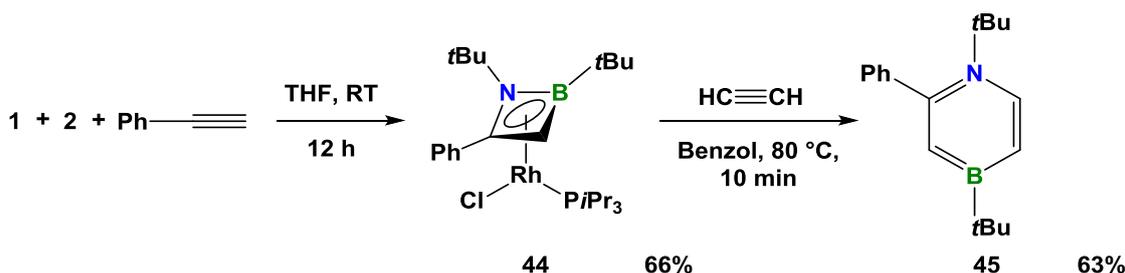
Die in Kooperation mit Prof. J. O. C. Jimenez-Halla angefertigten DFT-Rechnungen der Bildungsenthalpien bzw. Gibbs-Energien zeigen, dass **43** dem energetisch am wenigsten bevorzugten Isomer entspricht (Abbildung 25). Offensichtlich ist die Bildung der anderen Isomere mechanistisch jedoch nicht möglich. (Dies wird in Abschnitt 3.1.2 am Beispiel eines Phenyl-funktionalisierten Azaborinins genauer erläutert).



**Abbildung 25.** Die sechs möglichen 1,2- bzw. 1,4-Azaborinine und die zugehörigen Bildungsenthalpien und Gibbs-Energien.

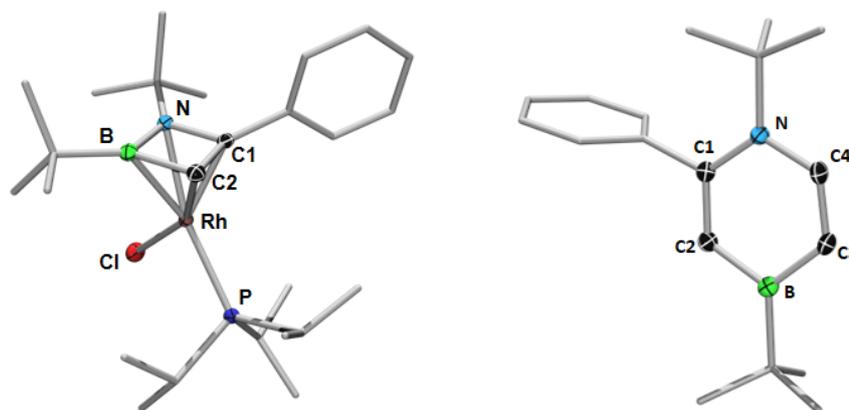
## 3.1.2 Phenyl-funktionalisiertes 1,4-Azaborinin

Um die Bandbreite der verwendbaren Alkine zu untersuchen wurde Phenylacetylen mit stöchiometrischen Mengen von **1** mit **2** umgesetzt und  $[\eta^4-1,2-\{B(tBu)N(tBu)C(Ph)C(H)\}-RhCl(PiPr_3)]$  (**44**) als orangefarbener, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Die Umsetzung zum 1,4-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin (**45**) verläuft analog durch Refluxieren einer Lösung des Azaboret-Komplexes **44** in Benzol unter einer Acetylenatmosphäre (Schema 44).



**Schema 44.** Die Synthesen von  $[\eta^4-1,2-\{B(tBu)N(tBu)C(Ph)C(H)\}RhCl(PiPr_3)]$  (**44**) und 1,4-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin (**45**).

Beide Verbindungen zeigen die erwarteten Signale bei  $\delta = 25.2$  ppm (**44**) bzw. 46.4 ppm (**45**) in den  $^{11}B$  NMR-Spektren. Das Proton des Azaborettrings von **44** wird als charakteristische Resonanz bei  $\delta = 3.24$  ppm im  $^1H$  NMR-Spektrum beobachtet. Im  $^{31}P$  NMR-Spektrum wird ein Dublett bei  $\delta = 60.9$  ppm mit einer  $^1J_{RhP}$ -Kopplungskonstante von 193 Hz detektiert. Für **45** finden sich im  $^1H$  NMR-Spektrum, neben den beiden Signalen der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.45$  und 0.98 ppm und des Phenylrings bei  $\delta = 7.17$ -7.01 ppm, drei aromatische Protonen des Azaborinirings mit dem typischen Kopplungsmuster: ein Dublett mit einer  $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstante von 10 Hz, welches dem Wasserstoffatom in Nachbarschaft zum Stickstoffatom zugeordnet werden kann, ein Dublett mit einer  $^4J_{HH}$ -Kopplung von 3 Hz des Wasserstoffs in 3-Position und ein Dublett von Dubletts für das Proton in 4-Position ( $^3J_{HH} = 10$  Hz,  $^4J_{HH} = 3$  Hz). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **44** und **45** wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30$  °C erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 26 gezeigt.



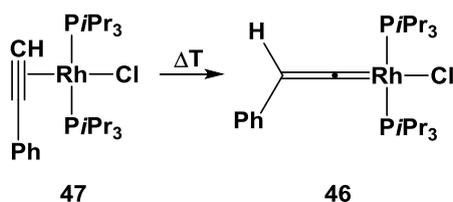
**Abbildung 26.** Molekülstrukturen von  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(t\text{Bu})\text{N}(t\text{Bu})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**44**, links) und Molekülstrukturen 1,4-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin (**45**, rechts). Von den beiden kristallographisch unabhängigen, aber geometrisch nahezu identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit von **45** ist nur eins abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **44**: B–N 1.5254(18), B–C2 1.5542(19), N–C1 1.4744(16), C1–C2 1.4280(18), Rh–B 2.2837(15), Rh–N 2.1290(11), Rh–C1 2.0369(12), Rh–C2 2.1358(13); C1–N–B 87.42(10), C2–B–N 88.78(10). Für **45**: B–C3 1.504(2), B–C2 1.5170(18), N–C1 1.3892(16), N–C4 1.3808(15), C1–C2 1.3710(17), C3–C4 1.3611(17); C2–B–C3 110.71(11), C4–N–C1 117.69(10).

Die Bindungslängen des Azaborets **44** liegen im erwarteten Bereich. Mit 1.5254(18) Å ist die B–N-Bindung geringfügig kürzer als die des Ferrocenyl-funktionalisierten Azaborets **41** (1.544(3) Å). Bei den restlichen Bindungsabständen und -winkel sind im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu keine Unterschiede zu erkennen. Es zeigt sich jedoch, was die Strukturen aller weiteren 1,2-Azaborete ebenfalls bestätigen, dass sich der Phosphanligand am Rhodiumatom immer *trans*-ständig zum Stickstoffatom befindet. Dies ist wahrscheinlich auf den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom und des Phosphanliganden zurückzuführen. Als Konsequenz dieser Abstoßung befindet sich der Chlorligand immer *trans*-ständig zur CH-Einheit des Vierrings.

## Azaborinine

Die Molekülstruktur von **45** zeigt ähnlich lange C=C-Bindungen des planaren Azaboriningerüsts (C1–C2 1.3710(17) Å; C3–C4 1.3611(17) Å) und unterscheidet sich auch sonst kaum von der des 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinins (**3**). Die Bor-, Stickstoff und C1-Kohlenstoffatome sind mit Winkelsummen von jeweils 360.0(2)° trigonal-planar koordiniert

Die Rhodium-vermittelte Azaborininsynthese bedarf stets eine säulenchromatographische Reinigung. Durch geeignete Wahl des Laufmittels können die Azaborinine meist in der ersten Fraktion erhalten werden. Bei der Reaktion nach Schema 44 können durch Abdampfen der zweiten Fraktion violette Einkristalle erhalten werden, welche dem Rhodiumvinyliden-Komplex **46** zugeordnet werden können. Dabei handelt es sich um das Umlagerungsprodukt des Phenylacetylen-*side-on*-Komplexes **47** (Schema 45). Der Vinyliden-Komplex **46** ist literaturbekannt, konnte bis *dato* jedoch nicht strukturell charakterisiert werden.<sup>[195]</sup>



**Schema 45.** Die Umlagerung von *trans*-[RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-PhC≡CH)] (**47**) zum Vinyliden-Komplex **46**.

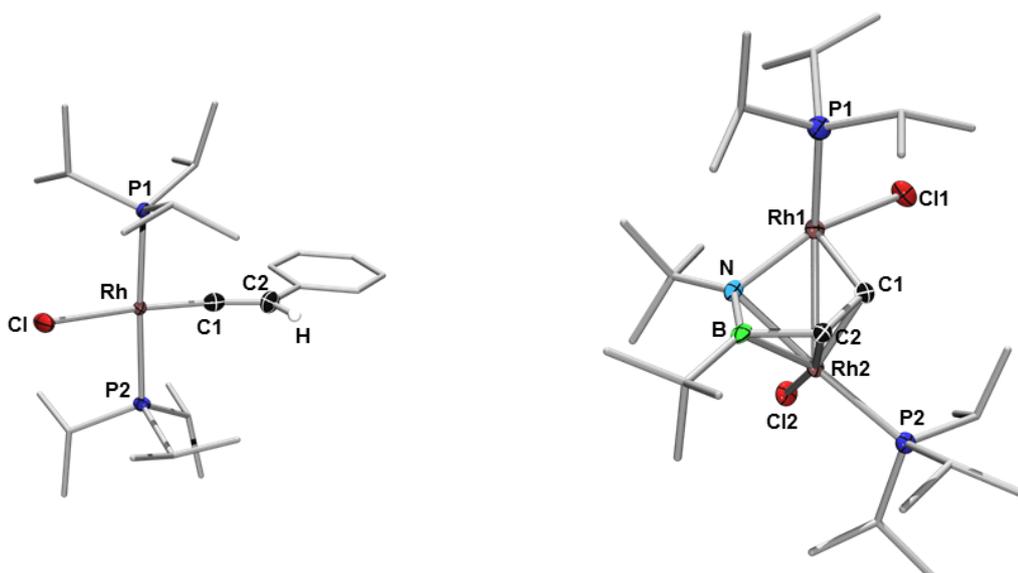
Unter dem Mikroskop waren zudem vereinzelt orangefarbene Kristalle zu erkennen, welche jedoch nur als geringe Verunreinigungen auftraten. Durch Röntgenbeugungsexperimente konnte kristallographisch der Dirhodiumkomplex **48** identifiziert werden. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Molekülstruktur zeigt ein [RhCl(PiPr<sub>3</sub>)]-Fragment, welches η<sup>5</sup>-gebunden zu einem planaren fünfgliedrigen RhNBC<sub>2</sub>-Metallacyclus ist. Das zweite Metallzentrum insertiert in die N–C-Bindung des Azaborets. Da die Bildung von **45** stets einen N–C-Bindungsbruch voraussetzt, handelt es sich bei **48** um ein alternatives Nebenprodukt der Reaktion. Eine vollständige Charakterisierung war aufgrund der zu geringen Menge an **48** nicht möglich.

Speziell die Rh–N- und Rh–C1-Bindungen der beiden Rhodiumatome bei **48** unterscheiden sich signifikant voneinander (Rh1–C1 1.950(2) Å, Rh2–C1 2.088(3) Å; Rh1–N 2.036(2) Å, Rh2–N 2.234(2) Å) und zeigen stets längere Bindungslängen für das η<sup>5</sup>-gebundene

Rhodiumatom Rh2. Das C1-C2-B-N-Fragment ist annähernd planar (Torsion:  $2.2(3)^\circ$ ). Die Bindungslängen sind kürzer als die des Azaborets **44** und deuten ebenfalls auf ein  $\pi$ -konjugiertes System hin (Tabelle 6). Das Rh1-Atom jedoch ragt mit  $0.471 \text{ \AA}$  aus der C<sub>2</sub>BN-Ebene heraus und führt zu einer Verzerrung des fünfgliedrigen Heterocyclus.

**Tabelle 6.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **44** und **48**.

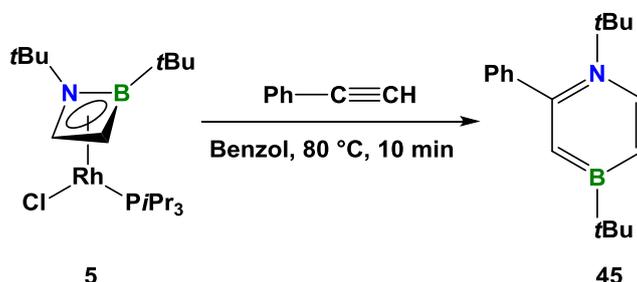
	B–N [Å]	B–C2 [Å]	C1–C2 [Å]
<b>44</b>	1.5254(18)	1.5542(19)	1.4280(18)
<b>48</b>	1.478(3)	1.545(4)	1.398(3)



**Abbildung 27.** Molekülstrukturen des Rhodiumvinyliden-Komplexes **46** (links) und des Dirhodiumkomplexes **48** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46**: P1–Rh 2.3487(9), Rh–P2 2.357(1), Rh–Cl 1.785(3), C1–C2 1.325(5); P1–Rh–C1 88.5(1), C1–Rh–P2 89.8(1), P2–Rh–Cl 90.03(3), Cl–Rh–P1 90.77(3), Cl–Rh–C1 169.3(1), P1–Rh–P2 174.59(3), C1–C2–C<sup>Ph</sup> 130.5(4). Für **48**: B–N 1.478(3), N–Rh1 2.036(2), Rh1–C1 1.950(2), C1–C2 1.398(3), C2–B 1.545(4), Rh1–C11 2.3371(7), Rh1–P1 2.2655(8), Rh2–P2 2.3016(6), Rh2–Cl2 2.3399(7), Rh2–C1 2.088(3), Rh2–C2 2.159(2), Rh2–B 2.332(2), Rh2–N 2.234(2), Rh2–Rh1 2.6996(6); Rh1–C1–C2 116.3(2), C1–C2–B 116.4(2), C2–B–N 106.2(2), B–N–Rh1 115.8(2), N–Rh1–C1 80.81(9), C11–Rh2–P1 90.33(3), Cl2–Rh2–P2 89.38(2).

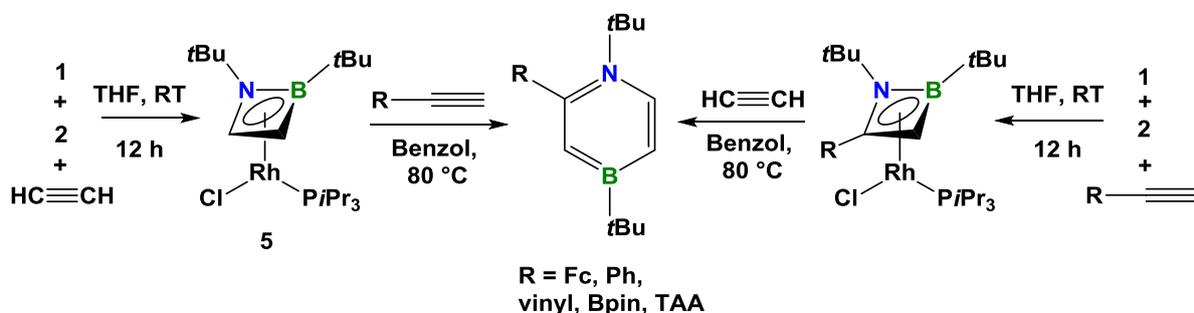
# Azaborinine

Zur Untersuchung der Regioselektivität wurde der literaturbekannte Azaboret-Komplex **5**<sup>[74]</sup> mit Phenylacetylen umgesetzt und **45** als einziges Regioisomer erhalten (Schema 46).



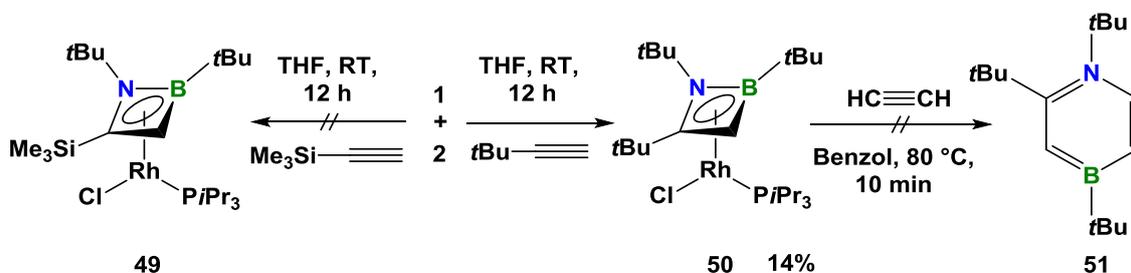
**Schema 46.** Die Reaktion von **5** mit Phenylacetylen.

Analog führt die Reaktion von **5** mit Ethynylferrocen zum Azaborinin **43**. Es zeigte sich auch bei allen weiteren Reaktionen, dass bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Acetylen, einem Äquivalent eines monosubstituierten Alkyls und Di-*tert*-butyliminoboran regioselektiv in 2-Position funktionalisierte 1,4-Azaborinine erhalten werden und zwar unabhängig von der Reaktionssequenz (Schema 47).

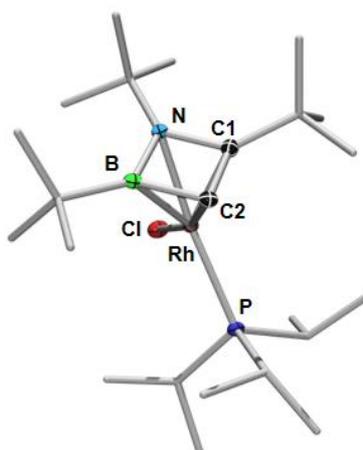


**Schema 47.** Allgemeine Darstellung von in 2-Position funktionalisierten 1,4-Azaborininen.

Die Anwendbarkeit dieser allgemeinen Synthesevorschrift ist jedoch auf Reste am Alkin beschränkt, deren sterischer Anspruch nicht zu groß gewählt ist. So wird bei der Umsetzung von **1**, **2** und Trimethylsilylacetylen keinerlei Reaktion zum Azaboret-Komplex **49** beobachtet (Schema 48). Wird stattdessen das geringfügig kleinere, valenz-isoelektronische *tert*-Butylacetylen als monosubstituiertes Alkin verwendet, so kann der 1,2-Azaboret-Komplex **50** mit einer geringen Ausbeute von 14% isoliert werden. Dieser zeigt wie zu erwarten eine charakteristische Resonanz bei  $\delta = 23.9$  ppm im  $^{11}\text{B}$ - und ein Dublett bei  $\delta = 55.1$  ppm mit einer  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstanten von 191 Hz im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum. Die anschließende Azaborininbildung zum 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-1,4-azaborinin (**51**) ist jedoch nicht möglich. Ob dies sterische oder elektronische Gründe hat konnte nicht abschließend geklärt werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **50** wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30$  °C erhalten (Abbildung 28).



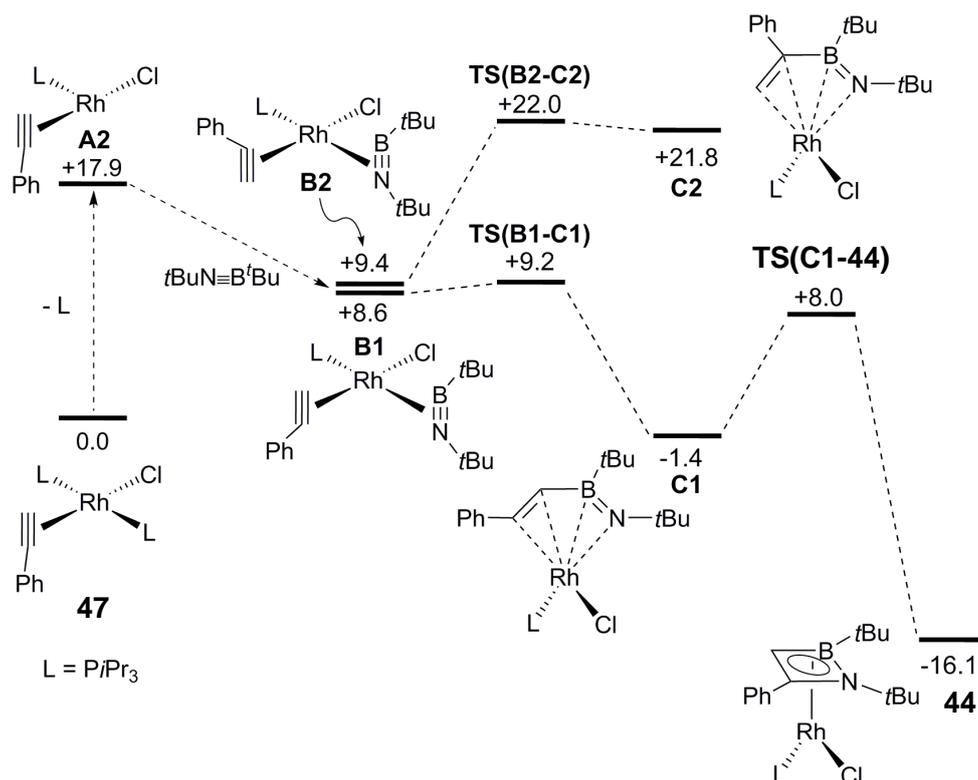
**Schema 48.** Azaboretsynthesen mit Trimethylsilyl- und *tert*-Butylacetylen.



**Abbildung 28.** Molekülstruktur  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}(\text{tBu})_3)]$  (**50**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **50**: B–N 1.523(2), B–C2 1.483(2), N–C1 1.523(3), C1–C2 1.437(2), Rh–B 2.258(2), Rh–N 2.129(2), Rh–C1 2.074(2), Rh–C2 2.151(2); N–B–C1 87.83(10), C2–N–B 88.8(1).

3.1.3 DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Bildung von **44** und **45**

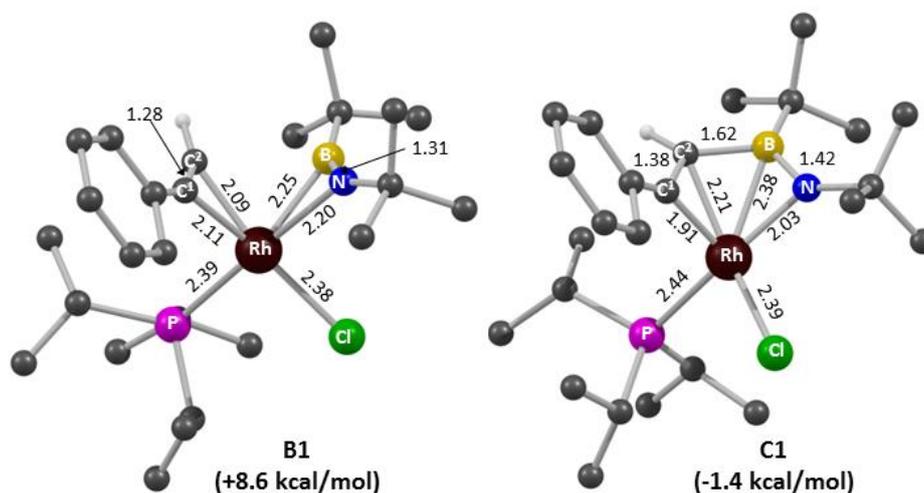
Von der Arbeitsgruppe um Stuart Macgregor wurden DFT-Rechnungen zur Untersuchung der Bildung des Azaboret-Komplexes **44** und des Azaborinins **45** durchgeführt, um den stereoselektiven Mechanismus der Reaktion aufzuklären (Abbildung 29). Alle nachfolgenden freien Energien sind relativ zu den kombinierten Energien von **47** referenziert (mit  $G = 0.0$  kcal/mol).



**Abbildung 29.** Berechnetes Energieprofil der freien Energien (BP86-D3(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)/BP86, kcal/mol) für die Bildung des Rh-Azaboret-Komplexes **44** ausgehend von **47** und Aminoboran **1**. Die alternative B–C(Ph) Kupplung **C2** ist ebenfalls abgebildet.

Ausgehend von *trans*-[RhCl(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -PhC≡CH)] (**47**) findet nach der Dissoziation eines Phosphanliganden die *side-on* Anlagerung des Iminoborans **1** an die vakante Koordinationsstelle des 14-Valenzelektronen-Komplexes **A2** statt. Das Rotamer **B1** ist dabei energetisch geringfügig begünstigt gegenüber **B2** ( $\Delta G = 0.8$  kcal/mol). Anschließend führt eine exergonische B–C(H) Bindungsknüpfung über **TS(B1-C1)** zur Bildung von **C1** (Abbildung 30). Die alternative Reaktionssequenz des Rotameres **B2**, welche zur Bildung von

**C2** führen würde, bei dem sich eine Phenylgruppe neben dem *Bt*Bu-Fragment befindet, ist mit einer wesentlich höheren Energiebarriere (über **TS(B2-C2)** mit  $\Delta G = 12.4$  kcal/mol) verbunden und ist zudem stark endergonisch (**C2**;  $\Delta G^\ddagger = 21.8$  kcal/mol). Die Übergangszustände für die potentielle N–C-Bindungskopplungen von **B1** und **B2** liegen bei noch höheren Energien ( $\Delta G^\ddagger > 33.0$  kcal/mol) und können damit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Bildung von **C1** kann als oxidative Kupplung unter Bildung der B–C-Bindung beschrieben werden, bei der eine  $\text{Rh}^{3+}$ -Spezies auftritt. Das  $\{(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{H})-(t\text{Bu})\text{B}=\text{N}(t\text{Bu})\}$ -Fragment kann daher als dianionischer Ligand betrachtet werden. Die starke Wechselwirkung der endständigen C1- und N-Atome ist durch kurze N–Rh- und C1–Rh-Bindungen von 2.03 Å bzw. 1.91 Å ersichtlich, im Vergleich zu **B1** mit N–Rh = 2.20 Å und C1–Rh = 2.11 Å.

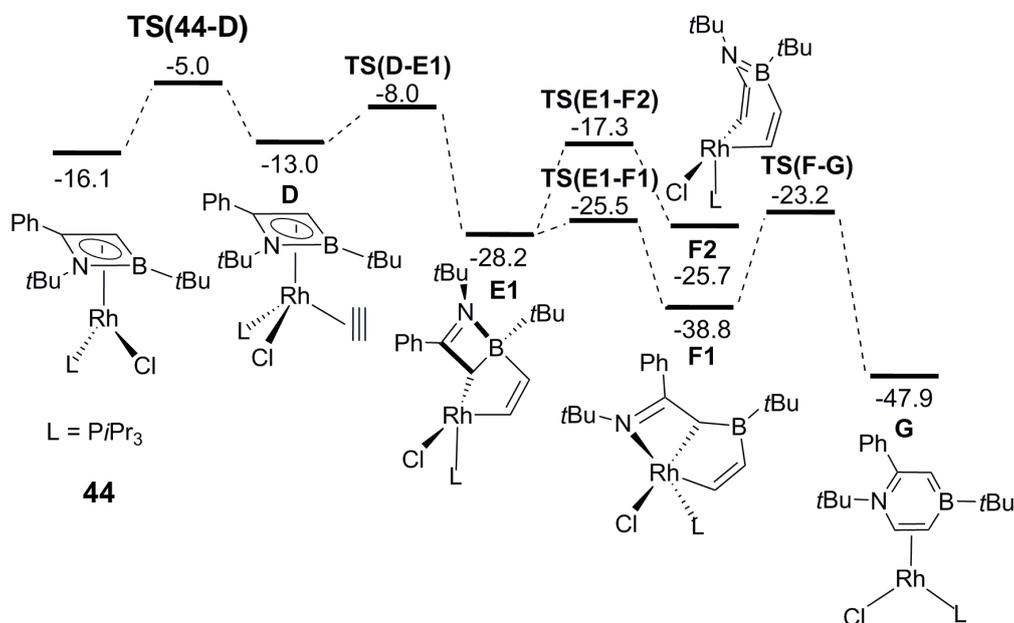


**Abbildung 30.** Berechnete Strukturen der Zwischenstufen **B1** und **C1** mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (mit Ausnahme von  $\text{C}^2\text{H}$ ).

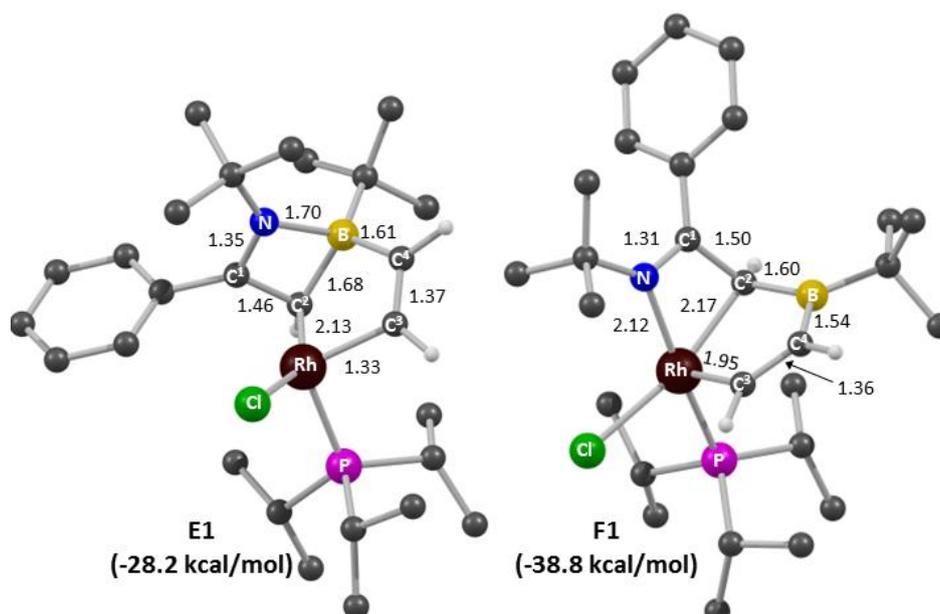
Die C1–C2 und B–N-Abstände von 1.36 Å bzw. 1.41 Å zeigen Doppelbindungscharakter mit wenig Delokalisierung über die zentralen B–C-Bindung (1.62 Å). Im nachfolgenden Schritt findet über **TS(C1-44)** eine reduktive N–C1-Kupplung statt. Das Azaboret ist dabei tetrahapto an das  $\text{Rh}^{1+}$ -Atom gebunden. Insgesamt verläuft die Bildung von Komplex **44** aus **47** über eine  $\text{P}i\text{Pr}_3$ /Iminoborane-Austausch und sequenzielle stereoselektive B–C2- und N–C1-Bindungsknüpfungen mit der Bildung von **A2** als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

# Azaborinine

Bei der Reaktion von **44** mit Acetylen wird zunächst eine *side-on* Anlagerung des Alkins unter Bildung des 18-Valenzelektronen-Komplexes **D** berechnet (Abbildung 31), welcher zum bicyclischen Intermediat **E1** weiterreagiert und einen 5-gliedrigen Rhodacyclus enthält und eine  $\eta^1$ -Bindung der Azaboret-Einheit aufweist (Abbildung 32).



**Abbildung 31.** Berechnetes Energieprofil (BP86-D3(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)/BP86, kcal/mol) für die Bildung **G** ausgehend von **44**. Die alternative B–C(H) Kupplung **E1** ist ebenfalls abgebildet.



**Abbildung 32.** Berechnete Strukturen der Zwischenstufen **E1** und **F1** mit ausgewählten Bindungslängen [Å]. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-gebundenen) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

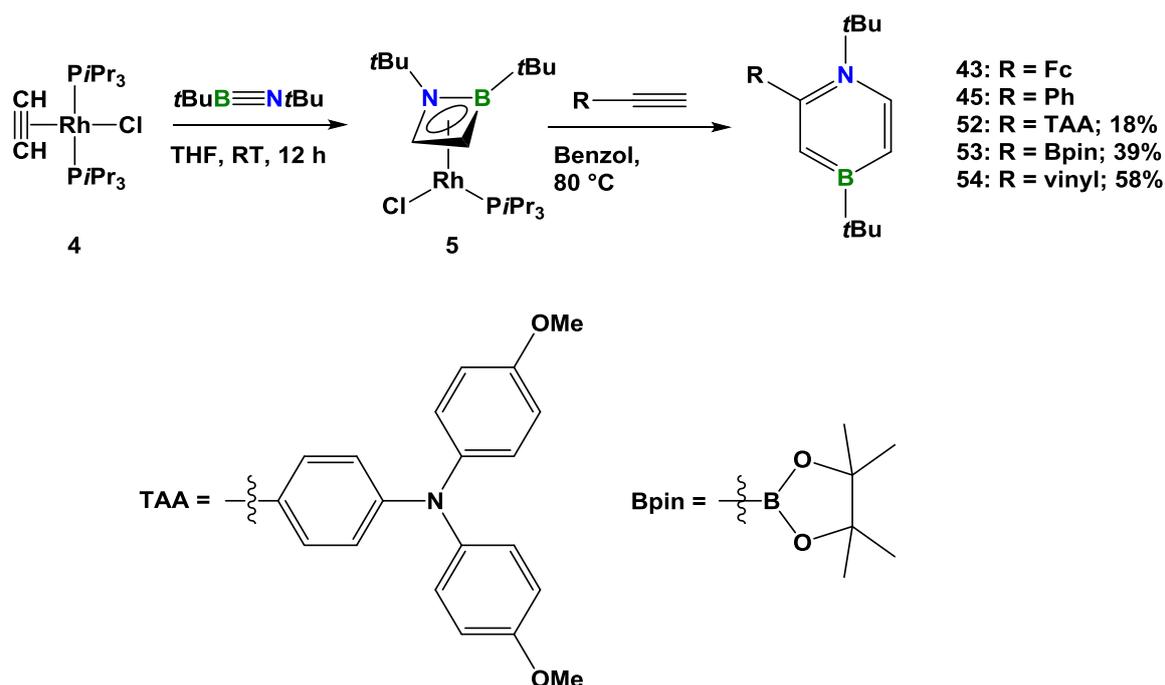
Dieser Reaktionspfad ermöglicht eine anschließende Insertion des Alkins in die Rh–B-Bindung unter oxidativem BN-Bindungsbruch und Bildung von **F1**. Die Übergangszustände für einen Rh–C1 bzw. Rh–C2-Bindungsbruch und somit alternative Insertionprodukte wiesen signifikant höhere Energien auf und sind deshalb unwahrscheinlich. Eine alternative B–C2-Bindungsspaltung von **E1**, ist sowohl kinetisch ( $\Delta G^\ddagger = 10.9$  kcal/mol, von **TS(E1-F2)**) als auch thermodynamisch benachteiligt, da der 7-gliedrige Metallacyclus **F2** mit  $\Delta G = 13.1$  kcal/mol weniger begünstigt gegenüber **F1** ist ( $\Delta G = -38.8$  kcal/mol). Die Ausbildung der C3–N-Bindung ist mit einer Energiebarriere von  $\Delta G^\ddagger = 15.6$  kcal/mol verbunden, und liefert das Azaborinin-Addukt **G**, in dem das 2-Phenyl-1,4-azaborinin-Fragment dihapto am Rhodiumzentrum gebunden ist und leicht durch eine nachfolgende Ligandenaustauschreaktion, beispielsweise mit Acetylen oder  $\text{PiPr}_3$ , abgespalten werden kann.

Zusammenfassend ist die berechnete Bildung von **G** durch die Reaktion von **44** mit Acetylen stark exergonisch ( $\Delta G = -31.8$  kcal/mol) und beinhaltet eine Reihe von niedrigen Energieprozessen, von denen die größte Barriere mit 15.6 kcal/mol jene von **TS(F-G)** ist. Im Vergleich dazu ist die Azaboret-Bildung weniger exergonisch ( $\Delta G = -16.1$  kcal/mol) und besitzt (abgesehen von der anfänglichen Phosphandissoziation) eine geringere Energiebarriere. Die Regioselektivität der Bildung von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin ergibt sich also aus der selektiven reduktiven B–C2-Bindungsknüpfung in **B1**, in Kombination mit der selektiven oxidativen Spaltung der B–N-Bindung in **E1**.

Der vorgeschlagene Mechanismus der 1,4-Azaborininbildung zeigt, im Vergleich zur Rhodium- und Iridium-katalysierten Alkintrimerisation, sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten auf.<sup>[207-210]</sup> Letztere bilden durch oxidative Kupplung von zwei Alkinen Metallacyclobutadien Zwischenstufen, ähnlich der nicht planaren postulierten Zwischenstufe **C1**. Eine anschließende [4+2]-Cycloaddition kann Metallacycloheptatriene ähnlich zu **F2** oder einen bicyclischen Metallcyclus analog zu **F1** beinhalten, aus dem sich durch reduktive C–C-Kupplung ein Aren bilden kann.<sup>[211, 212]</sup> Ein vergleichbarer Bruch der BN-Bindung, welcher zur regioselektiven Bildung des 1,4-Azaborinins führt, lässt sich in der Literatur jedoch nicht finden. Die Bildung des alternativen Reaktionsproduktes **48** kann zudem als Hinweis angesehen werden, dass Rhodacyclen als Intermediate bei der Bildung von Azaborininen aus Azaboreten auftreten könnten, was den vorgeschlagenen Mechanismus weiter unterstützt.

## 3.1.4 TAA-, Pinakolboryl- und Vinyl-funktionalisierte 1,4-Azaborinine

Die Umsetzung zu sterisch anspruchsvollen Azaboret-Komplexen verläuft tendenziell mit schlechteren Ausbeuten, als mit weniger anspruchsvollen Alkinen. Bei der Umsetzung des *side-on*-Komplexes **4** mit Di-*tert*-butyliminoboran (**1**) wird der Azaboret-Komplex **5** mit guten Ausbeuten von 62-82% erhalten (Lit.: 42%).<sup>[74]</sup> Da Acetylen kostengünstig, gut verfügbar ist und im Zuge der Aufarbeitung leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann, wurde auf die Synthese weiterer funktionalisierter Di-*tert*-butyl-1,2-Azaboret-Komplexe verzichtet und stattdessen **5** mit den entsprechenden monosubstituierten Alkinen umgesetzt, deren Synthese i.d.R. aufwändiger war. Die Umsetzung von **5** mit 4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin, 2-Ethynyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan und Vinylacetylen liefert die zu erwartenden, in 2-Position funktionalisierten Azaborinine: 4-(1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**52**), 1,4-Di-*tert*-butyl-2-pinakolboryl-1,4-azaborinin (**53**) bzw. 1,4-Di-*tert*-butyl-2-vinyl-1,4-azaborinin (**54**) (Schema 49).



Schema 49. Die Umsetzung monosubstituierter Alkine mit **5**.

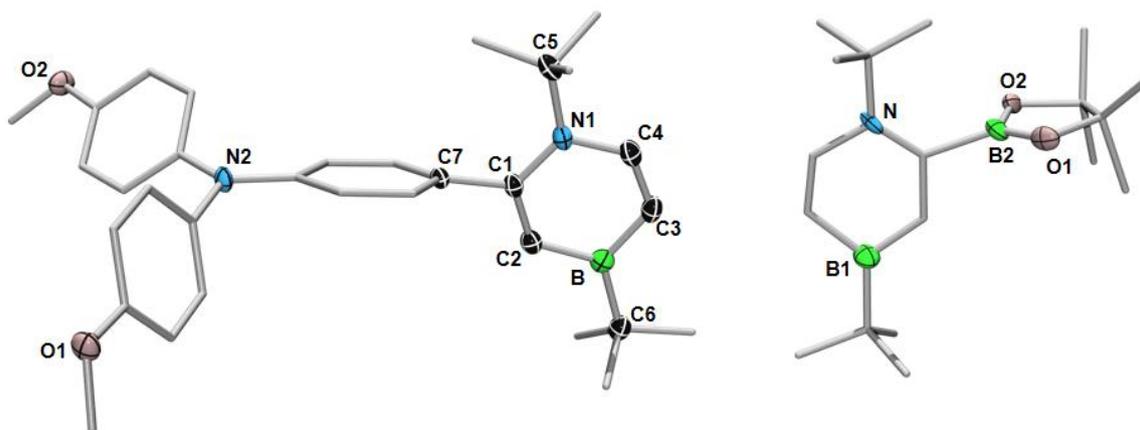
Die  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren zeigen jeweils eine Resonanz bei  $\delta = 47.5$  ppm (**52**) und 46.7 ppm (**53** und **54**), wie sie für 1,4-Azaborinine zu erwarten waren. Für **53** ist zusätzlich das Signal der Pinakolborylgruppe bei  $\delta = 30.1$  ppm detektierbar.

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **52** zeigen neben den aromatischen Signalen der Triarylamingruppe und des Azaborinins in einem Bereich von  $\delta = 7.88 - 6.73$  ppm und der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.46$  ppm bzw. 1.12 ppm, ein weiteres Singulett bei  $\delta = 3.30$  ppm, welches den sechs Protonen der beiden Methoxygruppen zugeordnet werden kann.

Im Falle des Pinakolboryl-funktionalisierten Azaborinins **53** ist im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum neben den drei aromatischen Protonen des Azaboriningerüsts ( $\delta = 7.81, 7.33$  und 6.60 ppm) und der *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 1.42$  und 1.32 ppm) das Signal der Pinakoleinheit bei  $\delta = 1.13$  ppm zu beobachten.

Bei **54** handelt es sich fahlgelbes Öl, welches im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum neben den zu erwartenden Signalen des Azaborinins ( $\delta = 8.04, 6.57$  und 6.26 ppm) und der *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 1.42$  und 1.32 ppm) charakteristische Signale der Vinylfunktion zeigt: Das Proton des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms spaltet in ein doppeltes Dublett bei  $\delta = 7.33$  ppm auf mit einer größeren  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 16.7 Hz und eine kleinere  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 10.8 Hz. In Analogie dazu zeigt das *trans*-ständige  $\beta$ -Kohlenstoffatom-gebundene Proton ein Dublett bei 5.61 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 16.7$  ppm) und das *cis*-ständige Proton ein Dublett bei 5.31 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  ppm).

Durch Abampfen einer Petroletherlösung von **52** und durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung von **53** auf  $-30$  °C war es möglich, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten (Abbildung 33). Die Qualität der erhaltenen Daten von **53** reicht für eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel jedoch nicht aus, sondern dient lediglich als Konstitutionsnachweis.



**Abbildung 33.** 4-(1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**52**, links) und 1,4-Di-*tert*-butyl-2-pinakolboryl-1,4-azaborinin (**53**, rechts). Die schlechte Qualität der erhaltenen Daten von **53** lässt eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **52**: B–C3 1.503(3), B–C2 1.514(3), N1–C1 1.385(2), N1–C4 1.387(3), C1–C2 1.372 (3), C3–C4 1.355(3) C1–C7 1.495(3); C2–B1–C3 110.2(2), C4–N1–C1 117.6(2).

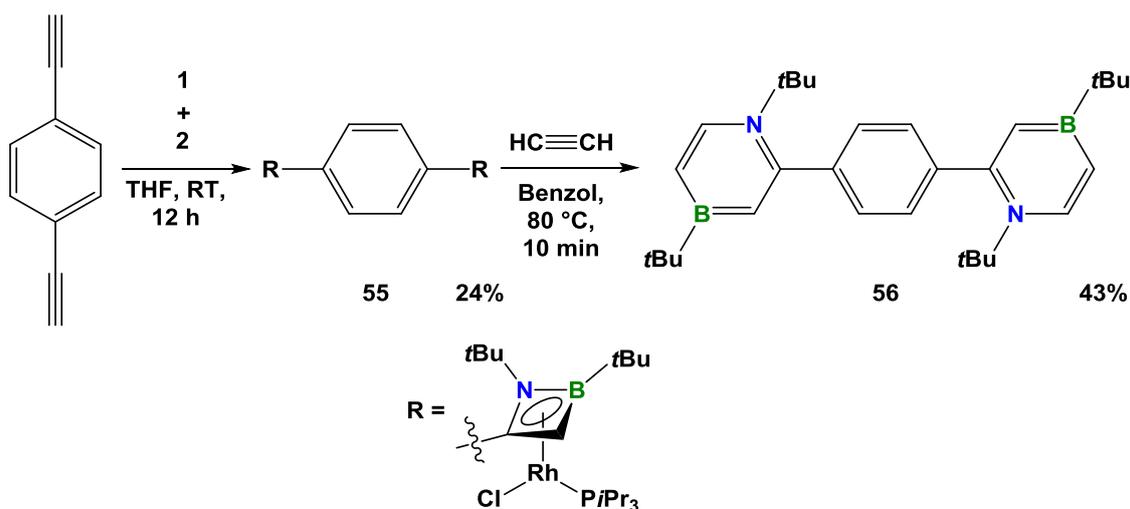
Die Bindungswinkel und -längen von **52** zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Unterschiede zum Phenyl-funktionalisierten Azaborinin **45**, sodass der Aminrest strukturell keinen Einfluss auf das Azaboriningerüst nimmt. Ein geringer Unterschied betrifft den Azaborinin-gebundene Phenylring bei **52**, welcher mit einem Diederwinkel von 76.0° etwas weniger aus der Azaborinin-Ebene gedreht ist als bei **45** (80.7°). Die drei Phenylringe sind propellerartig angeordnet, wie es bei Triarylaminen zu erwarten ist.

Während Molander<sup>[213]</sup> und Liu<sup>[214]</sup> Vinyl-Funktionen bei 1,2-Azaborininen durch Kreuzkopplungsreaktionen einfügen konnten, ist **54** mit seinem gut geschützten Borzentrum ein möglicherweise geeigneter Baustein für weitere Reaktionen, wie beispielsweise eine Ziegler-Natta-artige Olefinpolymerisation.<sup>[215, 216]</sup> Das Pinakolboryl-substituierte Azaborinin **53** könnte als Reagenz in Suzuki-Miyaura-artigen Kreuzkupplungsreaktionen zum Einsatz kommen.<sup>[217, 218]</sup>

Eine genauere Betrachtung der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des TAA-funktionalisierten, fluoreszenten Azaborinins **52** folgt in Abschnitt 3.2.4.

## 3.1.5 Bisazaborininbenzol

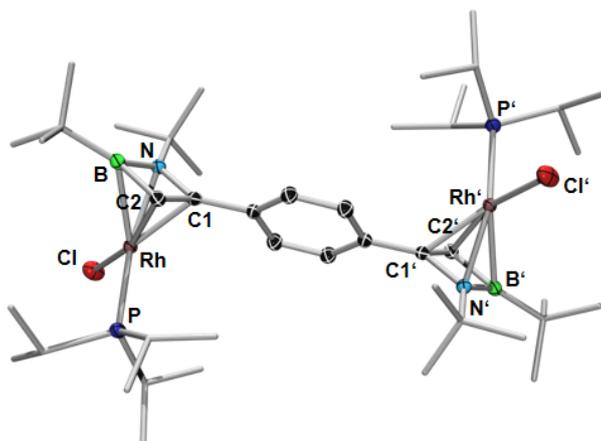
Um die Bandbreite synthetisierbarer Verbindungen weiter auszubauen und zu untersuchen, wurden auch Dialkine zur Synthese von Azababorininen verwendet. Die Reaktion von 1,4-Diethynylbenzol mit **2** in Gegenwart von **1** liefert den Dirhodium-bis( $\eta^4$ -1,2-azaboret)-Komplex **55** in einer mäßigen Ausbeute von 24%. Die anschließende Umsetzung mit Acetylen ergab 1,4-Bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol (**56**) in 43%iger Ausbeute (Schema 50).



**Schema 50.** Synthese von 1,4-Bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol (**56**).

**56** stellt einen seltenen Vertreter der Bisazaborinine und den ersten in der Klasse der 1,4-Bisazaborinine dar. Daneben wird in der Literatur lediglich von der Synthese eines Tolanalogon<sup>[219]</sup> und von BN-Phenanthren-analogen Bisazaborinin-Derivaten berichtet.<sup>[220, 221]</sup> Die <sup>11</sup>B NMR-Spektren von **55** und **56** zeigen breite Signale bei  $\delta = 26.3$  bzw.  $46.5$  ppm, jeweils kennzeichnend für die Bildung von Rhodium-Azaboreten und 1,4-Azaborininen.

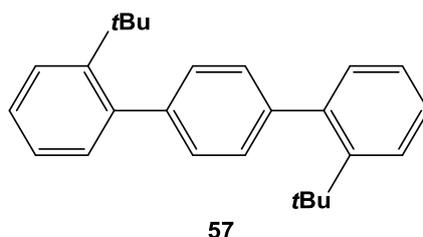
Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **55** zeigt eine symmetrische Struktur mit der Anwesenheit von aromatischen Protonen bei  $\delta = 7.79$  ppm, des Azaboretrings bei  $\delta = 3.22$  ppm, der *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.42$  und  $1.37$  ppm sowie der *Isopropyl*reste ( $\delta = 2.09$  und  $1.09$  ppm). Zudem wird im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum ein Dublett bei  $\delta = 61.1$  ppm mit einer charakteristischen <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub>-Kopplungskonstante von 193 Hz detektiert. Durch langsames Abdampfen einer Lösung von **55** in Pentan bei  $-30$  °C konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 34).



**Abbildung 34.** Molekülstruktur von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)CRhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)]benzol (**55**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **55**: B–N 1.541(2), B–C2 1.533(2), N–C1 1.4685(19), C1–C2 1.422(2), Rh–B 2.2784(18), Rh–N 2.1212(13), Rh–C1 2.0369(12), Rh–C2 2.1495(15); N–B–C2 87.67(12), C1–N–B 87.67(11).

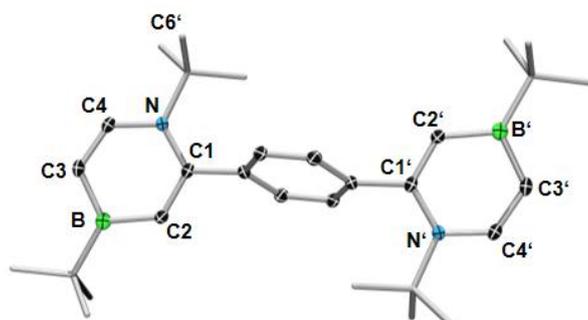
Die Molekülstruktur von **55** zeigt eine  $C_{2h}$ -Symmetrie mit einer B–N-Bindungslänge von 1.541(2) Å, welche vergleichbar mit jener von **41** ist (1.548(4) Å). Die restlichen Bindungslängen und -winkel lassen im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu keine Unterschiede zu **41** und **44** erkennen. Lediglich der Diederwinkel zwischen den Azaboret- und der Phenylebene ist mit 50.7° deutlich spitzer als bei **44** (82.9°).

Für **56** finden sich im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum aromatische Protonen in einem Bereich von  $\delta = 7.84$ –6.61 ppm für die Phenyl- und Azaboriningruppen sowie die vier nicht äquivalenten *tert*-Butylreste bei  $\delta = 1.47$ , 1.44, 1.04 und 0.99 ppm, welche die Anwesenheit von *cis*- und *trans*-Atropisomeren in Lösung belegen. <sup>1</sup>H NMR-Spektren konnten jedoch keine weiteren Informationen über die Umwandlung zwischen den *cis*- und *trans*-Atropisomeren, in einem Bereich von –60 bis +60 °C, liefern. Diese Rotationsbarriere wird ebenfalls bei der Kohlenstoffanalogen Verbindung 1,4-Bis(2-*tert*-butyl-phenyl)benzol (**57**) berechnet, bei der die *tert*-Butylgruppen in *ortho*-Position eine freie Drehbarkeit unterhalb der Konvertierungstemperatur von +38 °C verhindern (Abbildung 35).<sup>[222]</sup>



**Abbildung 35.** 1,4-Bis(2-*tert*-butyl-phenyl)benzol (**57**).

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von **56** wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 36 gezeigt.

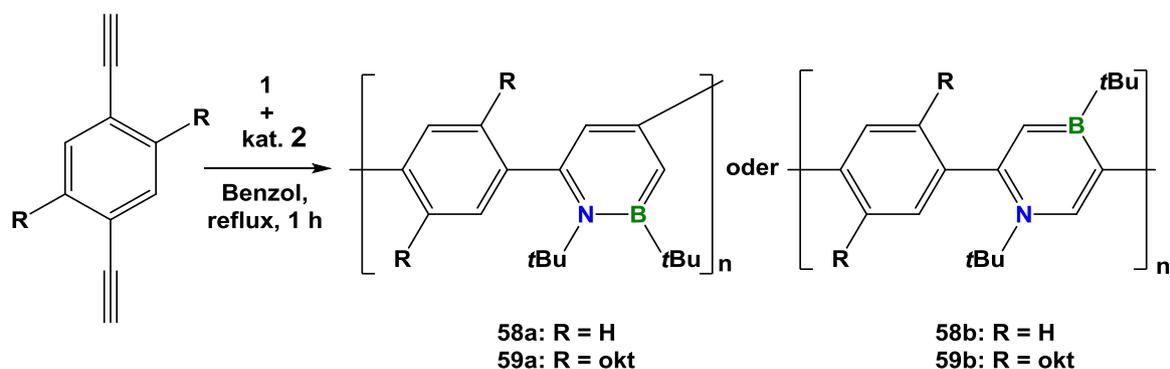


**Abbildung 36.** Molekülstruktur 1,4-Bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol (**56**). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für **56**: B–C3 1.517(2), B–C2 1.511(3), N–C1 1.378(2), N–C4 1.394(2), C1–C2 1.356(2), C3–C4 1.365(2), C4–C5 1.499(2); C2–B–C3 110.52(15), C4–N–C1 118.05(14).

Die  $C_{2h}$ -symmetrische Molekülstruktur von **56** zeigt eine *trans*-anti-Orientierung mit einem Diederwinkel von  $68.0^{\circ}$  zwischen der Phenyl- und den Azaborinin-Ebenen, welcher deutlich kleiner ist als für **57** berechnet ( $93.0^{\circ}$ ),<sup>[222]</sup> sowie für **45** und **52** beobachtet wird (**45**:  $80.7^{\circ}$ ; **52**:  $76.0^{\circ}$ ). Die Geometrien der planaren Azaborininringe sind ebenfalls mit diesen konsistent und zeigen nahezu gleich lange C=C-Bindungen (C1–C2 1.356(2)  $\text{\AA}$ ; C3–C4 1.365(2)  $\text{\AA}$ ).

## 3.1.6 Versuchte Synthese eines Azaborinin-Polymers

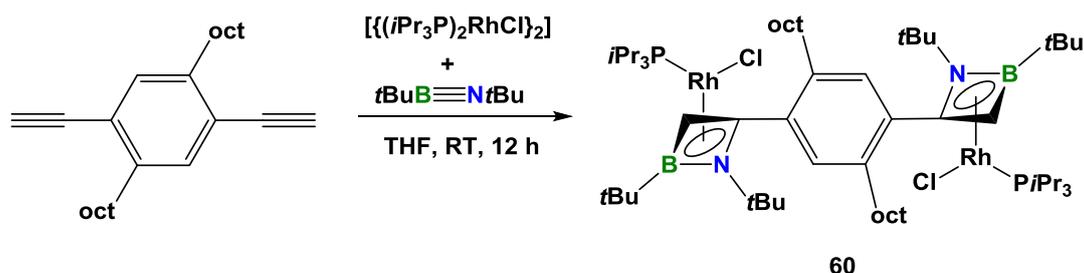
Auf Grundlage der Ergebnisse der Bisazaborininbenzol-Synthese wurde versucht Azaborinin-Polymere herzustellen, dazu wurde zunächst 1,4-Diethinylbenzol, **1** und katalytische Mengen an **2** (ca. 10 mol%) in Benzol gelöst und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen aller löslichen Bestandteile *in vacuo* und waschen mit Pentan, wird ein roter Feststoff erhalten, welcher in allen gängigen Lösemittel wie Hexan, Pentan, THF, Toluol, Benzol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Aceton, Acetonitril, Ethanol, Ethylacetat, Methanol, DMSO und Wasser unlöslich ist. Um die Löslichkeit zu erhöhen,<sup>[223]</sup> wurde die Synthese unter denselben Bedingungen mit 1,4-Diethinyl-2,5-dioctylbenzol durchgeführt. Auch hier wurde ein rotes Pulver erhalten, welches sich als unlöslich in allen oben genannten Lösemitteln erwies (Schema 51).



**Schema 51.** Die versuchte Synthese der Azaborinin-Polymere **58** und **59**.

Bei der Synthese wären prinzipiell zwei unterschiedliche isomere Polymere denkbar. Auf Basis der vorangegangenen Azaborininsynthesen (im speziellen **35**) wäre die Bildung gewinkelter 1,2-Azaborinin-Polymere (**58a** und **59a**) wahrscheinlicher, als die linearer 1,4-Azaborinin-Polymere (**58b** und **59b**). Leider konnte die erhaltene Substanz weder auskristallisiert noch spektroskopisch untersucht werden.

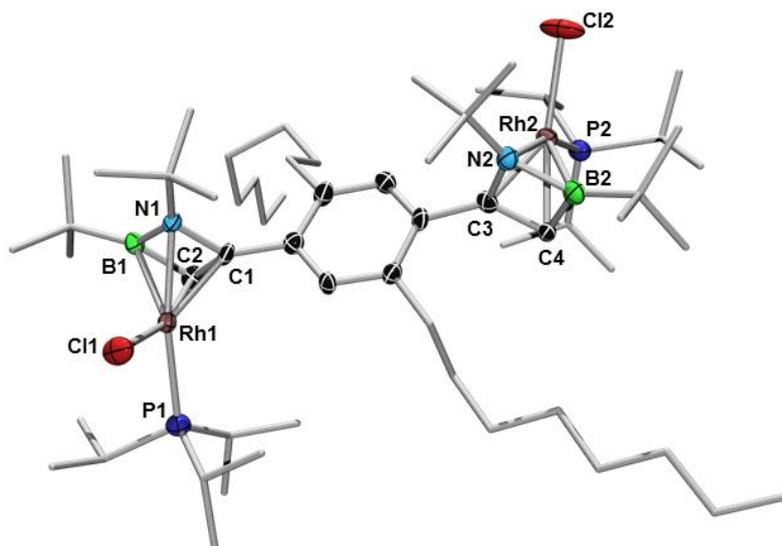
Um zu überprüfen, ob die langen Octylketten eine Azaborin- bzw. Azaboretbildung verhindern, wurde die Reaktion von 1,4-Diethinyl-2,5-dioctylbenzol mit **2** in Gegenwart von **1** in THF durchgeführt und liefert den Dirhodium-bis( $\eta^4$ -1,2.-azaboret)-Komplex **60** in einer moderaten Ausbeute von 41% (Schema 52). Die Einführung der Octylreste führt wie erwartet zu einer erhöhten Löslichkeit von **60** gegenüber **55**, beispielsweise in Pentan, verhindert jedoch nicht die Bisazaboret-Bildung.



**Schema 52.** Synthese von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)CRhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)}]-2,5-dioctylbenzol (**60**).

Das  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei  $\delta = 27.4$  ppm. Im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum werden zwei Dubletts bei  $\delta = 60.7$  und  $60.4$  ppm mit jeweils einer charakteristischen  $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante von 194 Hz detektiert. Die unsymmetrische Struktur wird weiter durch die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren bestätigt. Diese zeigen zwei Singulets für die beiden aromatischen Protonen des Phenylrings bei  $\delta = 8.56$  und  $8.39$  ppm, ebenfalls zwei Resonanzen für die Protonen der Azaboretgruppen bei  $\delta = 3.37$  und  $3.34$  ppm und vier Signale gleicher Intensität für die *tert*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.43$ ,  $1.42$ ,  $1.40$  und  $1.37$  ppm.

Die Zuordnung auf Grundlage der spektroskopischen Daten wird durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse weiter unterstützt (Abbildung 37). Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung von **60** wurden geeignete Einkristalle erhalten. Die B–N-Bindungen (B1–N1 1.541(8) Å; B2–N2 1.535(8) Å), sowie die gesamten Bindungswinkel und -längen liegen im Bereich für Azaboret-Komplexe, wie sie bereits in den Abschnitten 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.5 diskutiert wurden. Lediglich die Diederwinkel zwischen dem Phenyl- und den Azaboretebenen sind mit  $80.1^\circ$  bzw.  $89.7^\circ$  deutlich weiter, als die des nicht alkylierten Derivates **55** (je  $50.7^\circ$ ), was wahrscheinlich sterische Gründe hat.

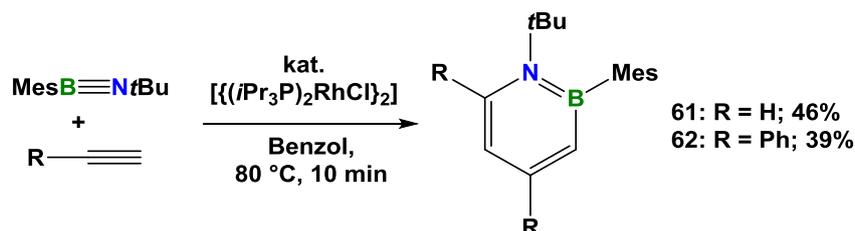


**Abbildung 37.** Molekülstruktur von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)CRhCl(P $\bar{t}$ Pr $_3$ )]-2,5-dioctylbenzol (**60**) Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **37**: B1–N1 1.541(8), B1–C2 1.528(9), B2–N2 1.535(8), B2–C4 1.55(1), N1–C1 1.449(9), N2–C3 1.464(8), C1–C2 1.423(8), C3–C4 1.410(8), Rh1–Cl1 2.351(2), Rh2–Cl2 2.338(2), Rh1–P1 2.287(1), Rh2–P2 2.280(2), Rh1–B1 2.275(7), Rh2–B2 2.284(8), Rh1–N1 2.124(4), Rh2–N2 2.132(6), Rh1–C1 2.041(6), Rh1–C2 2.136(7), Rh2–C3 2.039(6), Rh2–C4 2.129(5); N1–B1–C2 87.2(5), N2–B2–C4 87.2(5), C1–N1–B1 88.1(4), C3–N2–B2 87.9(5).

## 3.2 Azaborininsynthesen mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran

### 3.2.1 Rhodium-vermittelte Reaktionen mit Acetylen und Phenylacetylen

Durch Erhitzen einer Benzol/Heptan-Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) mit 21 mol% bzw. 16 mol% des Rhodiumkatalysators [ $\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2$ ] (**2**) entweder unter einer Atmosphäre von Acetylen oder mit 2,8 Moläquivalenten Phenylacetylen, werden die Azaborinine **61** respektive **62** erhalten (Schema 53). Nach säulenchromatographischer Reinigung werden 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,2-azaborinin (**61**) und 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-4,6-diphenyl-1,2-azaborinin (**62**) mit moderaten Ausbeuten von 46% bzw. 39% isoliert (bezogen auf die eingesetzte Menge an **23**).

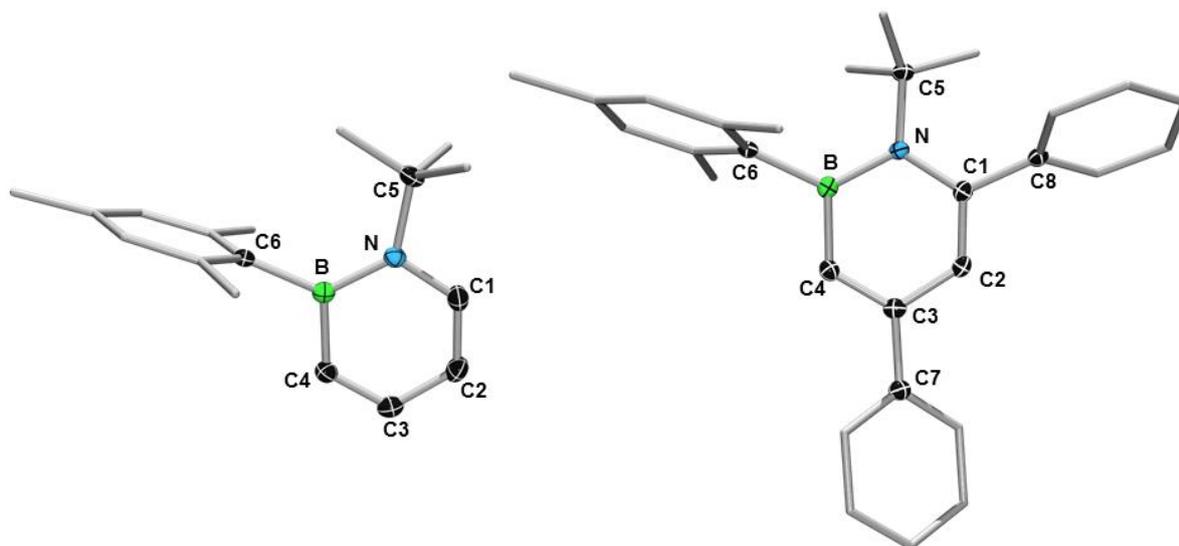


**Schema 53.** Die Rhodium-vermittelten Synthesen von **61** und **62**.

Die  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren von **61** ( $\delta = 37.1$  ppm) und **62** ( $\delta = 41.3$  ppm) zeigen Resonanzen im Bereich für 1,2-Azaborinine ( $\delta = 41.9 - 27.5$  ppm),<sup>[193]</sup> sind aber gegenüber den 1,4-Azaborininen, unter Verwendung von Di-*tert*-butyliminoboran (**1**), aus Kapitel 3.1 ( $\delta = 47.5 - 46.4$  ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben. Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren zeigen aromatische Protonen (**61**:  $\delta = 7.48, 7.27, 6.78, 6.24$  ppm; **62**:  $\delta = 7.02, 6.58$  ppm) und legen in Kombination mit zweidimensionalen NMR-Korrelationspektren die Bildung der 1,2-Azaborinine **61** und **62** nahe. Die ausschließliche Bildung von 1,2-Isomeren in diesen Reaktionen war überraschend, da vorangegangene Arbeiten, unter Verwendung von Acetylen als Alkin-Einheit, zu 1,4-Isomeren führten. Die Bildung des Azaborinins **62** mit Phenylgruppen an 4- und 6-Positionen

## Azaborinine

steht in Einklang mit der Synthese von 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-Diferrocenyl-1,2-azaborinin (**35**). Diese Konnektivitäten wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestätigt (Abbildung 38). Die Kristalle wurden durch Abdampfen von gesättigten Pentanlösungen von **61** bzw. **62** bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

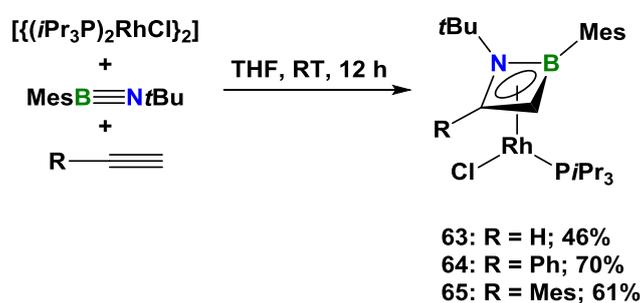


**Abbildung 38.** Molekülstrukturen von 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,2-azaborinin (**61**, links) und 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-4,6-diphenyl-1,2-azaborinin (**62**, rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für **61**: B–N 1.447(2), N–C1 1.384(1), C1–C2 1.359(2), C2–C3 1.415(2), C3–C4 1.360(2), C4–B 1.525(2); N–C1–C2 124.2(1), C1–C2–C3 120.7(1), C2–C3–C4 119.3(1), C4–B–N 115.5(1), B–N–C1 118.8(1), C4–B–C6 116.2(1), C6–B–N 128.3(1), B–N–C5 128.10(9). Für **62**: B–N 1.463(2), N–C1 1.516(2), C1–C2 1.371(2), C2–C3 1.423(2), C3–C4 1.369(2), C4–B 1.395(2); N–C1–C2 122.1(1); C1–C2–C3 123.8(1), C2–C3–C4 117.0(1), C4–B–N 117.0(1), B–N–C1 117.4(1), C6–B–N 127.1(1), B–N–C5 121.2(1).

Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist der relativ spitze B–N–C5-Winkel in **62** ( $121.2(1)^{\circ}$ ), verglichen mit  $128.10(9)^{\circ}$  in **61**. Der Grund hierfür ist die sterisch überlastete Umgebung bei **62**, wodurch das Stickstoffatom aus der Ebene des Azaborinirings gedrängt wird. Dies spiegelt sich auch in einem deutlich größeren C5–N–B–C6 Torsionswinkel von  $23.0(2)^{\circ}$  wider  $0.4(2)^{\circ}$  in **61**. Die BN-Bindungslängen mit  $1.447(2)\text{ \AA}$  (**61**) und  $1.463(2)\text{ \AA}$  (**62**), sowie die CC-Bindungslängen der Azaboriniringe (**61**:  $1.359(2)$ – $1.415(2)\text{ \AA}$ ; **62**:  $1.371(2)$ – $1.423(2)\text{ \AA}$ ) liegen im erwarteten Bereich.

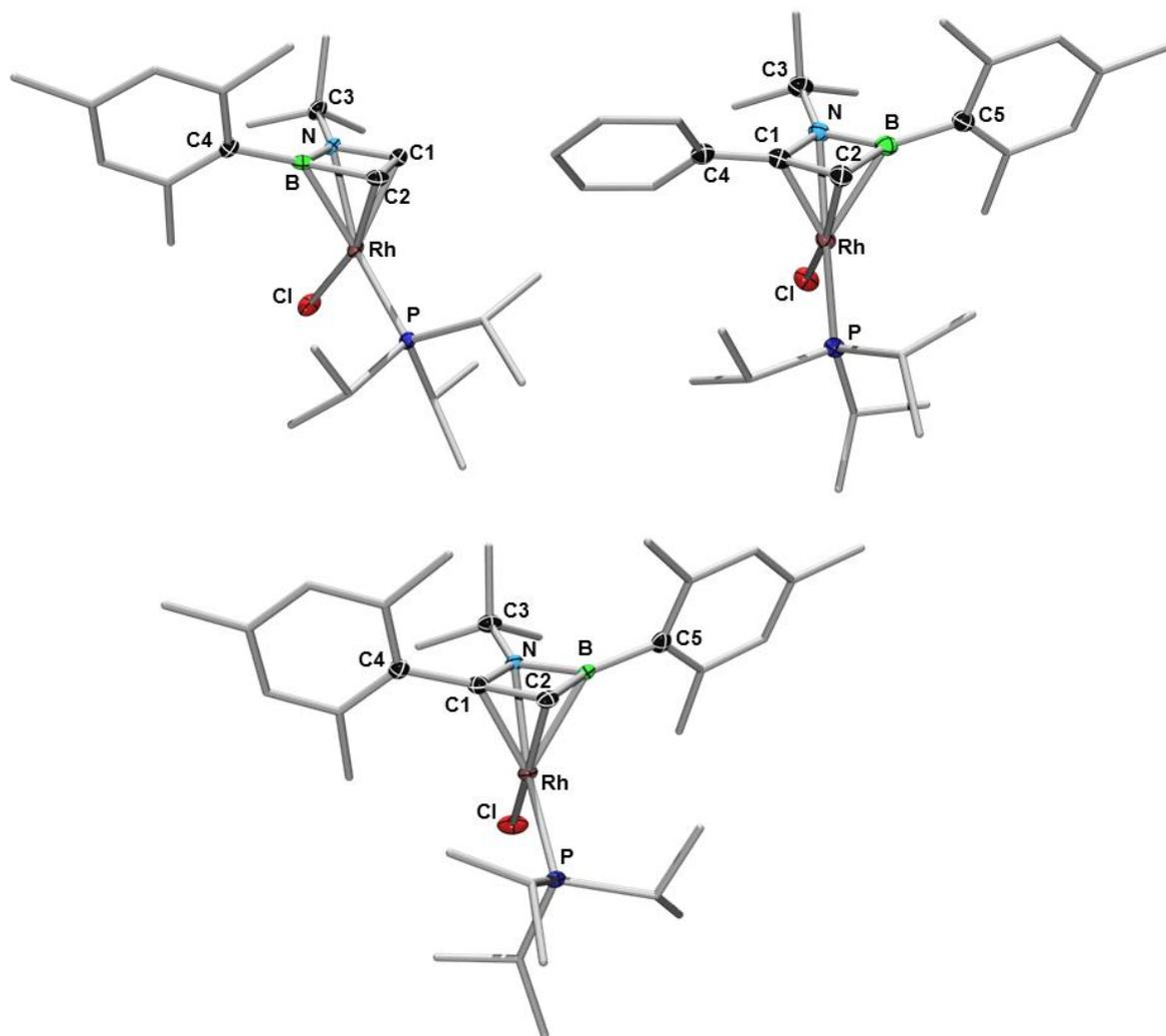
## 3.2.2 Rhodium-Azaborete

Um die zuvor beobachtete Selektivität der 1,2-Azaborininbildung besser zu verstehen, wurde eine Reihe von 1,2-Azaboret-Komplexen hergestellt. Dazu wurde  $[(iPr_3P)_2RhCl]_2$  (**2**) mit etwa drei Äquivalenten des Iminoborans **23** und entweder Acetylen (1 atm.), Phenylacetylen oder Mesitylacetylen (je 1.0 Äquiv.) bei Raumtemperatur in THF umgesetzt. Dabei wurde  $[\eta^4-1,2-\{B(Mes)N(tBu)C(H)C(H)\}RhCl(PiPr_3)]$  (**63**),  $[\eta^4-1,2-\{B(Mes)N(tBu)C(H)C(Ph)\}-RhCl(PiPr_3)]$  (**64**) und  $[\eta^4-1,2-\{B(Mes)N(tBu)C(H)C(Mes)\}RhCl(PiPr_3)]$  (**65**) in moderaten Ausbeuten als orangefarbene, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver erhalten (Schema 54).



**Schema 54.** Die Darstellung der Azaboret-Komplexe **63**, **64** und **65**.

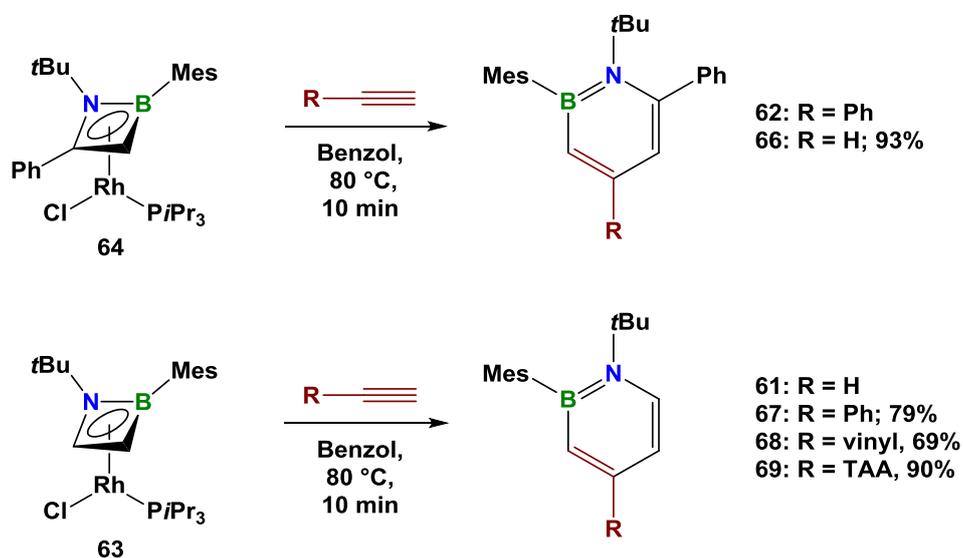
Alle Verbindungen zeigen typische Resonanzen in den  $^{11}B$  NMR-Spektren bei  $\delta = 29.5$  ppm (**63**), 21.9 ppm (**64**) sowie 19.7 ppm (**65**) und in den  $^{31}P$  NMR-Spektren das zu erwartende Dublett mit einer charakteristischen  $^1J_{RhP}$ -Kopplungskonstante (**63**: 57.6 ppm,  $^1J_{RhP} = 192$  Hz; **64**: 59.8 ppm,  $^1J_{RhP} = 196$  Hz; **65**: 55.8 ppm,  $^1J_{RhP} = 196$  Hz). In den  $^1H$  NMR-Spektren werden zudem die Protonen des Azaboretrings bei  $\delta = 3.53$  und 3.24 ppm (**63**), 3.42 ppm (**64**) und 3.23 ppm (**65**), sowie die Protonen der Mesitylgruppen in *meta*-Position in einem Bereich von  $\delta = 6.88$ -6.67 ppm, detektiert. Die kristallographisch bestimmten Molekülstrukturen von **63**, **64** und **65** sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Strukturen ähneln den zuvor beschriebenen Azaboret-Komplexen **41**, **44** und **50**. Es lassen sich nur geringe Unterschiede in der Ausrichtung des Azaboretrings von **44** und **64** zum Rhodiumatom beobachten: Der Austausch der *tert*-Butyl- gegen eine Mesitylgruppe in **65** führt zu einer geringfügigen Bindungsverkürzung der Rh–B-Bindungen auf 2.247(2) Å (**44**: 2.2837(15) Å). Dies geht ebenfalls mit einer geringen Rh–N-Bindungsverkürzung bei **65** auf 2.116(2) Å gegenüber **44** (2.1290(11) Å) einher. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Azaboretringe zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede.



**Abbildung 39.** Molekülstrukturen von **63** (oben links), **64** (oben rechts) und **65** (unten). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **63**: B–N 1.529(3), N–C1 1.439(4), C1–C2 1.424(3), B–C2 1.548(5), N–C3 1.482(3), B–C4 1.554(4), Rh–P 2.2816(8); N–C1–C2 95.8(2), C1–C2–B 88.2(2), C2–B–N 87.4(2), N–B–C1 88.4(2), C1–N–C3 126.0(2), C3–N–B 140.5(2), N–B–C4 132.6(3), C4–B–C2 137.8(3). Für **64**: B–N 1.524(3), N–C1 1.450(3), C1–C2 1.433(3), C2–B 1.539(3), C1–C5 1.472(3), N–C3 1.492(3), B–C5 1.569(3), Rh–P 2.2949(5); N–C1–C2 95.5(2), C1–C2–B 88.5(2), C2–B–N 88.0(2), N–B–C1 88.0(2), C1–N–C3 132.1(2), C3–N–B 134.5(2), N–B–C4 132.0(2), C4–B–C2 138.5(2). Für **65**: B–N 1.518(4), N–C1 1.473(3), C1–C2 1.450(4), B–C2 1.519(4), N–C3 1.483(3), B–C6 1.515(4), Rh–P 2.3099(8); N–C1–C2 93.1(2), C1–C2–B 89.4(2), C2–B–N 88,6(2), N–B–C1 88.4(2), C1–N–C3 132.1(2), C3–N–B 134.8(2), N–B–C1 88.6(2).

## 3.2.3 Stereoselektive Synthesen

Das Erhitzen einer Benzollösung von **64**, entweder mit Phenylacetylen oder unter einer Acetylen-Atmosphäre auf 80 °C für 10 Minuten, führt zur Insertion des Alkins in die BC-Bindung des Azaborets. In Übereinstimmung mit der zuvor beobachteten Regioselektivität werden die 1,2-Azaborinine **64** (für die Diskussion dieser Verbindung siehe Abschnitt 3.2.1) und **66** erhalten. In analoger Weise führt die Umsetzung mit Acetylen oder den terminalen Alkinen Phenylacetylen, Vinylacetylen und 4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin mit **63** zur Bildung der 1,2-Azaborinine **61** (für die Diskussion dieser Verbindung siehe Abschnitt 3.2.1), **67**, **68** und **69** (Schema 55).



**Schema 55.** Die regioselektiven Synthesen von in 4- und/oder 6-Position funktionalisierten 1,2-Azaborininen.

Die beschriebene Synthese bietet einen eleganten und regioselektiven Zugang zu in 4- und/oder 6-funktionalisierten 1,2-Azaborininen, mit hoher Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Wie bereits im Falle des 1,4-Azaborinins **54** erwähnt, sind vinyl-funktionalisierte Azaborinine nicht unbekannt.<sup>[214]</sup> Die Synthese in 4-Position vinylierter 1,2-Azaborinine war bis *dato* jedoch nicht möglich, weshalb **68** ein interessantes Edukt für eine folgende Olefin-Metathese oder als ein Monomer bei der Olefinpolymerisation ist und Anwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften bieten könnte.<sup>[215, 216]</sup> Ähnliches gilt für das Triarylamin-

# Azaborinine

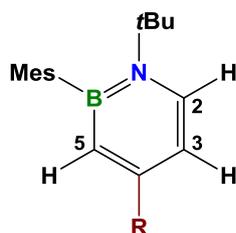
funktionalisierte 1,2-Azaborinin **69**, welches eine ausgeprägte Fluoreszenz in Lösung zeigt (vgl. Abschnitt 3.2.4).

Die  $^{11}\text{B}$  NMR-Signale von **66-69** fallen in einen sehr engen chemischen Verschiebungsbereich (**66**:  $\delta = 41.0$  ppm; **67**:  $\delta = 37.5$  ppm; **68**:  $\delta = 37.5$  ppm; **69**:  $\delta = 38.1$  ppm) und sind konsistent mit denen der zuvor beschriebenen 1,2-Azaborinine. Dabei sind die Signale der in 6-Position substituierten Verbindungen **62** und **66** etwas zu tiefem Feld verschoben.

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **66** zeigen neben den aromatischen Protonen der Mesityl- und Phenylringe drei Resonanzen mit je charakteristischen Kopplungskonstanten der Azaborinprotonen. Diese spalten jeweils als doppelte Dubletts bei  $\delta = 7.37$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz) für das Wasserstoffatom in *para*-Position, bei  $\delta = 6.75$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz) für das Proton in 4-Position und bei  $\delta = 6.13$  ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz) für jenes in 2-Position auf.

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der in 4-Position funktionalisierten Azaborinine **67**, **68** und **69** zeigen wie erwartet ein anderes Kopplungsmuster für die aromatischen Protonen des Azaborinrings, bei dem das Proton in 5-Position, sowie das *ortho*-ständige als Dublett und das Wasserstoffatom in 3-Position als doppeltes Dublett aufspalten (Tabelle 7).

**Tabelle 7.** Die charakteristischen Resonanzen der Azaborinin-Protonen von **67**, **68** und **69** inklusive der zugehörigen Kopplungskonstanten.



R =	$\delta = \text{C}^2\text{H}$ (d)	$\delta = \text{C}^3\text{H}$ (dd)	$\delta = \text{C}^5\text{H}$ (d)
<b>Ph</b> <b>(67)</b>	7.37 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz)	6.64 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz)	7.00 ppm ( $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz)
<b>vinyl</b> <b>(68)</b>	7.26 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz)	6.45 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz)	6.65 ppm ( $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz)
<b>TAA</b> <b>(69)</b>	7.37 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz)	6.88 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz)	7.00 ppm ( $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz)

Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **68** zeigen zusätzlich die Signale der Vinylfunktion: Das Proton des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms spaltet in ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 6.61$  ppm, mit einer größeren  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 17.6 Hz und eine kleinere  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 10.8 Hz, auf. Dementsprechend zeigt das *trans*-ständige  $\beta$ -Kohlenstoffatom-gebundene Proton ein Dublett bei 5.71 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 17.6$  ppm) und das *cis*-ständige Proton ein Dublett bei 5.13 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  ppm).

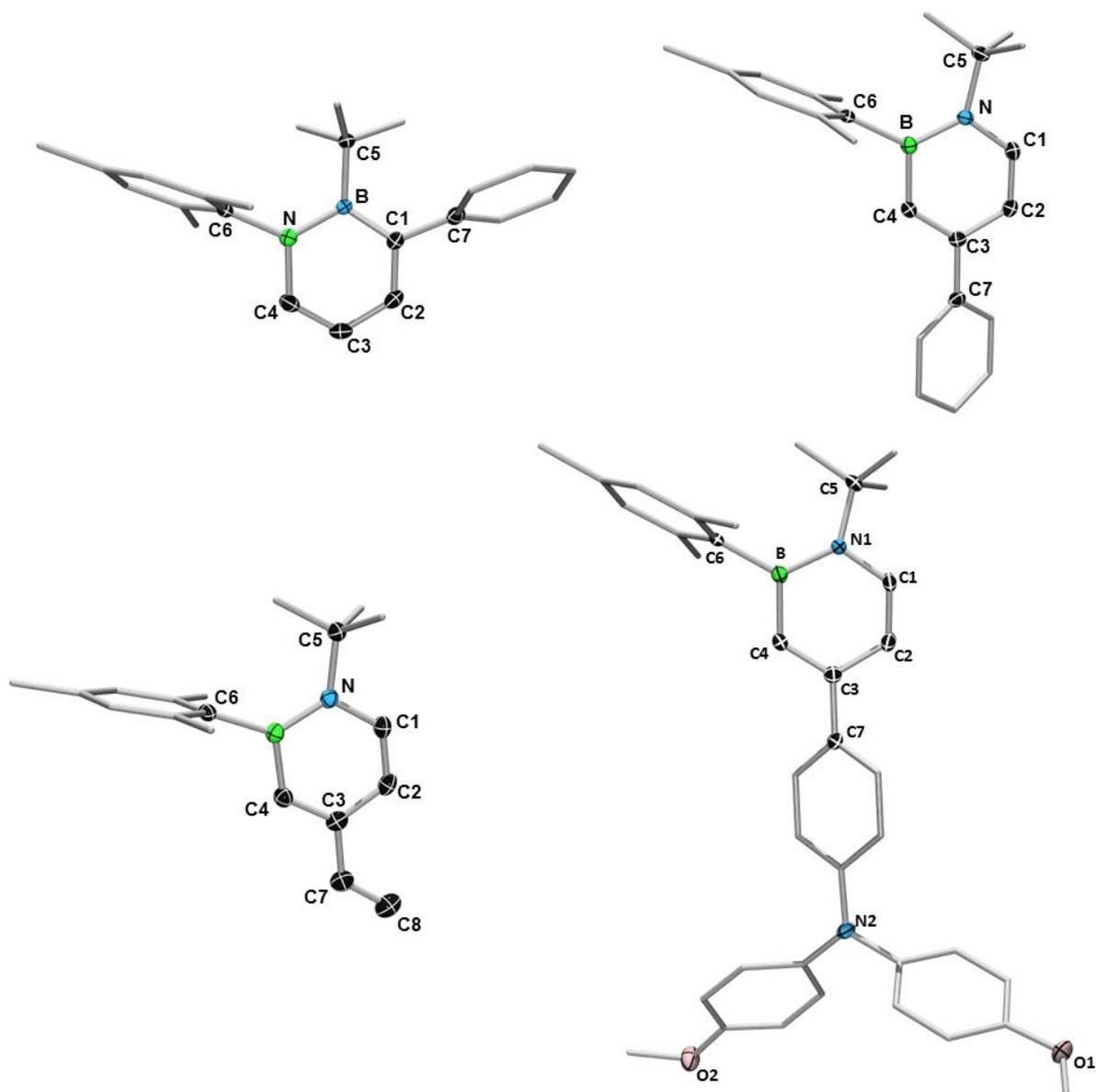
Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **69** zeigen neben den aromatischen Signalen der Triarylamingruppe in einem Bereich von  $\delta = 7.59$  -6.72 ppm ein weiteres Singulett bei  $\delta = 3.30$  ppm, welches den sechs Protonen der beiden Methoxygruppen zugeordnet werden kann.

Durch Abdampfen einer Lösung von **69** in einer Mischung aus Petrolether und Dichlormethan (1:1) bei Raumtemperatur sowie durch Abdampfen von gesättigten Pentanlösungen von **66**, **67** bzw. **68** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 40 gezeigt.

Wie Falle von **61** und **62** bereits beschrieben nähert sich der N-B-C5-Winkel einer  $\text{sp}^2$ -idealen trigonal-planaren (Tabelle 8) Anordnung, wenn die Azaborinine an 6-Position (benachbart zum Stickstoffatom) funktionalisiert sind (**66**:  $121.2(1)^\circ$ ), während, wenn diese Position nicht funktionalisiert ist, die *tert*-Butylgruppe deutlich dem sterischen Anspruch der Mesitylgruppe ausweicht (**67**:  $128.5(1)^\circ$ ; **68**:  $128.4(1)^\circ$ ; **69**:  $128.9(1)^\circ$ ). Die Phenylreste, welche an das Azaboriningerüst binden, sind im Allgemeinen gegenüber dem heterocyclischen Ring verdreht (**66**:  $63.7^\circ$ ; **67**:  $35.9^\circ$ ; **69**:  $40.0^\circ$ ). Im Gegensatz dazu ist die Vinylgruppe von **68** nahezu koplanar mit dem Azaborininring (C=C-C=C-Torsion:  $8.8(2)^\circ$ ). Der große sterische Anspruch der Mesitylgruppe wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass sie in allen Strukturen nahezu senkrecht zum Azaborininring steht.

**Tabelle 8.** Die Winkelsummen um das trigonal-planare Boratom der Verbindungen **61** - **69**

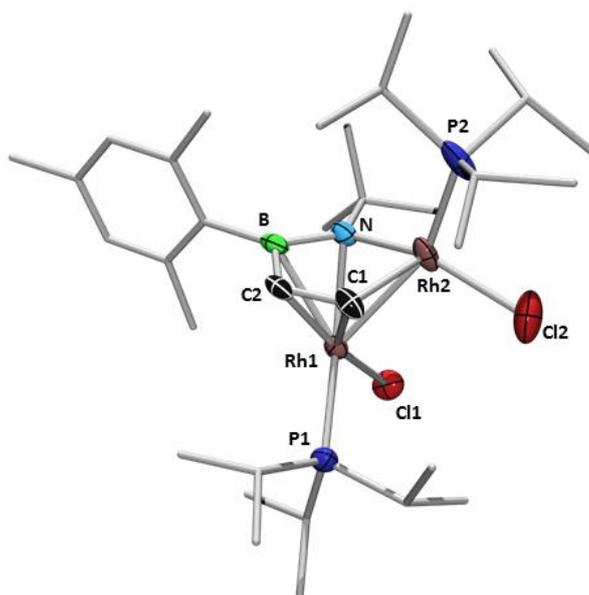
<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>	<b>69</b>
$360.0(2)^\circ$	$359.7(2)^\circ$	$357.8(5)^\circ$	$358.5(3)^\circ$	$357.3(4)^\circ$	$359.9(2)^\circ$	$360.0(2)^\circ$	$360.0(2)^\circ$	$359.8(2)^\circ$



**Abbildung 40.** Molekülstrukturen von **66** (oben links), **67** (oben rechts), **68** (unten links) und **69** (unten rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und einige Ellipsoide wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **66**: B–N 1.462(2), N–C1 1.400(2), C1–C2 1.368(2), C2–C3 1.409(3), C3–C4 1.355(2), C4–B 1.513(2); N–C1–C2 121.8(1), C1–C2–C3 122.7(1), C2–C3–C4 119.2(1), C4–B–N 117.1(1), B–N–C1 117.4(1), C4–B–C6 115.7(1), C6–B–N 127.1(1), B–N–C5 121.6(1). Für **67**: B–N 1.448(2), N–C1 1.380(2), C1–C2 1.356(2), C2–C3 1.425(2), C3–C4 1.368(2), C4–B 1.518(2); N–C1–C2 124.9(1), C1–C2–C3 121.4(1), C2–C3–C4 117.3(1), C4–B–N 115.7(1), B–N–C1 116.7(1), C6–B–N 127.6(1), B–N–C5 128.5(1). Für **68**: B–N 1.447(2), N–C1 1.383(2), C1–C2 1.354(2), C2–C3 1.424(2), C3–C4 1.368(2), C4–B 1.527(2), C3–C7 1.475(2), C7–C8 1.313(2); N–C1–C2 125.1(1), C1–C2–C3 121.1(1), C2–C3–C4 117.5(1), C4–B–N 115.2(1), B–N–C1 118.3(1), C6–B–N

129.2(1), B-N-C5 128.4(1), C2-C3-C7 121.7(1), C3-C7-C8 126.8(1). Für **69**: B-N 1.452(2), N-C1 1.377(2), C1-C2 1.351(2), C2-C3 1.427(2), C3-C4 1.368(2), C4-B 1.518(2), C3-C7 1.483(2); N-C1-C2 124.8(1), C1-C2-C3 121.3(1), C2-C3-C4 117.5(1), C4-B-N 115.5(1), B-N-C1 118.2(1), C6-B-N 125.5(1), B-N-C5 128.9(1).

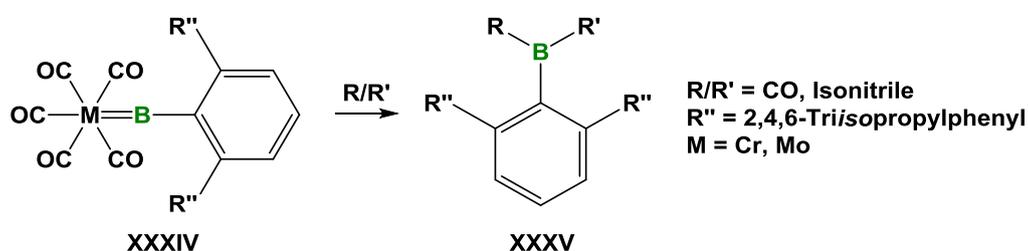
Bei der Synthese von **66** konnte durch langsames Abdampfen aus der zweiten Chromatographie-Fraktion kristallographisch das Dirhodium-Nebenprodukt **70** identifiziert werden (Abbildung 41). Aufgrund der geringen Menge war vollständige Charakterisierung von **70** nicht möglich (analog zu **48**). Die Struktur im Festkörper zeigt ebenfalls ein  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ -Fragment, welches  $\eta^5$ - zu einem planaren fünfgliedrigen  $\text{RhNBC}_2$ -Metallacyclus gebunden ist. Das zweite Rhodiumatom insertiert in die N-C-Bindung des ehemaligen Azaboreterings. Der Austausch der Bor-gebundenen *tert*-Butyl- in **48** gegen die Mesitylgruppe in **70** führt zu einer geringfügigen BN-Bindungsverkürzung auf 1.453(8) Å (**48**: 1.478(3) Å), während die C1-C2- und die B-C2-Bindungslängen mit 1.394(9) Å bzw. 1.545(9) Å im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Unterschiede aufweisen. Der Metallacyclus ist annähernd planar (C1-C2-B-N Torsion: 3.6(8)°) und mit einer Abweichung des Rh2-Atoms von 0.387 Å aus der C<sub>2</sub>BN-Ebene etwas weniger stark verzerrt als in **48** (0.471 Å).



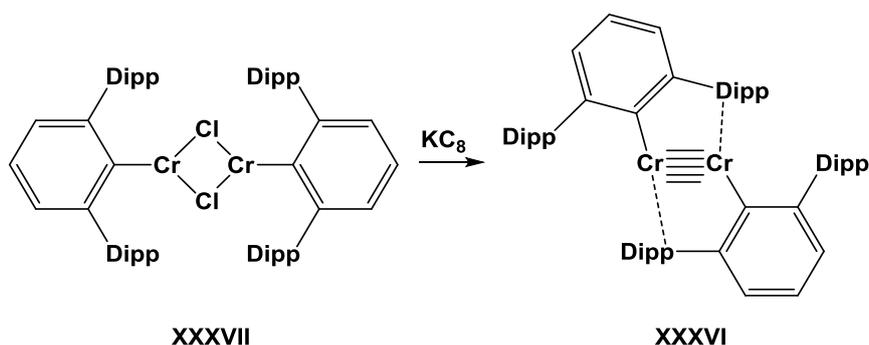
**Abbildung 41.** Molekülstruktur des Dirhodiumkomplexes **70**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind einige Ellipsoide nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): B-N 1.453(8), N-Rh1 2.034(4), Rh1-C1 1.977(5), C1-C2 1.394(9), C2-B 1.545(9), Rh2-Cl2 2.322(2), Rh2-P2 2.307(2), Rh1-Cl1 2.345(2), Rh1-P1 2.39(1); N-Rh1-C1 80.3(2), Rh1-C1-C2 116.9(4), C1-C2-B 115.5(5), C2-B-N 107.5(5), B-N-Rh1 116.9(4), P2-Rh2-Cl2 90.31(5), P1-Rh1-Cl1 93.2(2).

## 3.2.4 Versuchte Synthese eines BN-Terphenyls

Terphenyle weisen eine äußerst vielseitige Reaktivität, beispielsweise als Ligand in der Organometallchemie, auf.<sup>[224-226]</sup> So war es möglich, die terminalen Chrom- und Molybdän-Borylen-Komplexe des Typs  $[(OC)_5M(BTp)]$  (**XXXIV**; Tp = 2,6-Di(2,4,6-triisopropylphenyl)benzol) mit Kohlenmonoxid und/oder Isonitrilen zu den entsprechenden monovalenten Borylendicarbonylen bzw. basenstabilisierten-Alkylborylenen (**XXXV**) umzusetzen (Schema 56).<sup>[227, 228]</sup> Nicht weniger beeindruckend war die Synthese und Charakterisierung einer Dichrom-Verbindung (**XXXVI**) mit einer intrametallischen Fünffachbindung durch Reduktion eines Terphenyl-gebundenen Chromchlorid-Komplexes (**XXXVII**) mit Kaliumgraphit (Schema 57).<sup>[229]</sup>



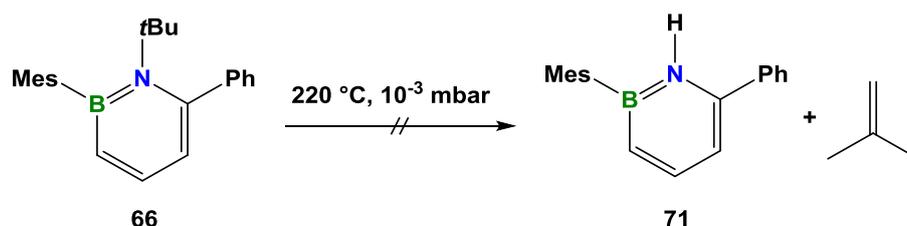
**Schema 56.** Die Synthese von Bis(CO)-, Bis(isonitril)- und gemischter Terphenylboran-Addukte (**XXXV**).



**Schema 57.** Die Synthese der Dichrom-Verbindung **XXXVI**.

Die Azaborinine **66** und **67** sind die ersten Vertreter der Klasse der B=N-*para*-Terphenyle und könnten als Ausgangsmaterialien in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen dienen. Aus diesem Grund wurde versucht, diese 1,2-Azaborinine durch eine Funktionalisierung für Folgereaktionen zugänglich zu machen.

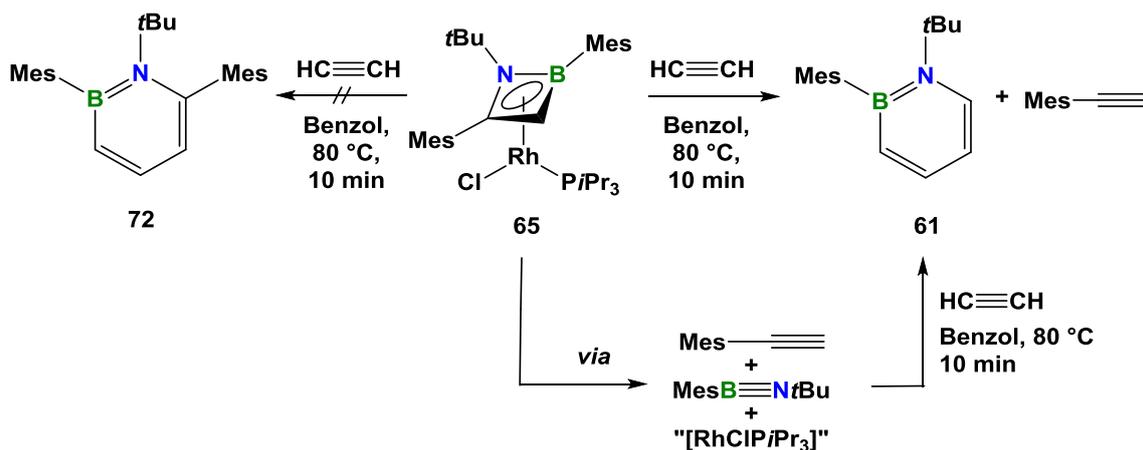
Die Dehydroaminierung von **35** zu 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (**40**, vgl. Abschnitt 3.1.1) hat gezeigt, dass die Abspaltung der Stickstoff-gebundenen *tert*-Butylgruppe bei milden Bedingungen prinzipiell möglich ist. Eine anschließende Lithiierung mittels Butyllithium sollte selektiv an der aciden NH-Funktion möglich sein. Deshalb wurde versucht, eine Abspaltung von Isobuten bei **66** thermisch zu induzieren (Schema 58). Es zeigte sich jedoch, dass unter ähnlichen Bedingungen nicht das gewünschte 1-Hydro-1,2-Azaborinin **71** erhalten wird, sondern lediglich das Edukt **66** isoliert wird. Ein Grund hierfür könnte der geringere sterische Anspruch der Phenyl- gegenüber der Ferrocenylgruppe sein.



**Schema 58.** Die versuchte Dehydroaminierung von **66**.

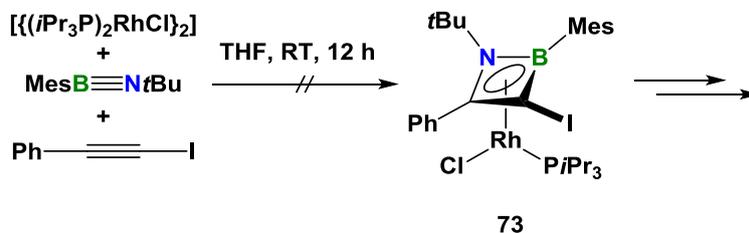
Um den sterischen Anspruch des Restes in 6-Position zu erhöhen, wurde der 1,2-Azabret-Komplex **65** mit Acetylen umgesetzt. Erstaunlicherweise wurde dabei nicht das Azaborinin **72**, sondern ausschließlich 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,2-azaborinin (**61**) erhalten. Daneben wurde auch Mesitylacetylen  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch beobachtet. Dies legt nahe, dass die Azaboretbildung unter den gegebenen Bedingungen reversibel ist (Schema 59).

# Azaborinine



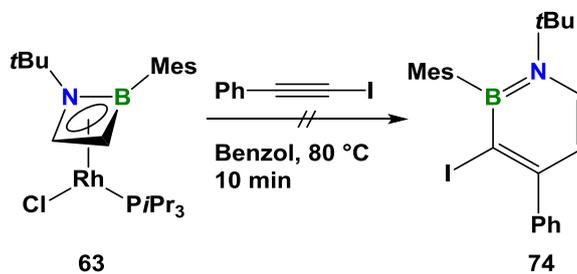
**Schema 59.** Die Umsetzung von **65** mit Acetylen.

Eine weitere Möglichkeit einen geeigneten BN-*meta*-Terphenylliganden zu erhalten, stellt das Einführen eines Halogens während der Cycloadditionsreaktionen der Alkine mit dem Iminoboran **23** dar. Deshalb wurde versucht, den 3-Iod-1,2-Azaboret-Komplex **73** durch Umsetzung von **2**, **23** und Iodphenylacetylen herzustellen (Schema 60). Die  $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$  und  $^1\text{H}$  NMR-Spektren zeigten, neben dem Verschwinden der Eduktsignale, zahlreiche Resonanzen, welche nicht zugeordnet werden konnten.



**Schema 60.** Versuchte Darstellung des Azaboret-Komplexes **73**.

Selbiges gilt für die Umsetzung von **63** mit Iodphenylacetylen, bei der ein unmittelbarer Farbumschlag nach Zugabe des Iodalkins von orange zu schwarz zu beobachten war (Schem 61).

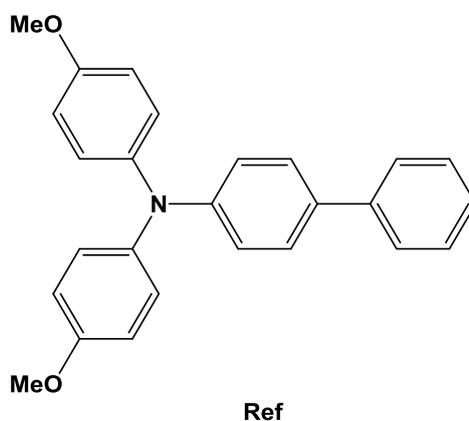


**Schema 61.** Versuchte Darstellung des Azaborinins **74**.

Ein für die Organometallchemie geeignetes 1-Hydro-1,2- oder Iod-1,2-Azaborinin konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden. Eventuell bieten andere Halogenalkyne einen möglichen Zugang.

## 3.2.5 Elektrochemischer und photophysikalischer Vergleich der TAA-funktionalisierten Verbindungen **52** und **69**

Angesichts der redoxaktiven und fluoreszierenden Natur<sup>[230-234]</sup> der Triarylamin-funktionalisierten Verbindungen **52** und **69** wurden diese, vom Arbeitskreis um Prof. Christoph Lambert, sowohl durch Cyclovoltammetrie als auch mittels UV/vis/NIR-Absorption- und Emissionsspektroskopie charakterisiert. Da bei **69** die  $\pi$ -Konjugation des Mesitylrings mit dem Azaborininring energetisch sehr ungünstig ist<sup>[235]</sup> und auch die *tert*-Butylgruppen nur wenig Einfluss auf die Eigenschaften der Moleküle haben sollten, wurde die Biphenyl-haltige Triarylverbindung **Ref** als Referenzverbindung<sup>[236]</sup> verwendet (Abbildung 42).



**Abbildung 42.** Die Referenzverbindung **Ref**.

Die Cyclovoltammogramme (CV) von **52**, **69** und **Ref** (Abbildung 43) zeigen ein erstes Halbstufenpotential bei 256 mV für **52**, bei 224 mV für **69** und 228 mV für **Ref** (Tabelle 9) vs. Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als interner Standard in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.15 \text{ M}$  Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) und liegen im erwarteten Bereich für Dimethoxy-substituierte Triarylamine (TAA).<sup>[230, 232]</sup>

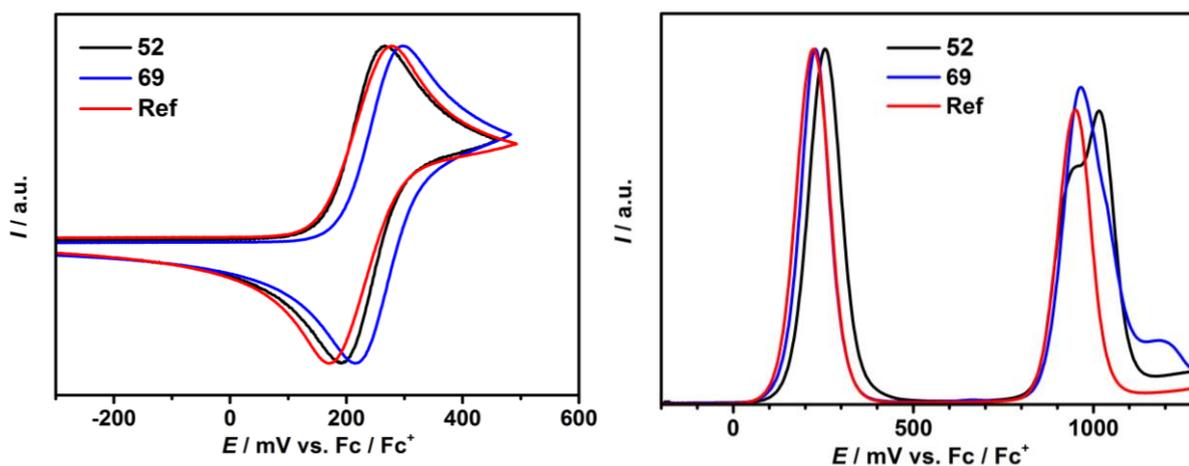
Die erste Oxidation ist auch unter Dünnschicht-Bedingungen chemisch reversibel und kann daher einer Ein-Elektronen-Oxidation der TAA-Einheit zugeordnet werden.<sup>[231, 233, 234]</sup> Während sich die Potentiale der ersten Redoxhalbstufen wenig unterscheiden, ändert sich die Situation, wenn die Moleküle bei höheren Potentialen oxidiert werden. Das Squarewave Voltammogramm (SWV) von **Ref** zeigt eine zweite chemisch irreversible Oxidation der TAA-Einheit bei 964 mV; während jenes von **52** bei höheren Potentialen einen unsymmetrischen Peak mit einer Schulter in einem Bereich von 800 - 1110 mV zeigt (Abbildung 43). Das Squarewave Voltammogramm von **69** zeigt ein ähnliches Oxidationsverhalten und ebenfalls ein unsymmetrisches Signale bei 939 mV, jedoch ist die Schulter deutlich weniger separiert als bei **52**. Mit Hilfe von Voigt Fits können die breiten Signale in **52** und **69** zwei Oxidationen zugeordnet werden, bei 934 mV und 1026 mV für **69** und bei 953 mV und 1027 mV für **52** (Abbildung 44). Der Vergleich mit **Ref** legt nahe, dass bei **52** und **69** zunächst die zweite Oxidation des Stickstoffatoms in der TAA-Einheit und anschließend die erste Oxidation der Azaborinine stattfinden, aber eine entsprechende Korrelation der beiden Potentiale war nicht möglich.

**Tabelle 9.** Redoxpotentiale ( $E_{1/2}$  vs Fc/Fc<sup>+</sup>) von **52**, **69** und **Ref** in Dichlormethan/0.2 M TBAH.

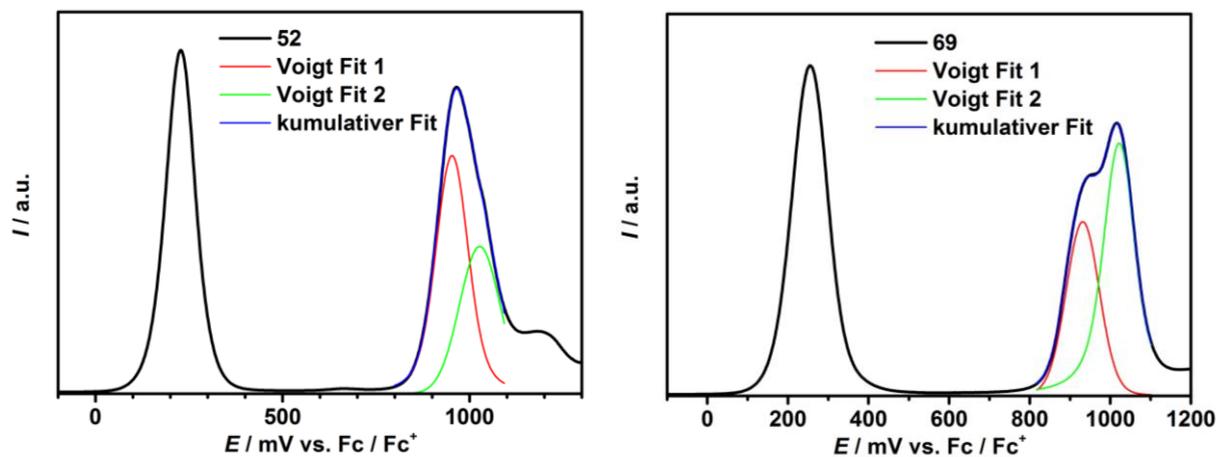
Verbindung	$E_{1/2}(\text{Ox1})^a$	$E_{1/2}(\text{Ox2})^b$	$E_{1/2}(\text{Ox3})^b$
	/ mV	/ mV	/ mV
<b>52</b>	<b>256</b>	953 <sup>c</sup>	1027 <sup>c</sup>
<b>69</b>	<b>224</b>	934 <sup>c</sup>	1026 <sup>c</sup>
<b>Ref</b>	<b>228</b>	964	-

<sup>a</sup>Werte bestimmt durch CV <sup>b</sup>irreversibel

<sup>c</sup>Werte bestimmt durch Voigt Fit der SWV



**Abbildung 43.** Links: Cyclovoltammogramm von **52** (schwarz), **69** (blau) und **Ref** (rot) in Dichlormethan (TBAH) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250 \text{ mV s}^{-1}$ . Rechts: Squarewave Voltammogramm von **52** (schwarz), **69** (blau) und **Ref** (rot) in Dichlormethan bei einer Scanrate von  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Abbildung 44.** Squarewave Voltammogramm (schwarz) von **52** (links) und **69** (rechts) in Dichlormethan bei einer Scanrate von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Simulierte Voigt Fits (rot und grün) und der daraus resultierende kumulative Fit (blau).

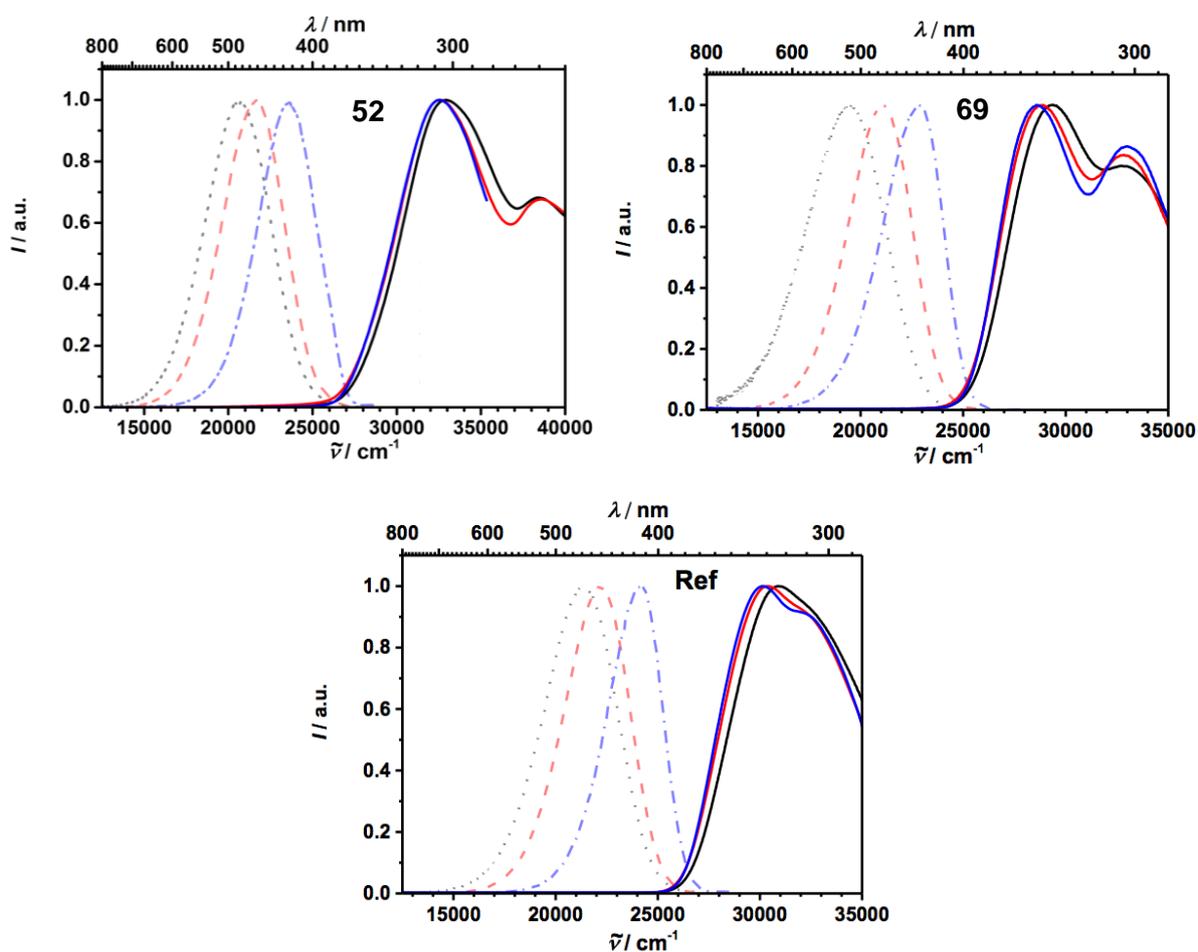
Die stationären Absorptionsspektren<sup>[237]</sup> von **52**, **69** und **Ref** in Acetonitril, Dichlormethan und Toluol sind in Abbildung 45 gezeigt. Die Absorptionsspektren von **52** und **69** zeigen zwei  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbanden, welche typisch für TAA-Verbindungen sind: die erste bei ca. 32.800  $\text{cm}^{-1}$  (**52**) bzw. 29.000  $\text{cm}^{-1}$  (**69**) und eine zweite bei ca. 38600  $\text{cm}^{-1}$  (**52**) bzw. 32.800  $\text{cm}^{-1}$  (**69**) (Tabelle 10). Beim Übergang von Toluol zu Acetonitril werden diese Absorptionsbanden weniger definiert und breiter. Die Absorptionsspektren von **Ref** zeigen ähnliche Eigenschaften, aber hier ist die Differenz zwischen den beiden  $\pi$ - $\pi^*$  Absorptionen weniger ausgeprägt. So sind in Toluol zwei Absorptionsbanden bei ca. 30.100  $\text{cm}^{-1}$  und 32.300  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar, während in den stärker polaren Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril nur noch eine Absorptionsbande mit einer Schulter beobachtet werden kann. Die erste Absorptionsbande kann einem HOMO $\rightarrow$ LUMO Übergang ( $S_1\leftarrow S_0$ ) zugeordnet werden, während die zweite einem HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 Übergang ( $S_2\leftarrow S_0$ ) entspricht.<sup>[230]</sup> Die experimentellen Absorptionseigenschaften stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Grenzorbitalen (Abbildung 46) der Verbindungen. Der Grundzustand der Molekülgeometrien wurde von Dr. William Ewing auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau optimiert und bei der Frequenzanalyse als Minimum gefunden. Beim HOMO $\rightarrow$ LUMO Übergang sind die Positionen der beiden MOs signifikant verschieden: Eine Anregung in **52**, **69** und **Ref** kann zum einen einem Übergang vom TAA-lokalisierten HOMO zu einem Azaborinin lokalisierten LUMO führen, wobei dieser Charge-Transfer-artige Übergang lösemittelabhängig ist. Wird die Polarität des Lösungsmittels ausgehend von Toluol über Dichlormethan hin zu Acetonitril sukzessive erhöht, findet eine hypsochrome Verschiebung dieser Absorptionsbanden statt. Das LUMO+1 ist in allen Verbindungen TAA-lokalisiert, eine Anregung aus dem TAA-lokalisierten HOMO ist folglich nicht, oder nur sehr gering, von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Dies ist in den aufgenommenen Spektren ebenfalls ersichtlich, da die Lage der Absorptionsmaxima dieser HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 Übergänge, kaum eine lösungsmittelabhängige Verschiebung aufweisen. Als weiterer Unterschied wird eine energetische Separierung des HOMO $\rightarrow$ LUMO und HOMO $\rightarrow$ LUMO+1-Übergangs beobachtet. In **69** sind die Absorptionsbanden weiter getrennt als in **Ref**, was für eine Erhöhung der Energiedifferenz zwischen LUMO und LUMO+1 spricht. In **52** sind diese Banden nochmals weiter separiert, was auf eine weitere Erhöhung der Energiedifferenz hinweist.

# Azaborinine

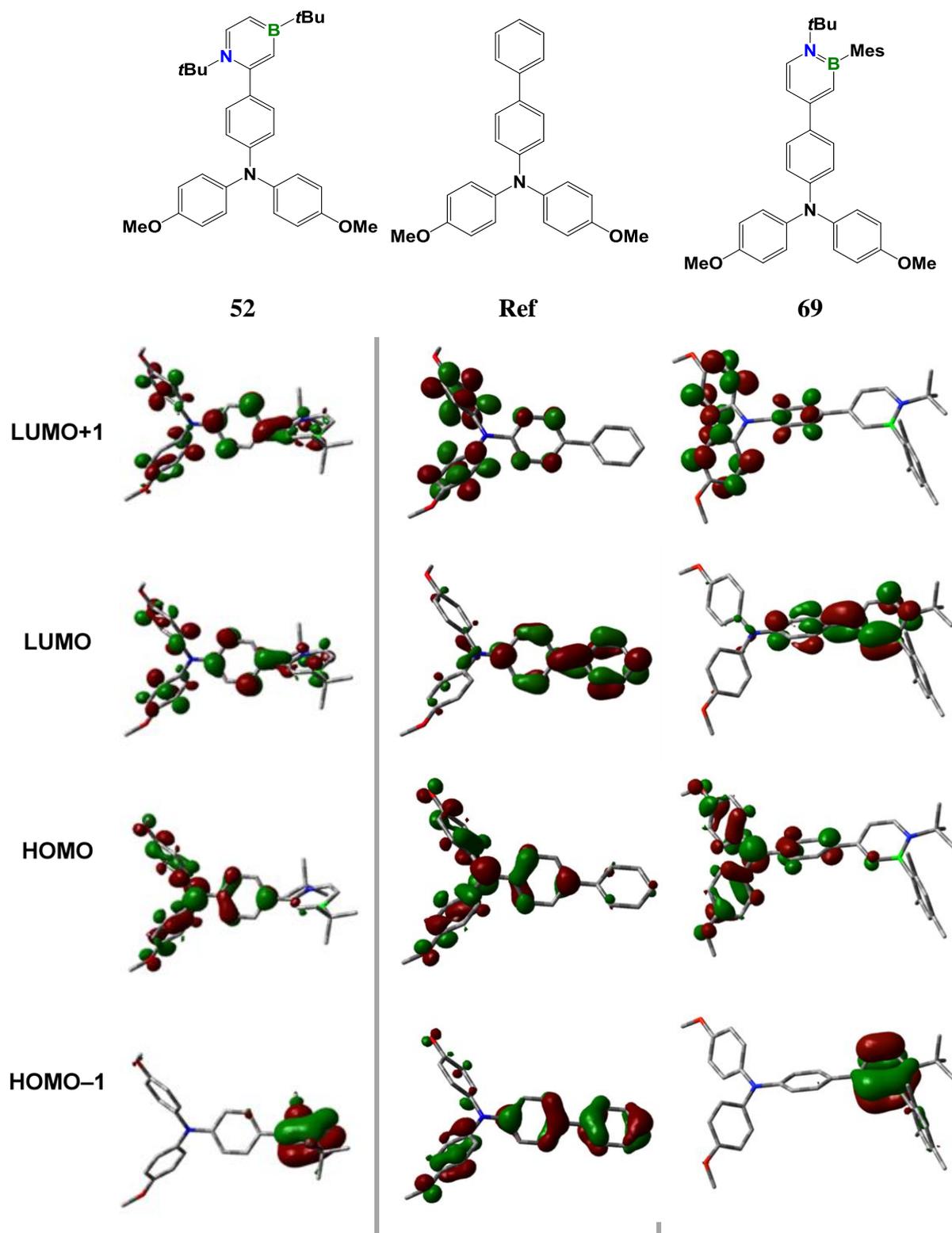
**Tabelle 10.** Daten der stationären Absorptionsspektroskopie und Emissionsspektroskopie von **52**, **69** und **Ref** in Acetonitril, Dichlormethan und Toluol.

	LM	$\tilde{\nu}_{abs}/\text{cm}^{-1}$ (nm)		$\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{fl}/\text{cm}^{-1}$ (nm)	$\phi_{fl}$	$\tau_{fl}/\text{ns}$
<b>52</b>	MeCN	32.900 (304)	38.300 (261) <sup>a</sup>	23.900	20.600 (485)	$0.33 \pm 0.014$	5.62
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32.600 (307)	38.600 (259) <sup>a</sup>	23.000	21.700 (461)	- <sup>c</sup>	- <sup>c</sup>
	Toluol	32.500 (308)	- <sup>b</sup>	23.700	23.600 (424)	$0.10 \pm 0.001$	0.68
<b>69</b>	MeCN	29.400 (340)	32.800 (305) <sup>a</sup>	25.600	19.500 (513)	$0.40 \pm 0.014$	7.3
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28.900 (346)	32.800 (305) <sup>a</sup>	24.500	21.100 (474)	$0.66 \pm 0.048$	6.4
	Toluol	28.600 (350)	32.900 (304) <sup>a</sup>	23.200	22.800 (439)	$0.47 \pm 0.013$	3.2
<b>Ref</b>	MeCN	30.900 (324)	-	24.900	21.400 (467)	$0.41 \pm 0.008$	8.2
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30.400 (329)	-	24.000	22.200 (451)	$0.47 \pm 0.061$	5.1
	Toluol	30.100 (332)	32.300 (310) <sup>a</sup>	23.600	24.100 (415)	$0.30 \pm 0.008$	1.9

<sup>a</sup> weniger intensives Maximum. <sup>b</sup> nicht messbar aufgrund der Lösungsmitteltransparenz. <sup>c</sup> nicht messbar aufgrund von Zersetzung.



**Abbildung 45.** Normierte Absorption- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **52**, **Ref** und **69** in Acetonitril (**schwarz**), Dichlormethan (**rot**) und Toluol (**blau**).



**Abbildung 46.** Darstellung der HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1 Orbitale für **52** (links), **Ref** (Mitte) und **69** (rechts).

## Azaborinine

---

Die Fluoreszenzspektren wurden durch Anregung in das jeweilige Absorptionsmaximum der Verbindung aufgenommen, wobei eine Anregung in ein weniger intensives Maximum ein gleiches Emissionsverhalten aufweist. Die Emissionsmaxima von **52** verschieben sich von 20.600 cm<sup>-1</sup> in Toluol über 21.700 cm<sup>-1</sup> in Dichlormethan auf bis zu 23.600 cm<sup>-1</sup> in Acetonitril. Die Emissionsmaxima von **Ref** verschieben sich in einem ähnlichen Bereich von 21.400 cm<sup>-1</sup> in Toluol auf 24.100 cm<sup>-1</sup> in Acetonitril. Verbindung **69** zeigt eine noch stärkere solvatochrome Abhängigkeit, sodass sich die Emissionsmaxima von 19.500 cm<sup>-1</sup> in Toluol auf 22.800 cm<sup>-1</sup> in Acetonitril verschieben. Die Verbindungen zeigen eine große Stokes-Verschiebung, was auf eine hohe Reorganisationsenergie im angeregten Zustand schließen lässt. Durch die hohe bathochrome Verschiebung der Emission bei der Erhöhung der Lösungsmittelpolarität ist diese Stokes-Verschiebung in polaren Lösungsmitteln nochmals deutlich ausgeprägter und wächst von ca. 7200 cm<sup>-1</sup> in Toluol auf ca. 10500 cm<sup>-1</sup> in Acetonitril. Die Fluoreszenzlebensdauern wurden durch Anregung bei 31.600 cm<sup>-1</sup> gemessen. Die Verbindungen zeigen eine Fluoreszenz-lebensdauer von einigen Nanosekunden mit einem monoexponentiellen Abklingverhalten (Tabelle 9) und korrelieren dabei mit der Polarität des Lösungsmittels: In dem stark polaren Lösungsmittel Acetonitril wird der angeregte Zustand besser stabilisiert, was zu längeren Fluoreszenzlebensdauern führt (**52**: 5.62 ns; **69**: 7.3 ns; **Ref**: 8.2 ns), als im weniger polaren Toluol (**52**: 0.68 ns; **69**: 3.2 ns; **Ref**: 1.9 ns; Abbildungen 47 und 48). Da **52** eine langsame Zersetzung in Dichlormethan zeigt, waren Messungen zur Fluoreszenzlebensdauer sowie zur Fluoreszenzquantenausbeute in diesem Lösungsmittel nicht möglich. Der größte Unterschied im Emissionsverhalten dieser Verbindungen ist die Fluoreszenzquantenausbeute (QY, Tabelle 10). In Acetonitril sind QY von **69** und **Ref** praktisch identisch (**69**: 0.40; **Ref**: 0.41). In Toluol weist das 1,2-Azaborin **69** signifikant höhere QY als das Kohlenstoff-Analogon **Ref** auf (**69**: 0.47; **Ref**: 0.30). Die höchsten Werte wurden in Dichlormethan beobachtet, wobei **69** eine 1,4-fach höhere QY als **Ref** zeigt (**69**: 0.66; **Ref**: 0.47). Überraschenderweise zeigt **52** eine ausgesprochen geringe QY in Acetonitril (0.33), welche in Toluol nochmals weiter abnimmt (0.10).

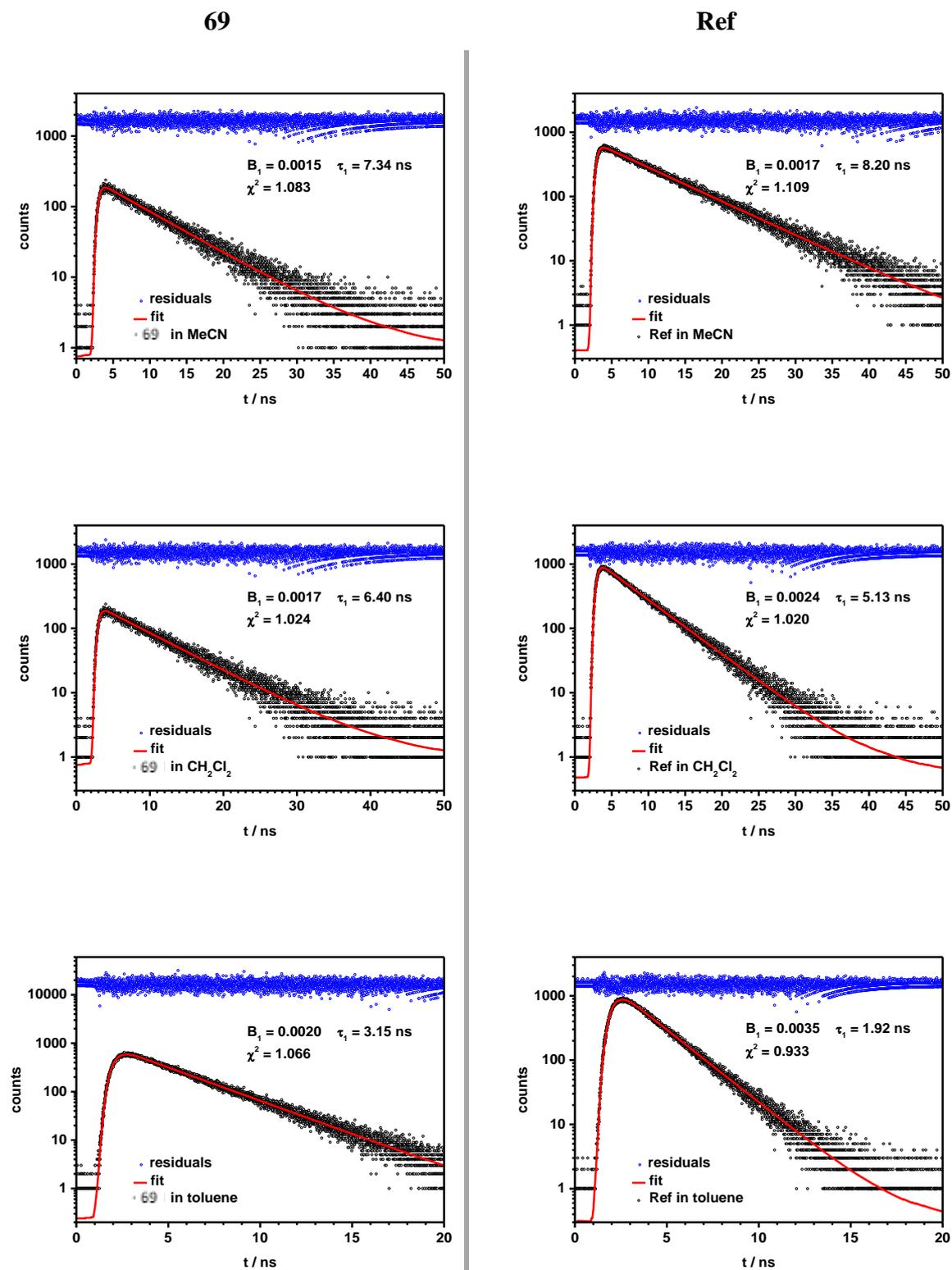


Abbildung 47. Fluoreszenzabklingkurven von **69** und **Ref** in Acetonitril (oben), Dichlormethan (Mitte) und Toluol (unten).

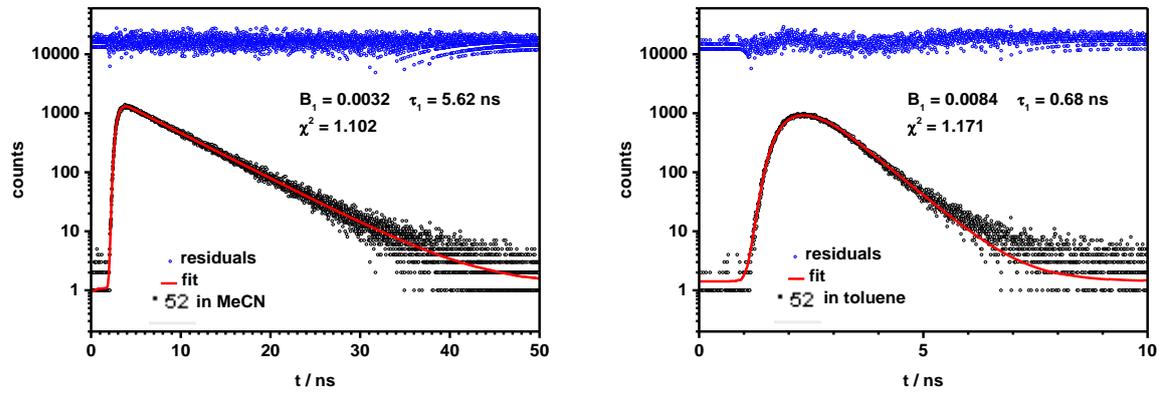
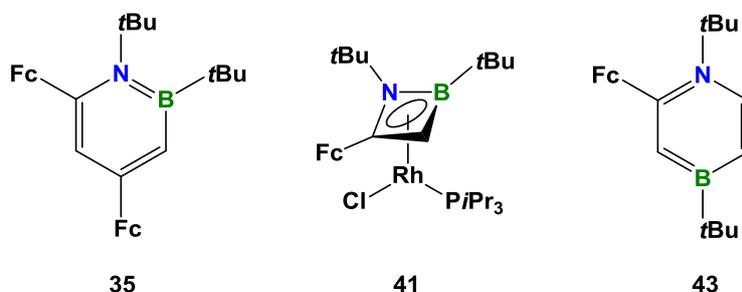


Abbildung 48. Fluoreszenzabklingkurven von 52 in Acetonitril (links) und Toluol (rechts).

### 3.2.6 Elektrochemischer Vergleich der Ferrocenyl-substituierten Verbindungen **35**, **41** und **43**

Ferrocen ist zweifelsohne der repräsentativste Vertreter aus der Klasse der Metallocene und die Synthese und Charakterisierung war ein Meilenstein in der Entwicklung der Organometallchemie.<sup>[56, 58, 177, 238-242]</sup> Die Fähigkeit von Ferrocen, durch Abgabe eines Elektrons ein stabiles Ferroceniumion zu bilden, hat es zudem zu einer der am besten untersuchten Verbindungen der Elektrochemie gemacht.<sup>[243-245]</sup> Da **35** und **43** die ersten Vertreter Ferrocenyl-substituierter Azaborinine sind und **41** der erste Ferrocenyl-funktionalisierte Rhodium-Azaboret-Komplex ist, lagen auch hier cyclovoltammetrische Messungen zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften nahe (Abbildung 49).



**Abbildung 49.** Die Ferrocenyl-funktionalisierten Verbindungen **35**, **41** und **43**.

Die Cyclovoltammogramme von **35**, **41** und **43** (Abbildungen 50 und 51) zeigen ein erstes Halbstufenpotential bei 334 mV für **41** und bei 118 mV für **43** (Tabelle 11) vs. Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) als interner Standard in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.15 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAH). Verbindung **35** zeigt eine doppelte Halbstufe bei ca. 150 mV. Diese doppelte Halbstufe in **35**, sowie die erste Oxidation für **43** sind auch unter Dünnschicht-Bedingungen chemisch reversibel. Sie können einer Ein-Elektronen-Oxidation der Ferrocenyleinheit in **41** bzw. zwei Ein-Elektronen-Oxidationen der jeweiligen Ferrocenyleinheiten in **35** und zugeordnet werden. Verbindung **43** hingegen zeigt einen chemisch irreversiblen ersten Redoxprozess, was auch anhand der unsymmetrischen Rückreduktion im CV ersichtlich ist. Alle Verbindungen zeigen somit elektronenziehende Eigenschaften, auch wenn dieser Effekt nur wenig ausgeprägt ist. Mithilfe der Squarewave Voltammetrie war es möglich, die ersten beiden Redoxprozesse in **35** aufzulösen. Die erste

## Azaborinine

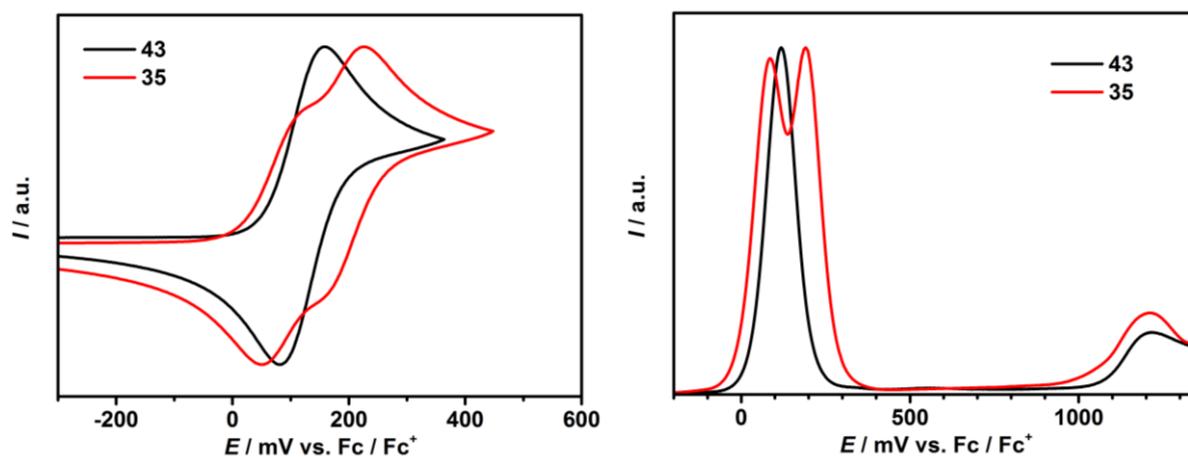
---

Ferrocenyleinheit wird bei 85 mV und die zweite bei 191 mV oxidiert, eine genaue Zuordnung welche Ferrocenyleinheit bei welchem Potential oxidiert wird, ist mit den vorhandenen Daten nicht möglich. Alle Squarewave Voltammogramme zeigen zudem eine weitere chemisch irreversible Oxidation bei höheren Potentials (**35**: 1212 mV; **41**: 1296 mV; **43**: 1212 mV). Diese chemisch stark irreversible Oxidation ist vermutlich durch eine Oxidation der Azaborinineinheit in **35** und **43** bzw. der Azaboret-Einheit in **43**, mit daraus resultierender Degeneration der Verbindung zurückzuführen.

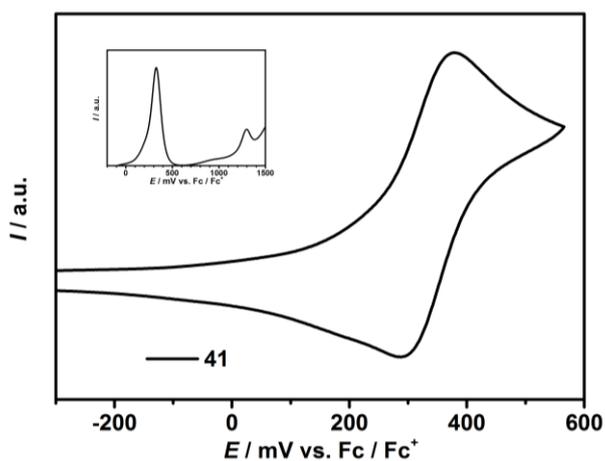
**Tabelle 11.** Redoxpotentiale ( $E_{1/2}$  vs Fc/Fc<sup>+</sup>) von **35**, **43** und **41** in Dichlormethan/0.2 M TBAH.

Verbindung	$E_{1/2}(\text{Ox1})^a$	$E_{1/2}(\text{Ox1b})^b$	$E_{1/2}(\text{Ox2})^{b,c}$
	/ mV	/ mV	/ mV
<b>35</b>	85 <sup>b</sup>	191 <sup>c</sup>	1212
<b>43</b>	118	- <sup>c</sup>	1212
<b>41</b>	334 <sup>c</sup>	-	1296

<sup>a</sup> Wert bestimmt durch CV. <sup>b</sup> Werte bestimmt durch SWV. <sup>c</sup> irreversibel.



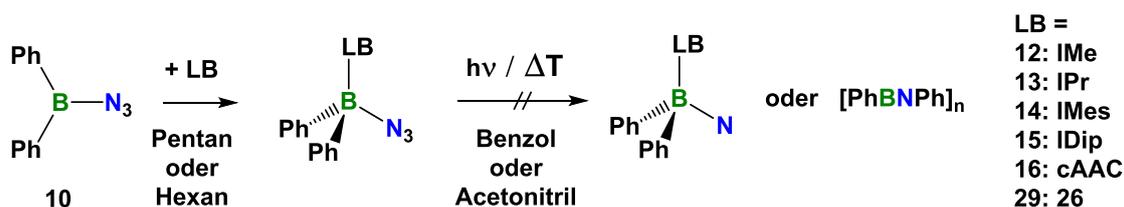
**Abbildung 50.** Links: Cyclovoltammogramme von **35** (rot) und **43** (schwarz) in Dichlormethan (TBAH) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Rechts: Squarewave Voltammogramm von **35** (rot) und **43** (schwarz) in Dichlormethan bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Abbildung 51.** Cyclovoltammogramm von **41** in Dichlormethan (TBAH) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250 \text{ mV s}^{-1}$ . (Innerer Kasten: Squarewave Voltammogramm von **41** in Dichlormethan bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ).

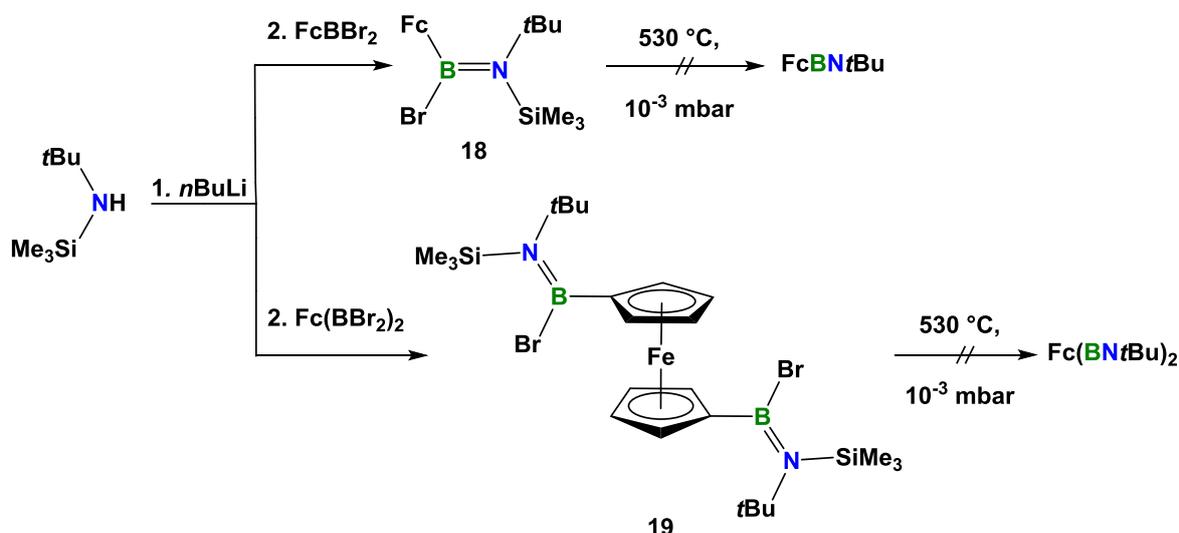
## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden durch die Umsetzungen von Azidodiphenylboran (**10**) mit einer Reihe von Carbenen die korrespondierenden Lewis-Säure-Basen-Addukte synthetisiert und charakterisiert. Diese sollten im Anschluss durch eine thermisch oder photolytisch induzierte Abspaltung elementaren Stickstoffs zu den postulierten Bornitren- oder Diphenyliminoboran-Addukten umgesetzt werden, was jedoch aufgrund der hohen Stabilität der Verbindungen nicht möglich war (Schema 62).



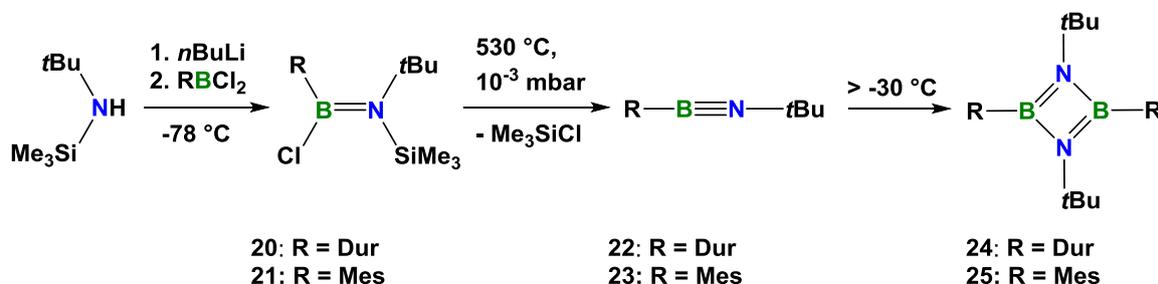
**Schema 62.** Die Synthese der Azidodiphenylboran-Addukte mit Carbenen und die im Anschluss angestrebte N<sub>2</sub>-Eliminierung.

Durch Lithiierung von (*tert*-Butylamino)trimethylsilan und anschließende Salzmetathese mit Dibrom(ferrocenyl)boran bzw. Bis(dibromboryl)ferrocen wurden die entsprechenden Ferrocenyl-substituierten Iminoboran-Vorstufen Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboran (**18**) und Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboranyl}ferrocen (**19**) dargestellt (Schema 63). Die versuchte Bromsilan-Eliminierung im Thermolyseofen bei hohen Temperaturen im Hochvakuum führte jedoch nur zur Zersetzung von **18** und **19**.



**Schema 63.** Die versuchte Darstellung Ferrocenyl-substituierter Iminoborane.

Die analoge Salzmetathese mit Dichlor(duryl)boran bzw. Dichlor(mesityl)boran liefert Duryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)-amino]chlorboran (**20**) und Mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)-amino]chlorboran (**21**). Nach anschließender Chlorsilan-Eliminierung bei 530 °C und  $10^{-3}$  mbar im Thermolyseofen werden die Iminoborane **22** und **23** erhalten (Schema 64).

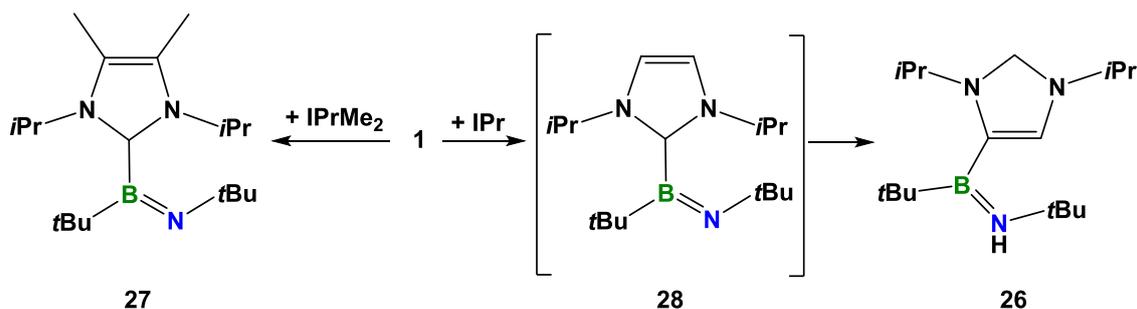


**Schema 64.** Synthese von (*tert*-Butylimino)durylboran (**22**) und -mesitylboran (**23**) sowie deren Dimerisierungsprodukte **24** und **25**.

Während die Umsetzung zum Iminoboran **23** nahezu quantitativ verläuft und das Dimerisierungsproduktes **25** nur in Spuren auftritt, kann **22**  $^{11}\text{B}$  NMR-spektroskopisch nur in geringen Mengen ( $< 5\%$ ) detektiert werden. Als Hauptprodukt wird das Diazadiboretidin **24** erhalten, weshalb die vorliegende Arbeit ausschließlich Reaktionen des literaturbekannten Di-*tert*-butyliminoborans (**1**) und von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) behandelt. Die Umsetzung von **21** zu **23** führt zu einer charakteristischem  $^{11}\text{B}$  NMR-Verschiebung von  $\delta = 40.9$  zu  $2.1$  ppm (berechnet:  $\delta = 1.3$  ppm), Eine  $\text{B}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei  $\nu = 2063$   $\text{cm}^{-1}$  unterstreicht deutlich den Dreifachbindungscharakter **23** (berechnet:  $\nu(\text{B}\equiv\text{N})$   $2069$   $\text{cm}^{-1}$ ; **1**:  $\nu(\text{B}\equiv\text{N}) = 2018$   $\text{cm}^{-1}$ ). **23** kann in Pentan oder Hexan bei  $-70$  °C über mehrere Wochen gelagert werden, dimerisiert aber bei  $80$  °C in weniger als einer Stunde quantitativ zu 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**25**), wie es für sterisch anspruchsvolle Iminoborane zu erwarten war.

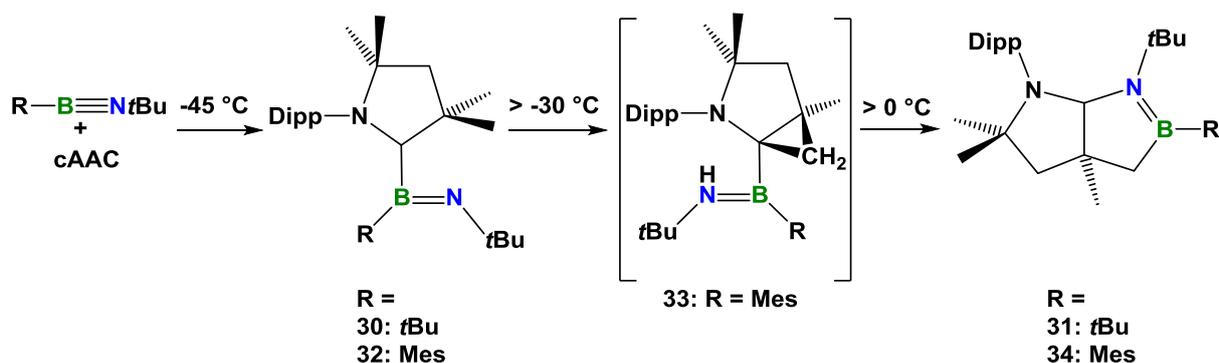
Die ersten Beispiele zuvor unbekannter Addukte von Iminoboranen mit cyclischen Alkyl(amino)carbenen (cAACs) oder N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) wurden bei tiefer Temperatur ( $-45$  °C) synthetisiert und isoliert (Schema 65 und 66). Mit kurzen  $\text{B}=\text{N}$ -Bindungen und planaren Boratomen gleicht die Struktur dieser Addukte derjenigen isoelektronischer Imine. Bei der Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran mit IPr lagerte sich das anfänglich kurz gebildete Lewis-Säure-Base-Addukt **28** schnell zu einem Carben mit einem Aminoboran-Substituenten in 4-Position um (**26**).

## Zusammenfassung



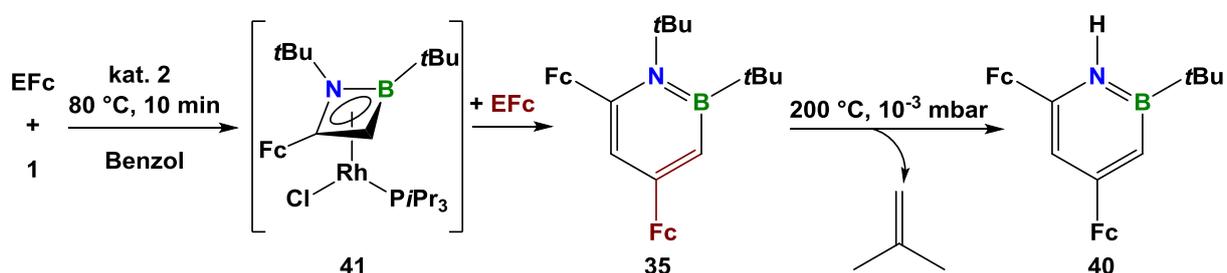
**Schema 65.** Synthese der Addukte **26** und **27**.

Erwärmen des Di-*tert*-butyliminoboran-*cAAC*-Adduktes **30** auf Raumtemperatur ergab unter intramolekularem Ringschluss das bicyclische 1,2-Azaborolidin **34**. Das Erwärmen des (*tert*-Butylimino)mesitylboran-*cAAC*-Adduktes **32** auf 0 °C führte zur Isolierung des Cyclopropan-Intermediats **33** (Schema 66), welches den postulierten Mechanismus einer biradikalisch induzierten Umlagerungskaskade unterstützt.



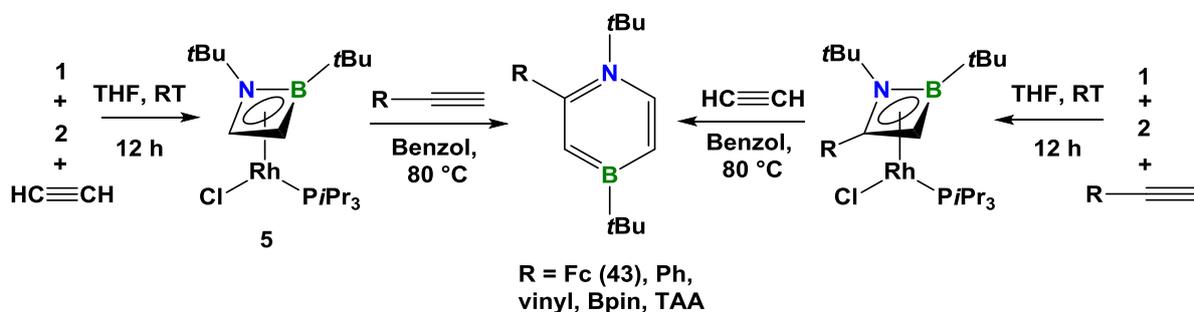
**Schema 66.** Synthese der *cAAC*-Iminoboran-Addukte **30** und **32** sowie der Azaborolidine **31** und **34**.

Ein neuer katalytischer Zugang zu funktionalisierten 1,2-Azaborinen konnte durch [2+2]/[2+4]-Cycloadditionen von Di-*tert*-butyliminoboranen (**1**) und Ethynylferrocen in Gegenwart des Rhodiumkatalysators  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}]_2$  eröffnet werden. Die ersten Beispiele für Ferrocen-funktionalisierte Azaborine konnten so synthetisiert werden (Schema 67). Die Isolierung des BN-Isosters **40** mit einer NH-Gruppe wurde durch Eliminierung von *Isobuten* aus einer N(*t*Bu)-Einheit von **35** unter vergleichsweise milden thermischen Bedingungen erreicht. Außerdem konnte durch Deuterierungsexperimente die Regioselektivität dieser Reaktion über die Bildung eines intermediären Rhodium-1,2-Azaboret-Komplexes und anschließende Alkininsertion in die BC-Bindung erklärt werden.



**Schema 67.** Synthesen von **41**, **35** und **40**.

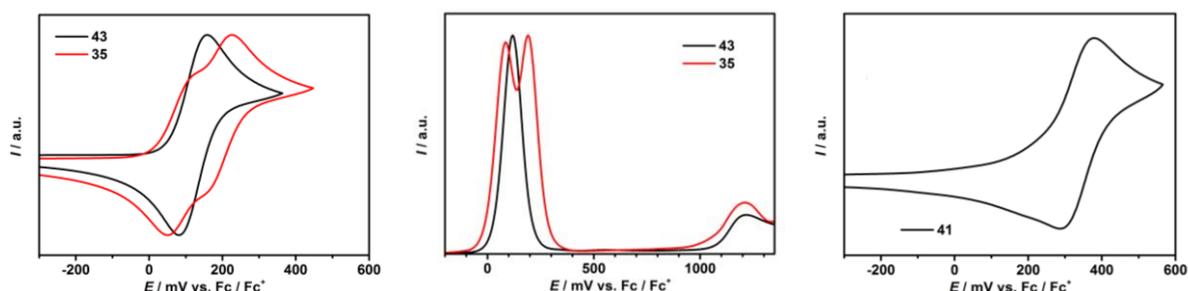
Es konnte eine allgemein gültige Synthesevorschrift für bis *dato* unbekannte, in 2-Position funktionalisierte 1,4-Azaborine aufgestellt werden, da diese unabhängig von der Reaktionssequenz, regioselektiv bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Acetylen, einem Äquivalent eines monosubstituierten Alkins und Di-*tert*-butyliminoboran unter Verwendung des Rhodiumkomplexes **2** erhalten werden. (Schema 68). Die von Prof. Stuart Macgregor angefertigten DFT-Rechnungen zum Mechanismus der 1,4-Azaborininbildung geben einen detaillierten Einblick in die Regioselektivität dieser Reaktion.



**Schema 68.** Allgemeine Darstellung von in 2-Position funktionalisierten 1,4-Azaborinen.

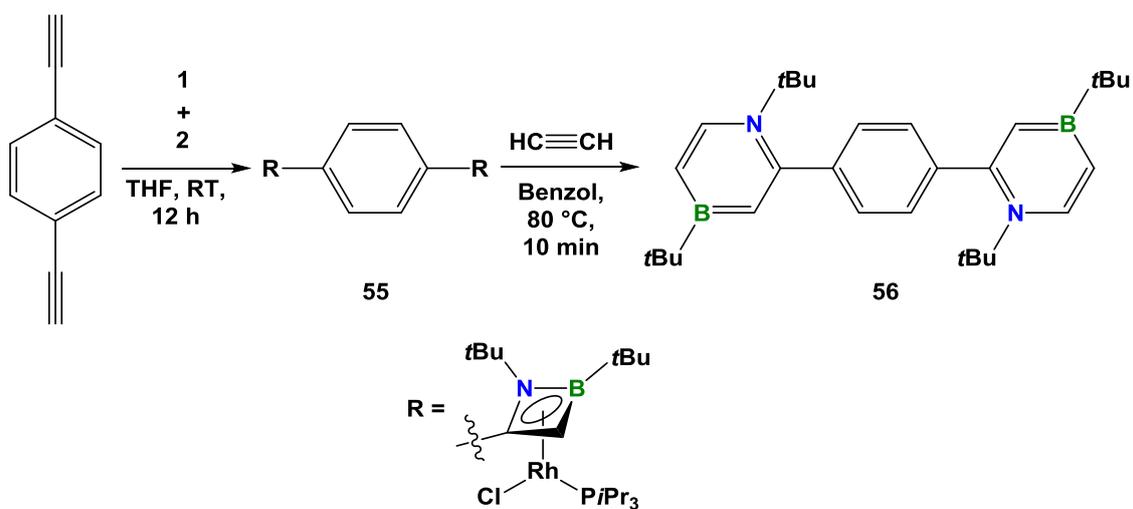
## Zusammenfassung

Durch Cyclovoltammetrie konnte für **35**, **41** und **43** gezeigt werden, dass die Azaborinineinheit geringfügig elektronenziehend wirkt, was durch ein erstes Halbstufenpotential bei 334 mV für **41**, bei 118 mV für **43** vs. Fc/Fc<sup>+</sup> und eine doppelte Halbstufe bei ca. 150 mV für **35** ersichtlich ist (Abbildung 52). Diese doppelte Halbstufe in **35**, sowie die erste Oxidation für **43** sind auch unter Dünnschicht-Bedingungen chemisch reversibel. Sie können einer Ein-Elektronen-Oxidation der Ferrocenyleinheit in **41** bzw. zwei Ein-Elektronen-Oxidationen der jeweiligen Ferrocenyleinheiten in **35** zugeordnet werden. Verbindung **43** hingegen zeigt einen chemisch irreversiblen ersten Redoxprozess.



**Abbildung 52.** Links: Cyclovoltammogramme von **35** (rot) und **43** (schwarz) in Dichlormethan. Mitte: Squarewave Voltammogramm von **35** (rot) und **43** (schwarz) in Dichlormethan. Rechts: Cyclovoltammogramm von **41** in Dichlormethan.

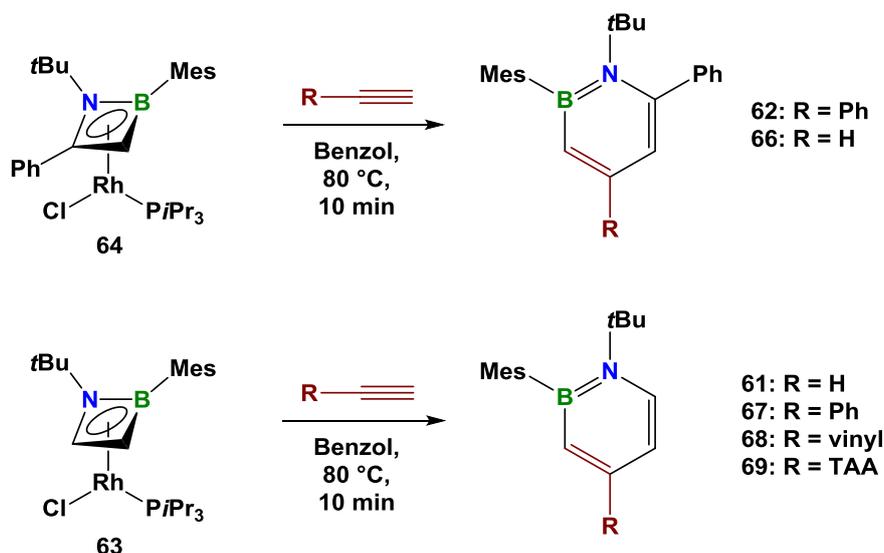
Der erste Vertreter der Klasse der 1,4-Bisazaborinine, einem Isoster von *para*-Terphenyl, konnte durch Reaktion von 1,4-Diethynylbenzol mit **2** in Gegenwart von **1** und anschließender Umsetzung des intermediären Dirhodium-bis( $\eta^4$ -1,2-azaboret)-Komplexes **55** mit Acetylen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (Schema 69).



**Schema 69.** Synthese von 1,4-Bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol (**56**).

Bei der Verwendung des unsymmetrischen (*tert*-Butylimino)mesitylborans (**23**) zur Azaborininsynthese werden ausschließlich 1,2-Azaborinine isoliert. Die beschriebenen Synthesen bieten einen eleganten und regioselektiven Zugang zu in 4- und/oder 6-Position funktionalisierten 1,2-Azaborininen. Es zeigte sich dabei eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie Vinylgruppen, welche sich für eine folgende Polymerisation eignen könnten oder eine redox-aktive und lumineszierende Triarylamingruppe (Schema 70).

Die Ergebnisse stellen einen bedeutenden Fortschritt für das Verständnis des Mechanismus und die synthetischen Möglichkeiten der Rh(I)-vermittelten Azaborininsynthese dar.

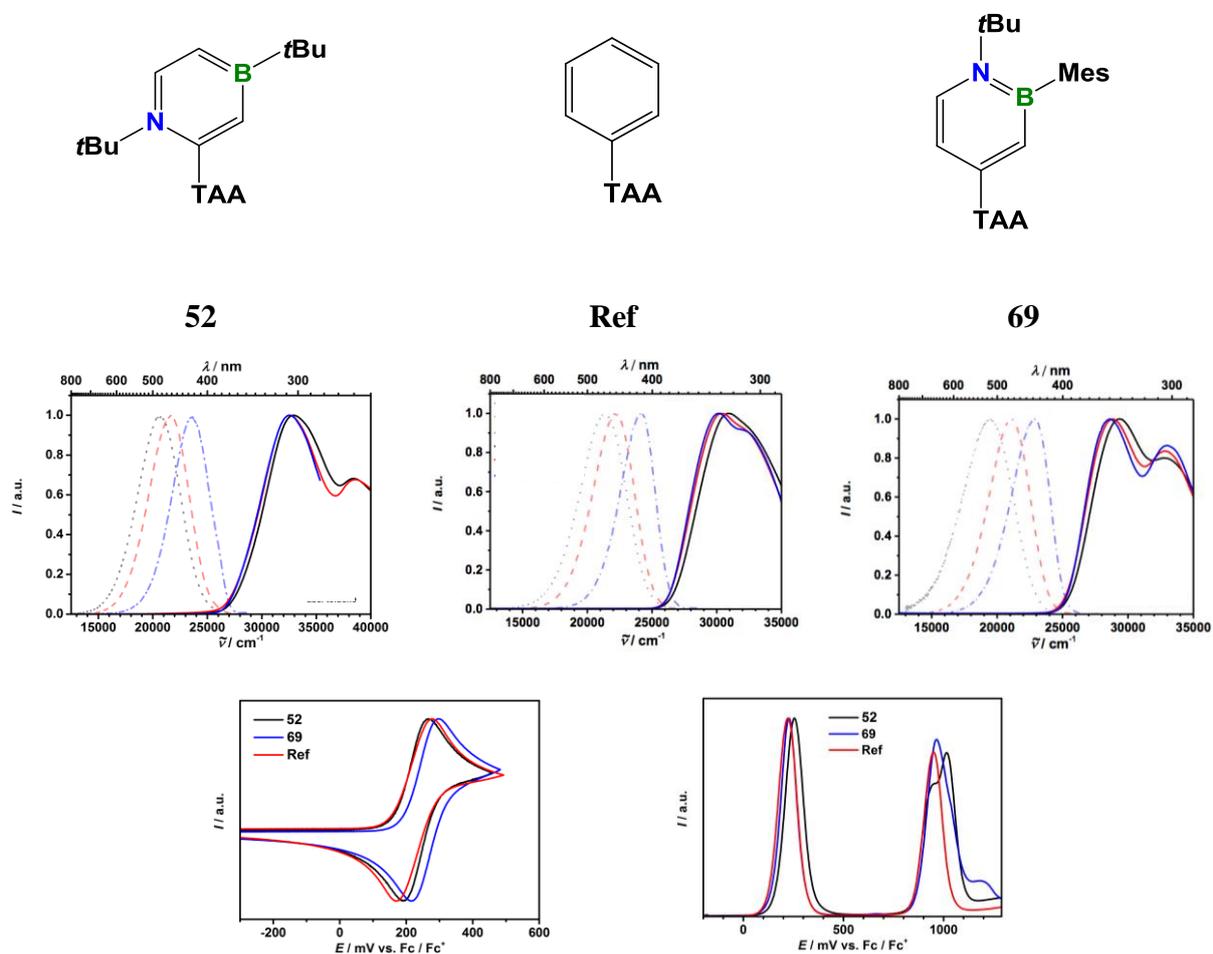


**Schema 70.** Die regioselektiven Synthesen von in 4- und/oder 6-Position funktionalisierten 1,2-Azaborininen.

Die redoxaktiven und lumineszierenden Azaborinine **52** und **69** wurden in Kooperation mit Prof. Christoph Lambert sowohl durch Cyclovoltammetrie, als auch mittels UV/vis/NIR-Absorption- und Emissionsspektroskopie charakterisiert und mit einer geeigneten Kohlenwasserstoff-Referenzverbindung (**Ref**) verglichen (Abbildung 53). Die erste Oxidation aller Verbindungen ist auch unter Dünnschicht-Bedingungen chemisch reversibel und kann daher einer Ein-Elektronen-Oxidation der TAA-Einheit zugeordnet werden. Das Squarewave Voltammogramm (SWV) von **Ref** zeigt eine zweite chemisch irreversible Oxidation der TAA-Einheit. Mit Hilfe von Voigt Fits können die breiten Signale von **52** und **69** zwei Oxidationen zugeordnet werden: der zweiten Oxidation des Stickstoffatoms in der TAA- und anschließend

# Zusammenfassung

der ersten Oxidation der Azaborinin-Einheit. Eine entsprechende Korrelation der beiden Potentiale war jedoch nicht möglich.

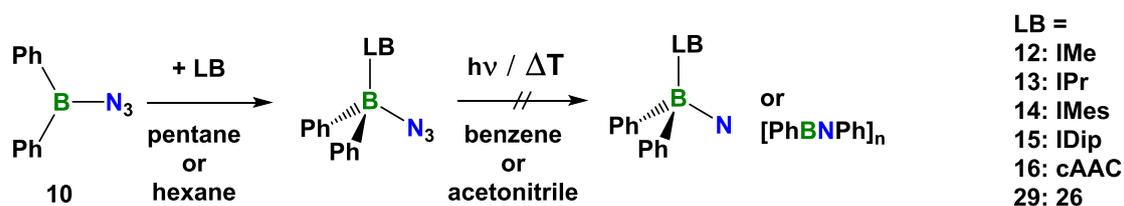


**Abbildung 53.** Normierte Absorption- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **52** (oben links), **Ref** (oben Mitte) und **69** (oben rechts) in Acetonitril (**schwarz**), Dichlormethan (**rot**) und Toluol (**blau**) sowie die Cyclovoltammogramme (unten links) und Squarewave Voltammogramme (unten rechts) von **52** (**schwarz**), **69** (**blau**) und **Ref** (**rot**) in Dichlormethan.

Der größte Unterschied im solvatochromen Emissionsverhalten dieser Verbindungen sind die Fluoreszenzquantenausbeuten (QY), welche in Dichlormethan für das 1,2-Azaborinin **69** um den Faktor 1.4 höher ist, als die des Kohlenstoff-Analogon **Ref** (QY: **69** = 0.66; **Ref** = 0.47). Dagegen ist das 1,4-Azaborinin **52** in Toluol signifikant weniger fluoreszent (QY: **52** = 0.10; **Ref** = 0.30).

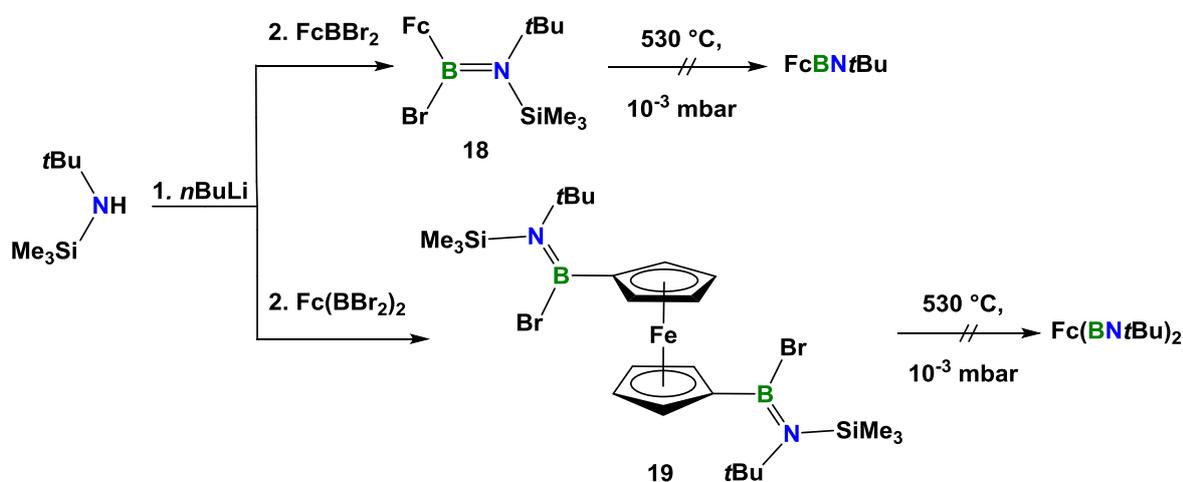
## Summary

In the present work, a series of Lewis acid-base adducts was synthesized through the reaction of azidodiphenylborane (**10**) with carbenes. It was postulated that thermal or photolytic elimination of N<sub>2</sub> would yield either a boronitrene or diphenyliminoborane adduct; however, these pathways were blocked by the high stability of the compounds (Scheme 1).



**Scheme 1.** Synthesis of azidodiphenylborane adducts with carbenes and the attempted subsequent N<sub>2</sub>-elimination.

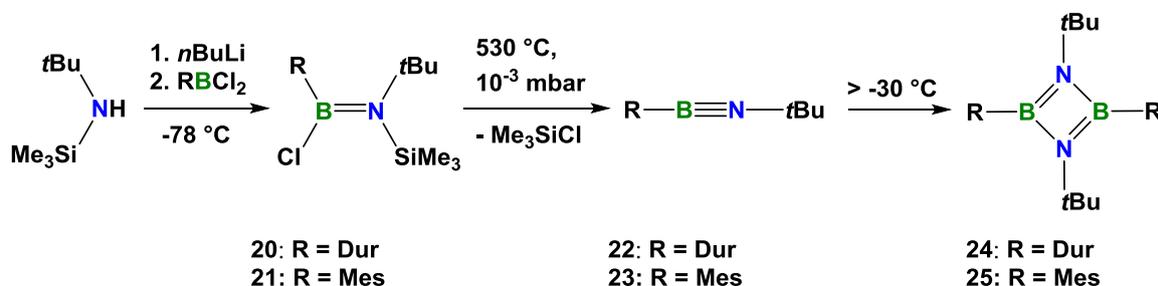
Lithiation of (*tert*-butylamino)trimethylsilane, followed by salt metathesis with dibromo(ferrocenyl)borane and bis(dibromoboryl)ferrocene, led to the corresponding ferrocenyl-substituted iminoborane precursors [*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromoborane (**18**) and bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromoboranyl}ferrocene (**19**) (Scheme 2). Unfortunately, the attempted bromosilane elimination at high temperatures under high vacuum instead led to the decomposition of **18** and **19**.



**Scheme 2.** The attempted synthesis of ferrocenyl substituted aminoboranes.

## Summary

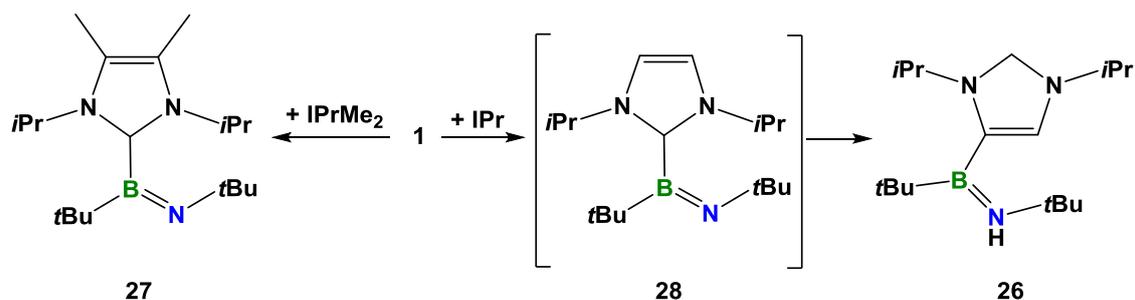
Analogous salt metathesis reactions with dichloro(duryl)borane or dichloro(mesityl)borane provided duryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chloroborane (**20**) and mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chloroborane (**21**). In this case, chlorosilane elimination at 530 °C and  $10^{-3}$  mbar in the gas phase provided iminoboranes **22** and **23** (Scheme 3).



**Scheme 3.** Synthesis of (*tert*-butylimino)durylborane (**22**) and -mesitylborane (**23**) and their dimerization products **24** and **25**.

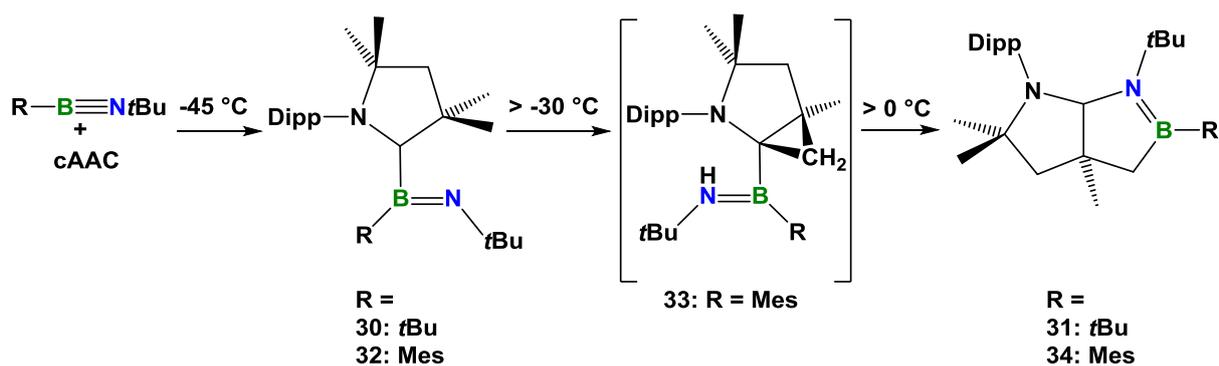
While the conversion to the iminoborane **23** was nearly quantitative, and the thermodynamically preferred dimerization product **25** was found only as a trace product, **22** was only be detected in small amounts (<5%) via <sup>11</sup>B NMR spectroscopy. The diazadiboretidine **24** was obtained as the main product, which is why the present work exclusively discusses reactions of the literature-known di-*tert*-butyliminoborane (**1**) and the novel (*tert*-butylimino)mesitylborane (**23**). The reaction of **21** to **23** led to a characteristic shift in the <sup>11</sup>B NMR resonance from  $\delta = 40.9$  to 2.1 ppm (calculated:  $\delta = 1.3$  ppm) and a strong band at 2063 cm<sup>-1</sup> in the IR spectrum (calculated: to appear at  $\nu(\text{B}\equiv\text{N}) = 2069$  cm<sup>-1</sup>; **1**:  $\nu(\text{B}\equiv\text{N}) = 2018$  cm<sup>-1</sup>), clearly emphasizes the triple bond character of the B≡N unit. **23** can be stored in pentane or hexane at -70 °C for several weeks, but quantitatively dimerizes at 80 °C in less than an hour to 1,3-di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**25**), as expected for sterically demanding iminoboranes.

The first examples of adducts of cyclic alkyl(amino) carbenes (cAACs) and N-heterocyclic carbenes (NHCs) with iminoboranes have been synthesized and isolated at  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Schemes 4 and 5). The adducts show short B=N bonds with trigonal-planar boron atoms, mimicking the structures of the isoelectronic imine functionality. When di-*tert*-butyliminoborane was reacted with IPr, the initially formed Lewis acid base adduct quickly rearranged to form a new carbene substituted with an aminoborane at the 4-position (**26**).



**Scheme 4.** The synthesis of adducts **26** and **27**.

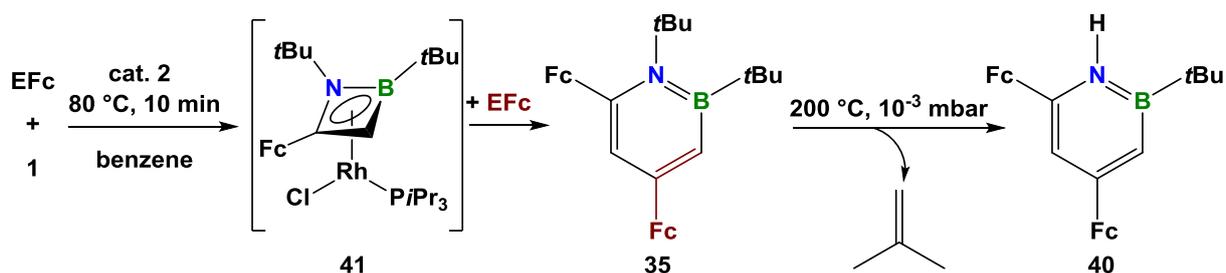
Warming the di-*tert*-butyliminoborane–cAAC adduct **30** to room temperature resulted in an intramolecular cyclization giving the bicyclic 1,2-azaborolidine compound **34**. Warming the (*tert*-butylimino)mesitylborane–cAAC adduct **32** up to  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  allowed isolation of the cyclopropane intermediate **33** (Scheme 5), which supports the postulated mechanism of a triplet biradical induced rearrangement cascade.



**Scheme 5.** Synthesis of cAAC aminoborane adducts **30** and **32** and the azaborolidines **31** and **34**.

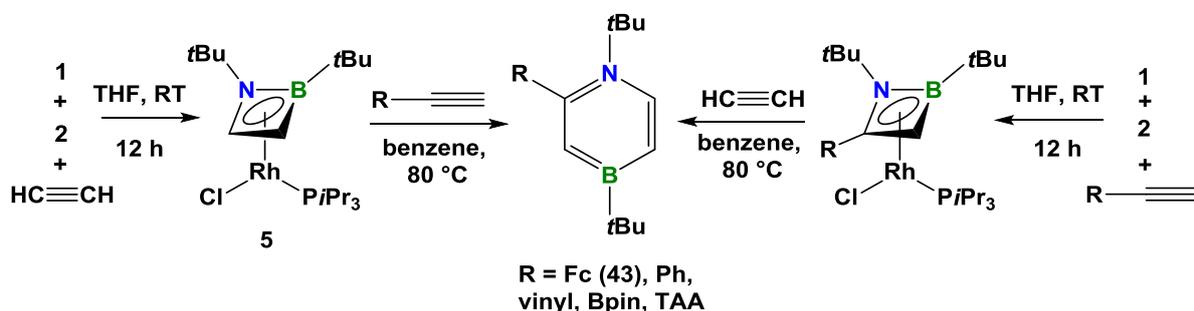
## Summary

A new catalytic synthetic route to functionalized 1,2-azaborinines has been developed utilizing a [2+2]/[2+4] cycloaddition reaction of di-*tert*-butyliminoborane (**1**) and ethynylferrocene in presence of the rhodium catalyst  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}]_2$ . This strategy enabled the synthesis of the first examples of ferrocene-functionalized azaborinines (Scheme 6). The isolation of an NH-containing BN isostere by elimination of *isobutene* from an N(*t*Bu) group of **35** under mild thermolytic conditions has also been achieved. In addition, deuteration experiments facilitated a greater understanding of the peculiar regioselectivity involved in the formation of the rhodium-1,2-azaborite complexes and subsequent alkyne insertions into the BC bond.



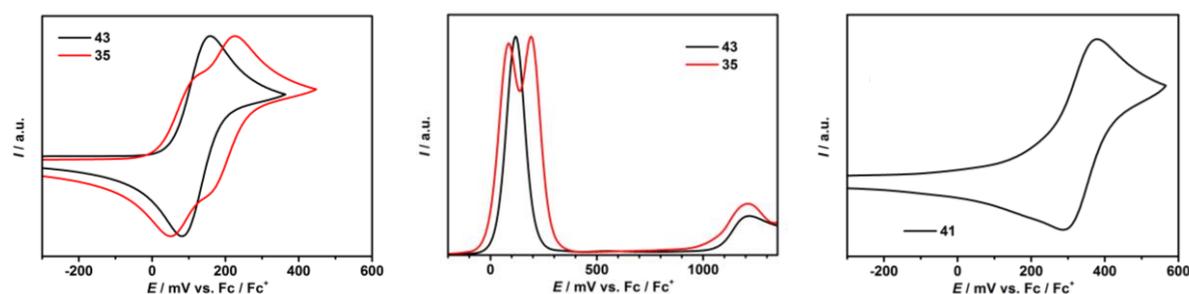
**Scheme 6.** Syntheses of **41**, **35** and **40**.

A general procedure for previously unknown 2-substituted 1,4-azaborinines, which form regardless of the order of addition of the reagents, was established through reactions with one equivalent of acetylene, one equivalent of a monosubstituted alkyne, di-*tert*-butyliminoborane and the rhodium complex **2** (Scheme 7). In cooperation with Prof. Stuart Macgregor, DFT calculations on the mechanism of the 1,4-azaborinine formation give a detailed insight into the regioselectivity of this reaction.



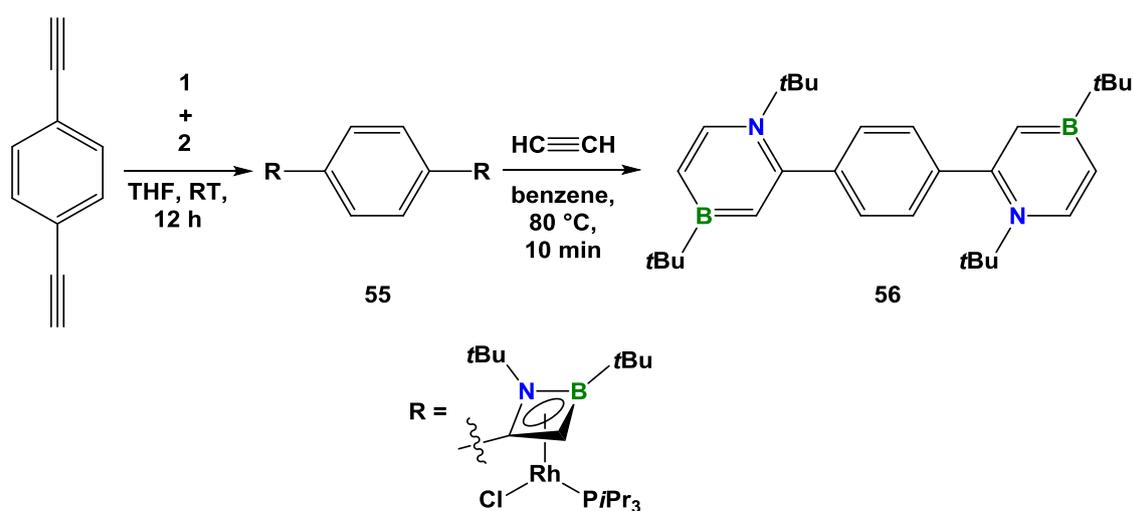
**Scheme 7.** General synthesis of in 2 position functionalized 1,4-azaborinines.

Cyclic voltammetry measurements on **35**, **41** and **43** revealed a slight electron-withdrawing effect, shown through a first half-wave potential at 334 mV for **41**, at 118 mV for **43** vs. Fc/Fc<sup>+</sup> and a second one at about 150 mV for **35** (Figure 1). This double half-wave potential in **35** and the first oxidation in **43** are chemically reversible, even under thin film conditions. They can be assigned to a one-electron oxidation of the ferrocenyl group in **43** and two one-electron oxidations of the ferrocenyl units in **35**. Compound **41** shows a chemically irreversible redox process.



**Figure 1.** Left: The cyclic voltammogram of **35** (red) and **43** (black) in dichloromethane. Middle: The squarewave voltammogram of **52** (black), **69** (blue) and Ref (red) in dichloromethane. Right: The cyclic voltammogram of **41** in dichloromethane.

The first representative of a class of 1,4-bis-azaborinines having an isosteric relationship to *para*-terphenyl was prepared and fully characterized through a reaction of 1,4-diethynylbenzenes with **2** in the presence of **1**, and subsequent reaction with dirhodium-bis-( $\eta^4$ -1,2-azaborete) complex **55** with acetylene (Scheme 8).

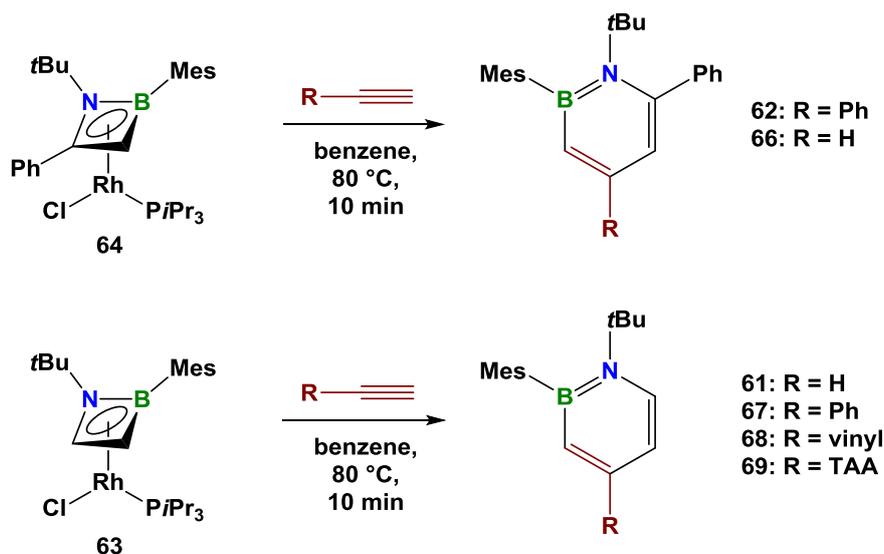


**Scheme 8.** Synthesis of 1,4-bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzene (**56**).

## Summary

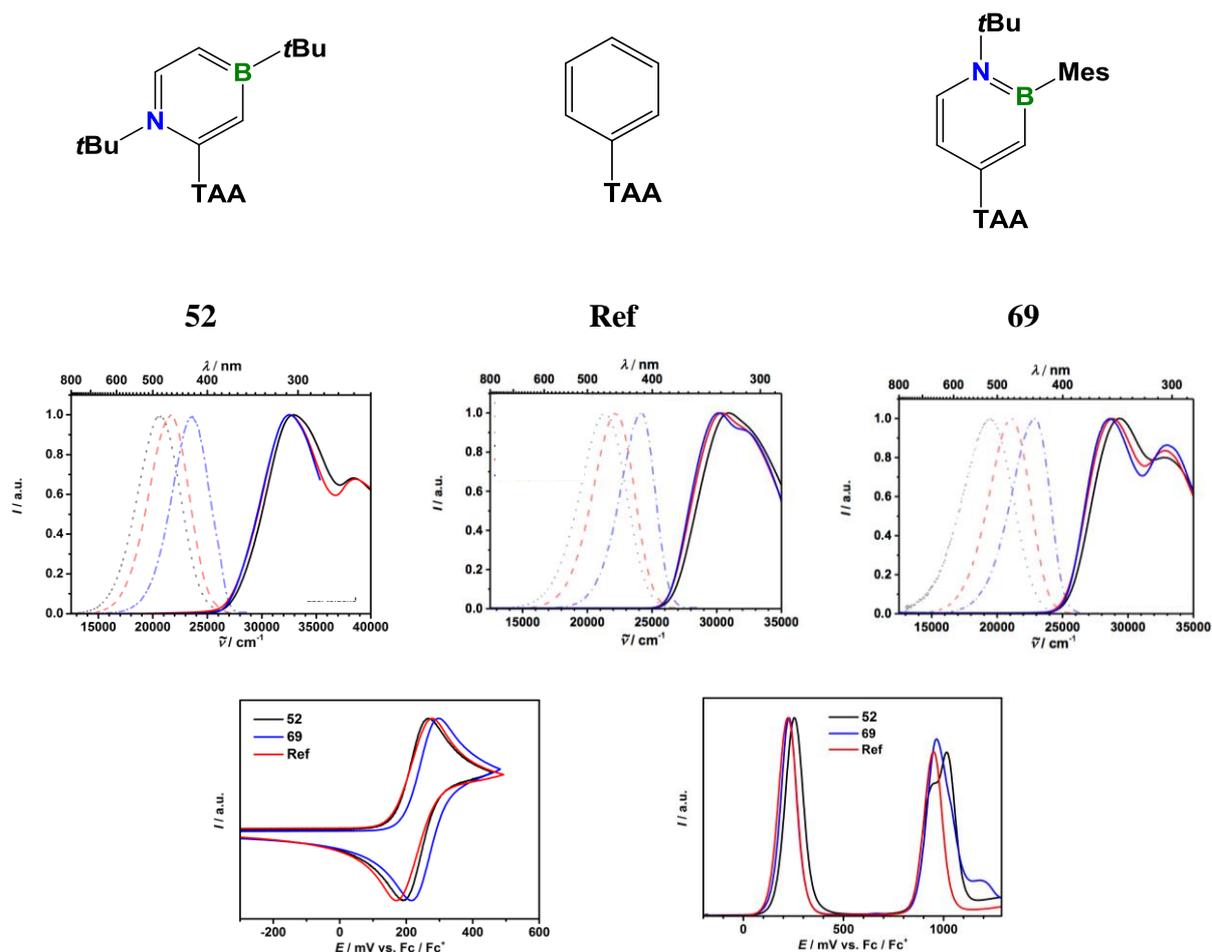
---

Use of the unsymmetric (*tert*-butylimino)mesityborane (**23**) led exclusively to the formation of 1,2-azaborinines. The syntheses described offer facile and regioselective access to 1,2-azaborinines which are functionalized in 4-and/or 6-position. The process was found to be highly tolerant to functional groups such as vinyl groups, which might provide suitable starting materials for polymerization or redox-active, luminescent triaryl amines (Scheme 57). These results represent a significant advancement in our understanding of the mechanisms and synthetic utility of the Rh(I)-mediated azaborinine synthesis.



**Scheme 9.** The regioselective syntheses of in 4 and/or 6 position functionalized 1,2-azaborinines.

In cooperation with Prof. Christoph Lambert, the redox active, luminescent azaborines **52** and **69** were characterized by cyclic voltammetry, as well as UV/vis/NIR absorption and emission spectroscopies, and compared with a suitable hydrocarbon reference compound (**Ref**) (Figure 2). The first oxidation of all the investigated compounds was reversible under thin film conditions, and can therefore be assigned to a one-electron oxidation of the TAA unit. The squarewave voltammogram from **Ref** shows a second chemically irreversible oxidation of the TAA unit. The broad peaks seen with **52** and **69** can be assigned to the second oxidation of the nitrogen atom in the TAA and then the first oxidation of the azaborinine using Voigt fits. However, a discrete assignment is not possible.



**Figure 2.** Normalized absorption (solid lines) and emission spectra (dashed lines) of **52** (top left), **Ref** (top middle) and **69** in acetonitrile (**black**), dichloromethane (**red**) and toluene (**blue**) as well as the cyclic voltammograms (bottom left) and the squarewave voltammogram (bottom right) of **52** (**black**), **69** (**blue**) and **Ref** (**red**) in dichloromethane.

The most notable difference in the solvatochromism emission behavior of these compounds was found in their fluorescence quantum yields (QY), which were 1.4 times higher for 1,2-azaborinine **69** in dichloromethane than for of the all-carbon analogue **Ref** (QY: **69** = 0.66; **Ref** = 0.47). In contrast, the 1,4-azaborinine **52** is significantly less fluorescent in toluene (QY: **52** = 0.10; **Ref** = 0.30).

# 5 Experimentalteil

## 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden die Reaktionen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Es wurden gängige Schlenk- und Gloveboxtechniken angewandt sowie absolutierte und entgaste Lösungsmittel verwendet. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden absolutiert und über Molekularsieb (4 Å; Aceton: 3 Å) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden durch Lagern über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast.<sup>[246]</sup>

Photolyseexperimente wurden mit einer Hg / Xe-Bogenlampe der Firma Oriol mit IR-Filter durchgeführt. Dabei wurden Quarzrohre verwendet. Das Strahlungsspektrum betrug 210-600 nm.

## 5.2 Analytik

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Avance 400 (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>31</sup>P: 162.0 MHz), Avance 500 (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.1 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz; <sup>31</sup>P: 202.5 MHz), oder Avance 600 (<sup>1</sup>H: 600.1 MHz, <sup>13</sup>C: 150.9 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. Die Standardmesstemperatur betrug 296 K. Die <sup>13</sup>C, und <sup>31</sup>P NMR-Spektren wurden unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung aufgenommen. Als Standard für die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren wurde das Restprotonensignal (<sup>1</sup>H) oder das Lösungsmittel selbst (<sup>13</sup>C) herangezogen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf Tetramethylchlorsilan (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B) und 85%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) als externen Standard. Die Zuordnung der <sup>13</sup>C NMR-Daten wurde stets mit Hilfe von DEPT, HSQC und HMBC Experimenten getroffen.

Elementaranalysen wurden an einem Elementar Vario MICRO cube instrument (Elementar Analysensysteme GmbH) durchgeführt.

UV-Vis-Spektren wurden an einem JASCO-V660 oder JASCO-V-670 UV/Vis/NIR-Spektrometer in Quarzglasküvetten der Firma Hellma oder Starna bei Raumtemperatur (10 mm) aufgenommen. Alle Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung („*spectroscopic grade*“ Uvasol von Merck) verwendet. Die Aggregation der Proben konnte durch ein konzentrationsunabhängiges Verhalten ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  M) ausgeschlossen werden. Das reine Lösungsmittel wurde als Referenz verwendet.

Steady-State-Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Edinburgh Instruments FLS980 Spektrometer durchgeführt. Die Verbindungen wurden in Lösungsmitteln spektroskopischer Qualität (Uvasol von Merck) durchgeführt und vor jeder Messung für 30 Minuten mit Argongas gespült. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit einer integrierenden Kugel gemessen. Fluoreszenzlebensdauern wurden durch zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC) durch Anregen der Proben mit einem gepulsten LED bei  $31600\text{ cm}^{-1}$  (316 nm) unter den *Magic Angle*-Bedingungen und unter Verwendung eines schnellen PMT-Detektors (H10720) für die Fluoreszenzdetektion bestimmt. Die Dekonvolution der Daten (4096 Kanäle) wurde durch Messung der Instrumenten-Antwortfunktion mit einem Streuer (LUDOX) durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA durchgeführt (v.6.2.2, Warminster, PA, USA). Die Cyclovoltammogramme wurden mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0,2 M) als Leitsalz unter einer Argonatmosphäre gemessen. Eine herkömmliches Drei-Elektroden-Set-up, bestehend aus einer Platin-Arbeits Elektrode ( $\varnothing = 1\text{ mm}$ ), einer Ag/AgCl 'LEAK FREE' Referenzelektrode (Warner Instruments, Hamden, CT, USA) und einem Platindraht als Gegenelektrode wurde verwendet. Die Messzelle wurde in einem Ofen vorgetrocknet und vor der Verwendung mit Argon gespült. Die Referenzelektrode wurde gegen das Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) Redoxpaar referenziert. Die chemische und elektrochemische Reversibilität der Redox-Prozesse wurden durch mehrere Dünnschicht-Experimente und/oder Messungen bei verschiedenen Scan-Raten (25 bis  $1000\text{ mV s}^{-1}$ ) überprüft.

## Experimentalteil

---

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 FT-IR-Gerät oder einem JASCO FT/IR-6200typeA-Gerät standardmäßig als Festkörper in Reinsubstanz, oder in Lösung in einer NaCl-Küvette aufgenommen.

Rechnungen zu Molekülschwingungen und zu den  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektren wurden von Dr. William Cooper Ewing auf B3LYP / 6-311G\*-Niveau durchgeführt.<sup>[247]</sup>

Die Massenspektren wurden mit einem Bruker Daltonics microTOF Fokus (ESI) gemessen. Alle massenspektrometrische Peaks werden als  $m/z$  angegeben. Für die Berechnung der Isotopenverteilung wurde das Software-Modul "Bruker Daltonics Isotopen-Muster" aus der Software Compass 1.1 von Bruker Daltonics GmbH (Bremen) eingesetzt.

### 5.3 Verwendete Chemikalien

2-Ethynyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), Phenylacetylen (abcr GmbH & Co. KG), Mesitylacetylen (Sigma Aldrich Chemical Co), *tert*-Butylacetylen (Sigma Aldrich Chemical Co), 1,4-Diethynylbenzol (Sigma Aldrich Chemical Co),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Eurisotop 99.5% D),  $d_8$ -THF (Eurisotop 99.5% D) wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Folgende Verbindungen wurden gemäß Literaturvorschriften dargestellt: *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (**1**),<sup>[84]</sup>  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}]_2$  (**2**),<sup>[248]</sup>  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\textit{t}\text{Bu})\text{N}(\textit{t}\text{Bu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ,<sup>[74]</sup> Ethinylferrocene,<sup>[249]</sup> 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden (CAAC),<sup>[250]</sup> 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (IPr),<sup>[251]</sup> 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (IMe),<sup>[251]</sup> 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDip),<sup>[252]</sup>  $[\{\text{RhCl}(\text{COE})_2\}]_2$ ,<sup>[253]</sup>  $\text{P}i\text{Pr}_3$ ,<sup>[253]</sup> 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden ( $\text{Me}_2\text{IPr}$ ),<sup>[254]</sup> Vinylacetylen,<sup>[255]</sup> 4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin,<sup>[256, 257]</sup> Azidodiphenylboran (**10**),<sup>[54]</sup> 1,4-Diethynyl-2,5-dioctylbenzol,<sup>[212]</sup> 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes).<sup>[258]</sup>

---

## 5.4 Synthesen

### Verwendete Abkürzungen

NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
bs	breites Singulett
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
m	Multiplett
t	Triplett
vt	virtuelles Triplett
sept	Septett
n.o.	nicht beobachtet („ <i>not observed</i> “)

IR Spektroskopie:

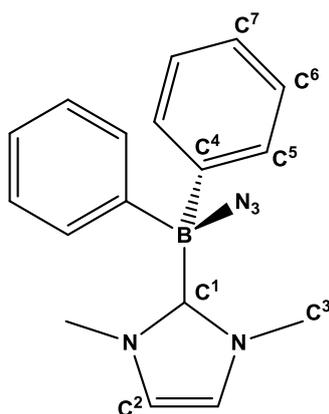
br	breit („ <i>broad</i> “)
m	mittel („ <i>medium</i> “)
s	stark („ <i>strong</i> “)
vs	sehr stark („ <i>very strong</i> “)

# Experimentaltteil

---

## 5.4.1 Synthese des IME-Adduktes von Azidodiphenylboran (**12**)

In einem Schlenkrohr wurde 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (320 mg, 3.32 mmol) in Pentan suspendiert (10 mL) und Azidodiphenylboran zugetropft (688 mg, 3.32 mmol) und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (3 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet. **3** wurde als weißer Feststoff erhalten (834 mg, 2.75 mmol, 83%). Geeignete Kristalle von **12** für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen einer gesättigten Diethyletherlösung erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.58 (m, 4H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.31 (m, 4H  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.21 (m, 2H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 5.52 (s, 2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.79 ppm (s, 6H,  $\text{C}^3\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 164.5 (bs,  $\text{C}^1$ ), 150.6 (bs,  $\text{C}^4$ ), 133.7 (s,  $\text{C}^6$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^5$ ), 126.3 (s,  $\text{C}^7$ ), 121.6 (s,  $\text{C}^2$ ), 37.4 ppm (s,  $\text{C}^3$ ).

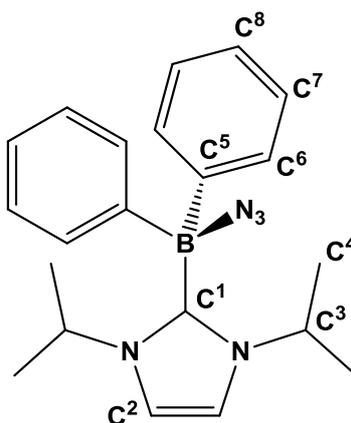
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -5.3 ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2998 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2969 (m),  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$  2082 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BN}_5$ : C 67.35, H 5.98, N 23.10; gefunden: C 65.76, H 5.98, N 23.49.

### 5.4.2 Synthese des IPr-Adduktes von Azidodiphenylboran (13)

In einem Schlenkkolben wurde 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (354 mg, 2.33 mmol) in Pentan gelöst (10 mL) und Azidodiphenylboran zugetropft (482 mg, 2.33 mmol) und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (50 mL) und im Vakuum getrocknet. **3** wurde als weißer Feststoff erhalten (700 mg, 1.95 mmol, 84%). Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **13** erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.58 (m, 4H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 7.31 (m, 4H  $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.20 (m, 2H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 6.18 (s, 2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 4.89 (sept, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 0.73 ppm (d, 12H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 162.9 (bs,  $\text{C}^1$ ), 150.6 (bs,  $\text{C}^5$ ), 133.8 (s,  $\text{C}^7$ ), 128.0 (s,  $\text{C}^6$ ), 126.3 (s,  $\text{C}^8$ ), 117.1 (s,  $\text{C}^2$ ), 50.0 (s,  $\text{C}^3$ ), 22.9 ppm (s,  $\text{C}^4$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -4.9 ppm (bs).

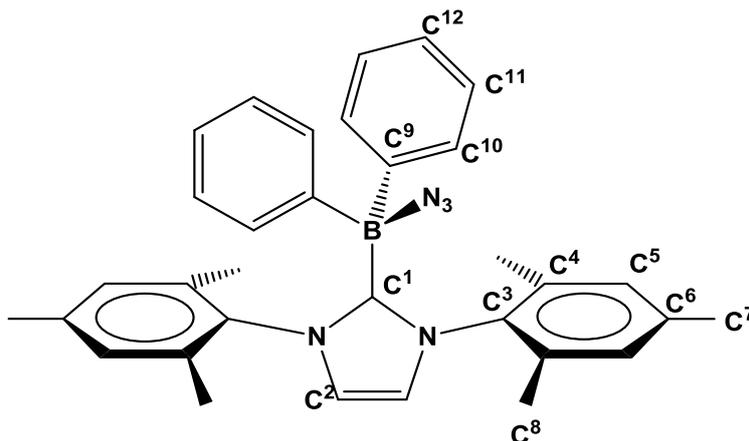
$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  3113 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2869 (s),  $\nu(\text{N=N})$  2089 (m).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{BN}_5$ : C 70.20, H 7.29, N 19.49; gefunden: C 68.99, H 7.20, N 19.79.

# Experimententeil

## 5.4.3 Synthese des IMes-Adduktes von Azidodiphenylboran (14)

In einem Schlenkrohr wurde 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (386 mg, 1.27 mmol) in Pentan gelöst (10 mL) und Azidodiphenylboran zugetropft (263 mg, 1.27 mmol) und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (3 x 4 mL) und im Vakuum getrocknet. **14** wurde als weißer Feststoff erhalten (632 mg, 1.35 mmol, 97%). Geeignete Kristalle von **14** für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen einer gesättigten Diethyletherlösung erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.32 (m, 4H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 7.06 (m, 6H, überlappt  $\text{C}^{10}\text{H}$  und  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 6.50 (m, 4H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 5.84 (s, 2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.03 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 1.85 ppm (s, 12H,  $\text{C}^8\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 168.2 (bs,  $\text{C}^1$ ), 148.7 (bs,  $\text{C}^9$ ), 139.0 (s  $\text{C}^4$ ), 135.2 (s  $\text{C}^3$ ), 135.0 (s,  $\text{C}^6$ ), 134.7 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 129.4 (s,  $\text{C}^5$ ), 126.6 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 125.4 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 123.4 (s,  $\text{C}^2$ ), 20.8 (s,  $\text{C}^7$ ), 18.6 ppm (s,  $\text{C}^8$ ).

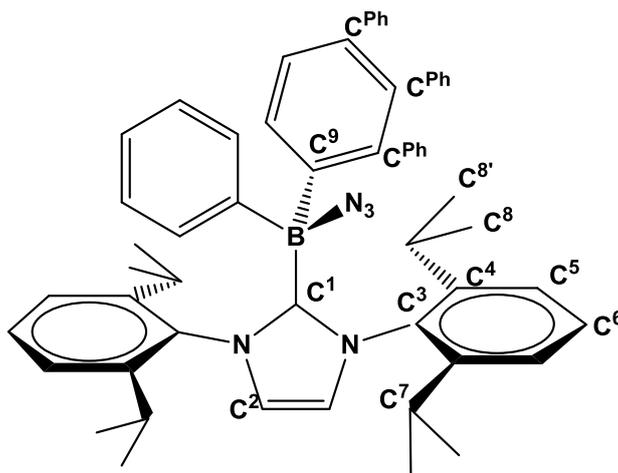
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -3.6 ppm (bs).

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  3010 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2914 (m),  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$  2096 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{BN}_5$ : C 77.49, H 6.70, N 13.69; gefunden: C 77.23, H 6.95, N 13.55.

#### 5.4.4 Synthese des IDip-Adduktes von Azidodiphenylboran (15)

In einem Schlenkkolben wurde 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (200 mg, 0.51 mmol) in Hexan gelöst (6 mL) und Azidodiphenylboran zugetropft (103 mg, 0.51 mmol) und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (3 x 3 mL) und im Vakuum getrocknet. **3** wurde als weißer Feststoff erhalten (276 mg, 0.46 mmol, 91%). Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung von **15** gewonnen.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.21 (m, 5H,  $\text{C}^{\text{Ph}}\text{H}$ ), 7.09 (m, 7H, überlappt  $\text{C}^6\text{H}$  und  $\text{C}^{\text{Ph}}\text{H}$ ), 6.98 (d, 4H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz), 6.37 (s, 2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.79 (sept, 4H,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz), 1.02 (s, 12H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 0.90 ppm (s, 12H,  $\text{C}^8\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 159.3 (s,  $\text{C}^1$ ), 147.5 (s,  $\text{C}^3$ ), 145.3 (s,  $\text{C}^9$ ), 135.5 (s,  $\text{C}^4$ ), 135.1 (s,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ,  $\text{C}^8$ ), 130.6 (s,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 127.0 (s,  $\text{C}^{\text{Ph}}$ ), 125.5 (s,  $\text{C}^5$ ), 124.8 (s,  $\text{C}^6$ ), 124.3 (s,  $\text{C}^2$ ), 29.4 (s,  $\text{C}^7$ ), 22.7 (bs,  $\text{C}^{10}$ ), 26.3 (s,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8'}$ ), 22.5 ppm (s,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8'}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = -3.9 ppm (bs).

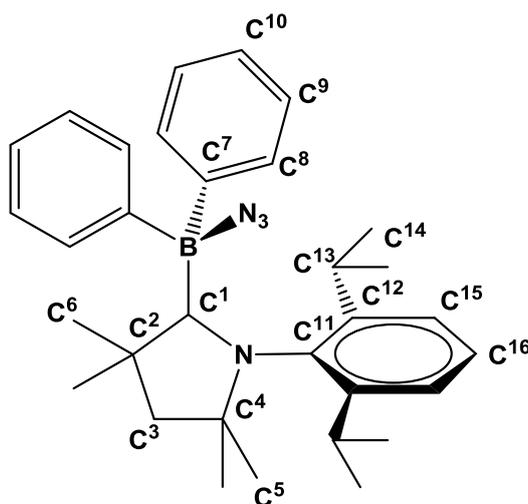
$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  2974 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2929 (m),  $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$  2103 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{BN}_5$ : C 78.64, H 7.78, N 11.76; gefunden: C 77.98, H 8.20, N 11.78.

# Experimentaltteil

## 5.4.5 Synthese des cAAC-Adduktes von Azidodiphenylboran (16)

In einem Schlenkcolben wurde cAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) (306 mg, 1.07 mmol) in Pentan gelöst (5 mL), Azidodiphenylboran zugetropft (222 mg, 1.07 mmol) und für 10 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (3 x 4 mL) und im Vakuum getrocknet. **16** wurde als weißer Feststoff erhalten (393 mg, 0.80 mmol, 75%). Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 8.01 (m, 1H, C<sup>16</sup>H), 7.69 (m, 4H C<sup>9</sup>H), 7.36 (m, 4H, C<sup>8</sup>H), 7.27 (m, 2H, C<sup>10</sup>H), 7.04 (m, 2H, C<sup>15</sup>H), 2.89 (sept, 2H, C<sup>13</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 1.39 (s, 2H, C<sup>3</sup>H), 1.18 (d, 12H, C<sup>14</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 1.05 (s, 6H, C<sup>6</sup>H), 0.77 ppm (s, 6H, C<sup>5</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 211.9 (bs, C<sup>1</sup>), 150.4 (bs, C<sup>7</sup>), 144.9 (s, C<sup>12</sup>), 136.2 (s, C<sup>16</sup>), 136.0 (s, C<sup>9</sup>), 134.0 (s, C<sup>11</sup>), 127.2 (s, C<sup>8</sup>), 126.1 (s, C<sup>10</sup>), 125.0 (s, C<sup>15</sup>), 79.1 (s, C<sup>4</sup>), 54.7 (s, C<sup>2</sup>), 50.9 (s, C<sup>3</sup>), 30.2 (s, C<sup>6</sup>), 29.5 (s, C<sup>13</sup>), 29.3 (s, C<sup>5</sup>), 26.8 (s, C<sup>14</sup>), 24.1 ppm (s, C<sup>14</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = -3.4 ppm (bs).

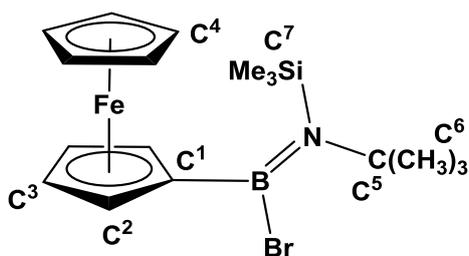
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C–H) 2974 (s),  $\nu$ (C–H) 2929 (s),  $\nu$ (C–H) 2868 (m),  $\nu$ (N=N) 2103 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>4</sub>: C 78.04, H 8.39, N 11.38; gefunden: C 78.03, H 8.61, N 11.52.

### 5.4.6 Synthese von Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboran (18)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem 50 mL Schlenkkolben wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan (206 mg, 1.41 mmol) in einer Mischung aus Hexan und Diethylether (1:1; 40 mL) gelöst und bei 0 °C eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 mol L<sup>-1</sup>, 0.88 mL) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt, Dibrom(ferrocenyl)boran (500 mg, 1.41 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Ausgefallenes Lithiumbromid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen (2 x 2 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **18** wurde als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (421 mg, 1.0 mmol, 71%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation bei 140 °C und einem Druck von 10<sup>-3</sup> mbar gewonnen.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 4.54 (bs, 2H, C<sup>2</sup>H), 4.32 (vt, 2H, C<sup>3</sup>H), 4.18 (s, 5H, C<sup>4</sup>H), 1.64 (s, 9H, C<sup>6</sup>H), 0.20 ppm (s, 9H, C<sup>7</sup>H).

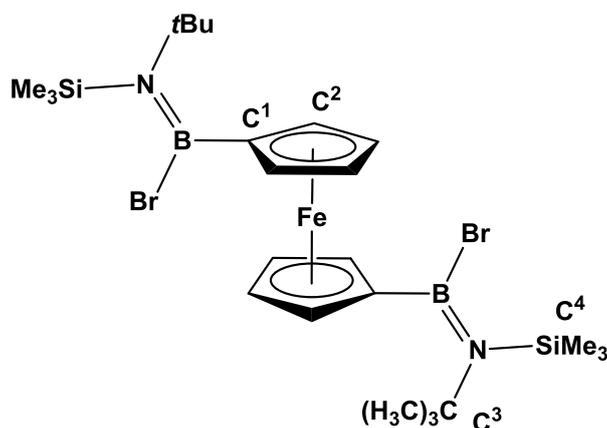
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 80.4 (s, C<sup>1</sup>), 75.6 (s, C<sup>2</sup>), 73.2 (s, C<sup>3</sup>), 70.1 (s, C<sup>4</sup>), 57.1 (s, C<sup>5</sup>), 33.2 (s, C<sup>6</sup>), 6.0 ppm (s, C<sup>7</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 45.8 ppm (bs).

## 5.4.7 Synthese von Bis([*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]bromboranyl)ferrocen (**19**)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem 50 mL Schlenkkolben wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan (2.28 g, 15.6 mmol) in einer Mischung aus Hexan und Diethylether (1:1; 60 mL) gelöst und bei 0 °C eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (9.75 mL, 1.6 mol L<sup>-1</sup>, 15.6 mmol) zugetropft. Fc(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (4.1 mg, 7.8 mmol) bei -78 °C zugegeben und über Nacht gerührt. Ausgefällene Lithiumbromid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen (2 x 10 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **19** wurde als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (4.90 g, 7.49 mmol, 48%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation bei 160 °C und einem Druck von 10<sup>-3</sup> mbar gewonnen.



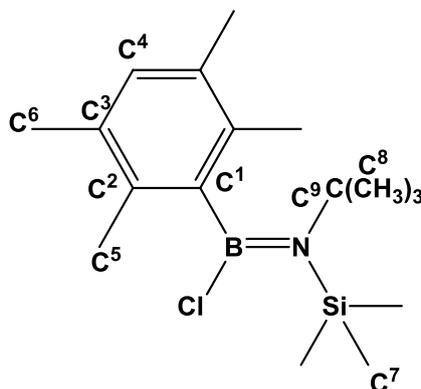
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 4.47 (bs, 4H, C<sup>1</sup>H), 4.35 (m, 4, C<sup>2</sup>H), 1.66 (s, 9H, C<sup>3</sup>H), 0.19 ppm (s, 18H, C<sup>4</sup>H).

<sup>11</sup>B NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 46.6 ppm (bs).

### 5.4.8 Synthese von Duryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (20)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem 500 mL Schlenk Kolben wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan (2.18 g, 19.3 mmol) in einer Mischung aus Hexan und Diethylether (1:1; 20 mL) gelöst und bei 0 °C eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 mol L<sup>-1</sup>, 12.1 mL) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt, eine Lösung aus Dichlor(duryl)boran (3.88 g, 19.3 mmol) in 10 mL Hexan zugegeben und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen (3 x 4 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **1** wurde als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (4.21 g, 13.0 mmol, 74%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation bei 120 °C und einem Druck von 10<sup>-3</sup> mbar gewonnen.



<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.18 (s, 1H, C<sup>4</sup>H), 2.29 (s, 6H, C<sup>6</sup>H), 2.10 (s, 6H, C<sup>5</sup>H), 1.17 (s, 9H, C<sup>8</sup>H), 0.64 ppm (s, 9H, C<sup>7</sup>H).

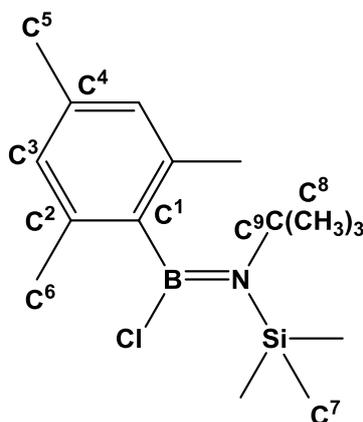
<sup>11</sup>B NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 41.9 ppm (bs).

# Experimentaltteil

## 5.4.9 Synthese von Mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**21**)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem 500 mL Schlenkkolben wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan (15.2 g, 104 mmol) in einer Mischung aus Hexan und Diethylether (1:1; 250 mL) gelöst und bei 0 °C eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 mol L<sup>-1</sup>, 64.8 mL) zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und Dichlor(mesityl)boran (20.8 g, 104 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen (2 x 20 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **21** wurde als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (28.8 g, 92.9 mmol, 89%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation bei 120 °C und einem Druck von 10<sup>-3</sup> mbar gewonnen.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 6.70 (s, 2H, C<sup>3</sup>H), 2.36 (s, 6H, C<sup>6</sup>H), 2.15 (s, 3H, C<sup>5</sup>H), 1.12 (s, 9H, C<sup>8</sup>H), 0.59 ppm (s, 9H, C<sup>7</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 136.9 (s, C<sup>4</sup>), 136.1 (s, C<sup>2</sup>), 128.4 (s, C<sup>3</sup>), 127.9 (s, C<sup>1</sup>), 57.9 (s, C<sup>9</sup>), 33.2 (s, C<sup>8</sup>), 22.8 (s, C<sup>6</sup>), 21.3 (s, C<sup>5</sup>), 7.3 ppm (s, C<sup>7</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 40.9 ppm.

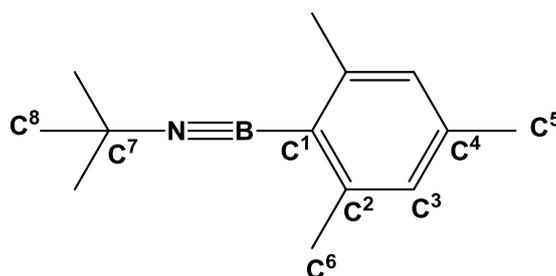
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-H) 2966 (vs),  $\nu$ (C-H) 2914 (vs),  $\nu$ (C=C) 1609 (vs),  $\nu$ (B=N) 1358 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>B<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>N<sub>1</sub>Si<sub>1</sub>: C 62.04, H 9.44, N 4.52; gefunden: C 62.24, H 9.46, N 4.31.

### 5.4.10 Synthese von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (23)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem senkrechten Thermolyseofen bekannten Aufbaus wurde Mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (7.99 g, 25.8 mmol) bei 120 °C im HV erhitzt, mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 6 h im Thermolyseofen bei 530 °C pyrolysiert und das Produktgemisch bei -196 °C ausgefroren. Anschließend wurde -45 °C kaltes Heptan (9.60 g, 14.1 mL) hinzugegeben und Trimethylchlorsilan bei -45 °C im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliche (*tert*-Butylimino)mesitylboran wurde als Lösung in Heptan erhalten (4.92 g, 24.5 mmol, 96% in 14.1 mL Heptan  $\hat{=}$  einer 1.74 molaren Lösung).



Zur Messung der NMR-Spektren wurde im letzten Schritt kaltes  $d^8$ -THF, statt Heptan als Lösemittel verwendet.

$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $d^8$ -THF, 233 K):  $\delta$  = 6.85 (s, 2H, C<sup>3</sup>H), 2.41 (s, 6H, C<sup>6</sup>H), 2.25 (s, 3H, C<sup>5</sup>H), 1.35 ppm (s, 9H, C<sup>8</sup>H).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $d^8$ -THF, 233 K):  $\delta$  = 145.3 (s, C<sup>2</sup>), 140.9 (s, C<sup>4</sup>), 127.9 (s, C<sup>3</sup>), 119.3 (bs, C<sup>1</sup>), 48.6 (s, C<sup>7</sup>), 29.5 (s, C<sup>8</sup>), 23.3, (s, C<sup>6</sup>), 20.5 ppm (s, C<sup>5</sup>).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $d^8$ -THF, 233 K):  $\delta$  = 2.1 ppm (bs).

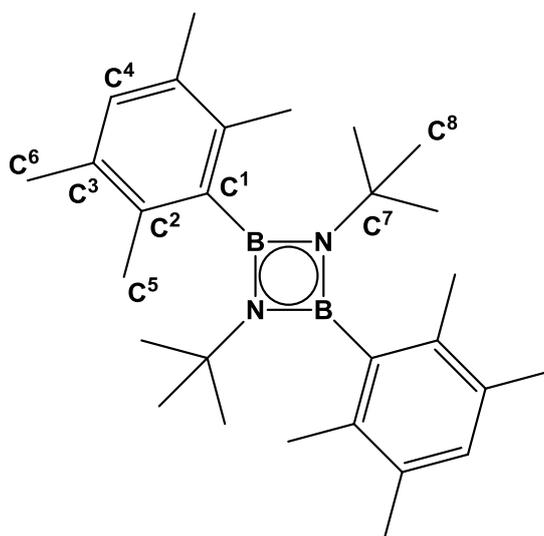
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-H) 3395 (w),  $\nu$ (C=C) 1995 (vs),  $\nu$ (C=C) 1983 (vs),  $\nu$ (C=C) 1605 (vs),  $\nu$ (B≡N) 2063 (vs).

# Experimentalteil

## 5.4.11 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-diduryl-1,3,2,4-diazadiboretidin (**24**)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem senkrechten Thermolyseofen bekannten Aufbaus wurde Duryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (4.21 g, 13.0 mmol) bei 150 °C im HV erhitzt, mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 3 h im Thermolyseofen bei 530 °C pyrolysiert und das Produktgemisch bei -196 °C ausgefroren. Trimethylchlorsilan wurde bei -45 °C im Vakuum entfernt und der Rückstand anschließend einer Feststoffdestillation bei Raumtemperatur unterzogen. **24** wurde als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, kristalliner Feststoff (1.92 g, 8.92 mmol, 69%). Aus einer gesättigten Benzollösung konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 6.95 (s, 2H, C<sup>4</sup>H), 2.43 (s, 12H, C<sup>5</sup>H), 2.25 (s, 6H, C<sup>6</sup>H), 0.92 ppm (s, 18H, C<sup>8</sup>H).

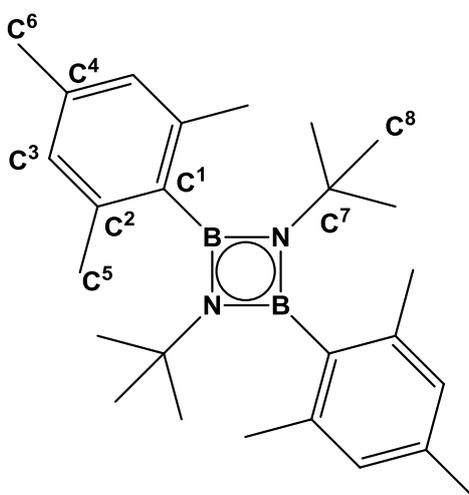
<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 134.6 (s, C<sup>1</sup>), 133.7 (s, C<sup>3</sup>), 133.2 (s, C<sup>2</sup>), 131.2 (s, C<sup>4</sup>), 49.5 (s, C<sup>7</sup>), 32.0 (s, C<sup>8</sup>), 20.6 (s, C<sup>5</sup>), 19.6 ppm (s, C<sup>6</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 43.5 ppm (bs).

### 5.4.12 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diazadiboretidin (25)

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[24]</sup>

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran in Heptan ( $1.74 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0.3 \text{ mL}$ ,  $0.52 \text{ mmol}$ ) für  $2 \text{ h}$  auf  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen ( $2 \times 2 \text{ mL}$ ) und **3** als weißes Pulver ( $96.5 \text{ mg}$ ,  $0.24 \text{ mmol}$ ,  $92\%$ ) erhalten. Durch Lagern einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



$^1\text{H NMR}$  ( $500.1 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $296 \text{ K}$ ):  $\delta = 6.82$  (s, 4H,  $\text{C}^3\text{H}$ ),  $2.57$  (s, 12H,  $\text{C}^5\text{H}$ ),  $2.20$  (s, 6H,  $\text{C}^6\text{H}$ ),  $1.06$  ppm (s, 18H,  $\text{C}^8\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $125.8 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $296 \text{ K}$ ):  $\delta = 138.0$  (s,  $\text{C}^2$ ),  $137.7$  (s,  $\text{C}^4$ ),  $135.3$  (s,  $\text{C}^1$ ),  $127.7$  (s,  $\text{C}^3$ ),  $49.8$  (s,  $\text{C}^7$ ),  $32.1$  (s,  $\text{C}^8$ ),  $22.8$  (s,  $\text{C}^5$ ),  $21.4$  ppm (s,  $\text{C}^6$ ).

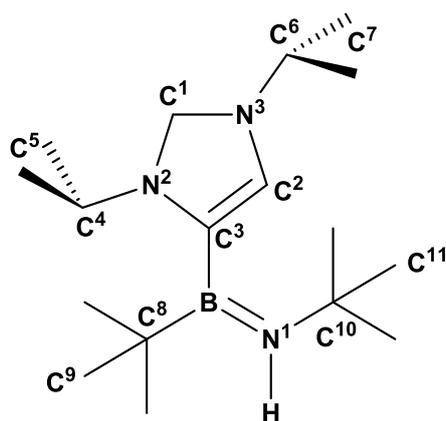
$^{11}\text{B NMR}$  ( $160.5 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $296 \text{ K}$ ):  $\delta = 43.4$  ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$   $2966$  (s),  $\nu(\text{C-H})$   $2915$  (s),  $\nu(\text{C-H})$   $2859$  (s),  $\nu(\text{C=C})$   $1608$  (vs),  $\nu(\text{B=N})$   $1301$  (vs und br).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$ : C  $77.64$ , H  $10.02$ , N  $6.96$ ; gefunden: C  $77.75$ , H  $10.26$ , N  $6.92$ .

## 5.4.13 Synthese von Aminoboran-funktionalisierten NHCs 26

In einem Schlenkrohr wurde 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (320 mg, 2.10 mmol) in Pentan (8 mL) gelöst, gekühlt auf  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  (**1**) (292 mg, 2.10 mmol) hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Pentan gewaschen ( $3 \times 2\text{ mL}$ ) und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. **26** (231 mg, 0.54 mmol, 82%) wurde als luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer Benzollösung erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 6.36$  (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 4.61 (bs, 1H,  $\text{N}^1\text{H}$ ), 4.48 (sept, 1H,  $\text{C}^6\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ), 3.93 (sept, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.76 (d, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.67 (d, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$ ), 1.36 (d, 3H,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ), 1.33 (d, 3H,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ ), 0.99 (s, 9H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 0.99 ppm (s, 9H,  $\text{C}^9\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 210.2$  (s,  $\text{C}^1$ ), 131.5 (bs,  $\text{C}^3$ ), 116.2 (s,  $\text{C}^2$ ), 52.7 (s,  $\text{C}^4$ ), 52.0 (s,  $\text{C}^6$ ), 51.2 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 32.5 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 28.6 (s,  $\text{C}^9$ ), 26.7 (s,  $\text{C}^5$ ), 25.6 (s,  $\text{C}^5$ ), 24.5 (s,  $\text{C}^7$ ), 24.4 (s,  $\text{C}^7$ ), 22.6 ppm (bs,  $\text{C}^8$ ).

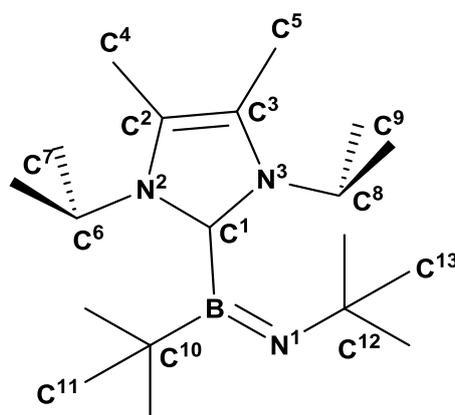
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 42.0$  ppm (bs).

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{N-H})$  3330 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2971 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2929 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2858 (s),  $\nu(\text{N-H})$  1672 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1558 (m).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{BN}_3$ : C 70.10, H 11.76, N 14.43; gefunden: C 69.56, H 11.88, N 14.08

#### 5.4.14 Synthese des Me<sub>2</sub>IPr-Adduktes von Di-*tert*-butyliminoboran (27)

In einem Schlenkrohr wurde 1,3-Bis(*isopropyl*)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (100 mg, 0.53 mmol) in Pentan gelöst (6 mL), *t*BuB≡N*t*Bu (1) (73.0 mg, 0.53 mmol) wurde bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugetropft und für 5 min gerührt. Der entstandene Feststoff wurde mit  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Pentan (3 x 2 mL) gewaschen, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und 27 wurde als weißer, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlicher Feststoff erhalten (112 mg, 0.34 mmol, 65%). Kristalle, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewonnen.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, THF *d*<sub>8</sub>, 233 K):  $\delta = 4.85$  (s, 2H, C<sup>6</sup>H, C<sup>8</sup>H), 2.31 (s, 6H, C<sup>4</sup>H, C<sup>5</sup>H), 1.53 (s, 12H, C<sup>7</sup>H, C<sup>9</sup>H), 0.93 (s, 9H, C<sup>13</sup>H), 0.84 ppm (s, 9H, C<sup>11</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, THF *d*<sub>8</sub>, 233 K):  $\delta = 164.8$  (s, C<sup>1</sup>), 125.4 (s, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>), 53.0 (s, C<sup>12</sup>), 52.2 (s, C<sup>6</sup>, C<sup>8</sup>), 35.7 (s, C<sup>13</sup>), 32.7 (s, C<sup>11</sup>), 22.7 (bs, C<sup>10</sup>), 22.2 (s, C<sup>7</sup>, C<sup>9</sup>), 21.2 (s, C<sup>7</sup>, C<sup>9</sup>), 10.1 ppm (s, C<sup>4</sup>, C<sup>5</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 233 K):  $\delta = 23.8$  ppm (bs).

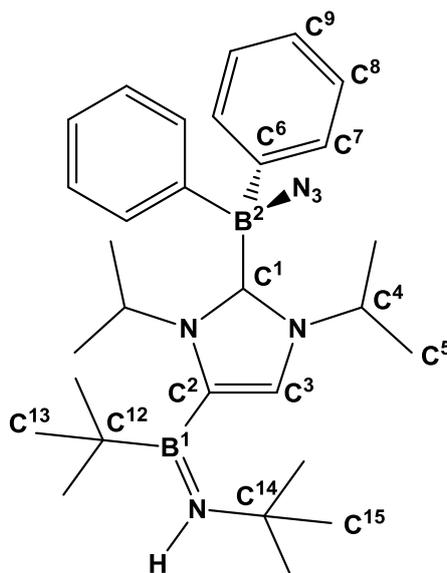
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C-H})$  2974 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2931 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2868 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1556 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>BN<sub>3</sub>: C 71.46, H 11.99, N 13.16; gefunden: C 68.64, H 11.49, N 12.37.

# Experimentaltteil

## 5.4.15 Synthese des Azidodiphenylboran-Adduktes 29

In einem Schlenkcolben wurde **26** (354 mg, 2.33 mmol) in Pentan gelöst (10 mL), Azidodiphenylboran zugetropft (482 mg, 2.33 mmol) und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen (50 mL) und im Vakuum getrocknet. **29** wurde als weißer Feststoff erhalten (700 mg, 1.95 mmol, 84%). Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Benzollösung wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.70 (m, 4H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.36 (m, 4H  $\text{C}^7\text{H}$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{C}^9\text{H}$ ), 6.33 (s, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 5.29 (bs, 1H, NH), 4.80 (m, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 4.24 (m, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 1.19 (s, 6H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 0.83 (s, 9H,  $\text{C}^{15}\text{H}$ ), 0.82 (s, 9H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 0.73 (s, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 0.62 ppm (m, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 165.0 (bs,  $\text{C}^1$ ), 150.9 (bs,  $\text{C}^6$ ), 134.3 (s,  $\text{C}^8$ ), 134.2 (s,  $\text{C}^7$ ), 132.2 (bs,  $\text{C}^2$ ), 126.2 (s,  $\text{C}^9$ ), 126.1 (s,  $\text{C}^9$ ), 117.9 (s,  $\text{C}^3$ ), 52.4 (bs,  $\text{C}^{14}$ ), 52.1, 49.9 (jeweils s,  $\text{C}^4$ ), 31.9 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 29.2 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 24.8, 23.5, 22.7, 22.6 (jeweils s,  $\text{C}^5$ ), 22.3 ppm (bs,  $\text{C}^{12}$ ).

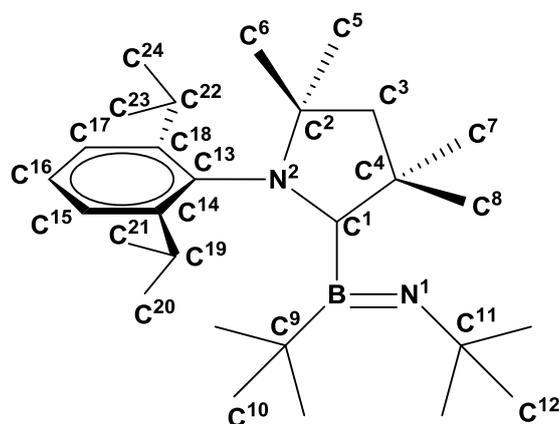
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 42.5 (bs,  $\text{B}^1$ ), -3.4 ppm (bs,  $\text{B}^2$ ).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2971 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2930 (s),  $\nu(\text{N=N})$  2103 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1738 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_6$ : C 69.90, H 8.90, N 16.86; gefunden: C 69.41, H 8.76, N 17.02.

### 5.4.16 Synthese des cAAC-Adduktes von Di-*tert*-butyliminoboran (30)

In einem Schlenkrohr wurde cAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden) (200 mg, 0.70 mmol) in Pentan (4 mL) gelöst, auf  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (1) (97.3 mg, 0.70 mmol) zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Pentan (3 x 1 mL) gewaschen, anschließend *in vacuo* getrocknet und lieferte **30** (284 mg, 0.67 mmol, 95%), als ein orangefarbenes, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliches Pulver. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = 7.30 (m, 3H,  $\text{C}^{15}\text{H}$ ,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ,  $\text{C}^{17}\text{H}$ ), 3.43 (sept, 1H,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 2.99 (sept, 1H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 2.05 (d, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 12.4 Hz), 1.95 (d, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 12.4 Hz), 1.59 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.33 (d, 3H,  $\text{C}^{23}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 1.32 (d, 3H,  $\text{C}^{24}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 1.31 (s, 12H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.27 (d, 3H,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 1.22 (s, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 1.14 (d, 3H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz), 0.58 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = 194.1 (s,  $\text{C}^1$ ), 147.9 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 147.7 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 136.5 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 129.6 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 126.1 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 125.9 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 73.8 (s,  $\text{C}^4$ ), 54.3 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 52.2 (s,  $\text{C}^3$ ), 52.1 (s,  $\text{C}^2$ ), 36.0 (s, 3 C,  $\text{C}^{12}$ ), 35.8 (s,  $\text{C}^8$ ), 32.6 (s,  $\text{C}^6$ ), 31.7 (s, 3 C,  $\text{C}^{10}$ ), 29.5 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 28.9 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 27.5 (s,  $\text{C}^{23}$ ), 27.1 (s,  $\text{C}^7$ ), 27.0 (s,  $\text{C}^{21}$ ), 26.4 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 25.9 (s,  $\text{C}^5$ ), 25.5 (s,  $\text{C}^{24}$ ), 20.1 ppm (bs,  $\text{C}^9$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = 22.2 ppm (bs).

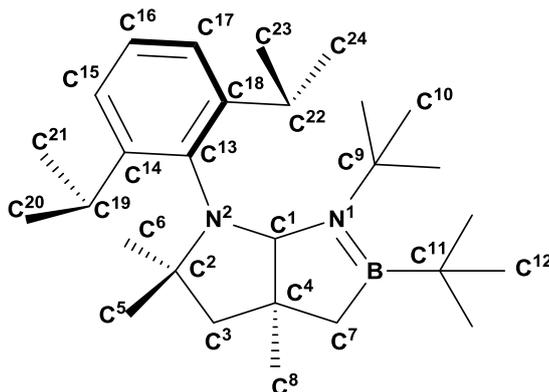
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2966 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2927 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2867 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1556 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{BN}_2$ : C 79.22, H 11.63, N 6.60; gefunden: C 79.25, H 11.60, N 6.50.

# Experimententeil

## 5.4.17 Synthese des 1,2-Azaborolidin-Derivats 31

In einem Schlenkrohr wurde cAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden) (200 mg, 0.70 mmol) in Pentan gelöst (4 mL), *t*BuB≡N*t*Bu (1) (97.3 mg, 0.70 mmol) hinzugegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in Vakuum entfernt und 31 (231 mg, 0.54 mmol, 78%) als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.12$  (m, 2H,  $\text{C}^{15}\text{H}$ ,  $\text{C}^{17}\text{H}$ ), 7.05 (s, 1H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 5.19 (s, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 3.88 (sept, 1H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.03 (sept, 1H,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.99 (m, 4H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 1.57 (s, 3H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 1.36 (d, 3H,  $\text{C}^{23}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.32 (d, 3H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.28 (s, 3H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.25 (s, 9H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 1.24 (d, 3H,  $\text{C}^{24}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.18 (d, 3H,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.09 (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 0.84 ppm (s, 3H,  $\text{C}^6\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 150.7$  (s,  $\text{C}^{17}$ ), 147.9 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 144.6 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 126.5 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 125.3 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 124.5 (s,  $\text{C}^{18}$ ), 102.2 (s,  $\text{C}^1$ ), 64.6 (s,  $\text{C}^2$ ), 58.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 53.3 (s,  $\text{C}^9$ ), 43.9 (s,  $\text{C}^4$ ), 41.6 (s,  $\text{C}^7$ ), 33.8 (s, 3 C,  $\text{C}^{10}$ ), 32.2 (s,  $\text{C}^5$ ), 31.8 (s, 3 C,  $\text{C}^{12}$ ), 30.3 (s,  $\text{C}^8$ ), 29.4 (s,  $\text{C}^6$ ), 28.5 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 27.6 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 27.4 (s,  $\text{C}^{24}$ ), 25.8 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 25.4 (s,  $\text{C}^{23}$ ), 24.7 (s,  $\text{C}^{21}$ ), 29.4 ppm (bs,  $\text{C}^{11}$ ).

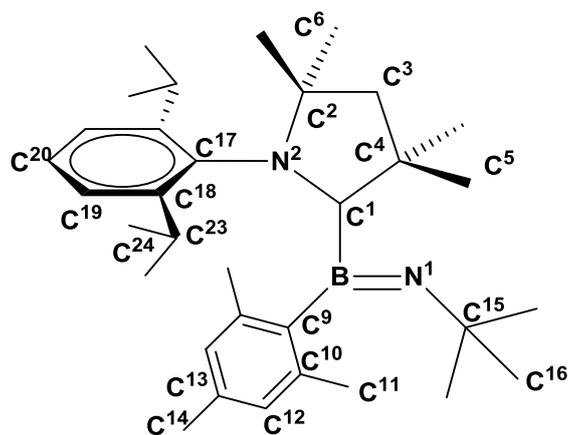
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 51.4$  ppm (bs).

$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  2962 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2937 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2866 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1456 (s).

Elementaranalyse berechnet. [%] für  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{BN}_2$ : C 79.22, H 11.63, N 6.60; gefunden: C 78.96, H 11.54, N 6.37.

5.4.18 Synthese des cAAC-Adduktes von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**32**)

In einem Schlenkrohr wurde cAAC (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden) (206 mg, 0.72 mmol) in Pentan (6 mL) gelöst, auf  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan ( $1.74\text{ mol L}^{-1}$ , 0.72 mmol, 0.4 mL) wurde zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde mit  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Pentan (3 x 2 mL) gewaschen, anschließend *in vacuo* getrocknet und lieferte **32** (275 mg, 0.67 mmol, 79%) als ein violettes, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliches Pulver. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta = 7.26$  (m, 1H,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ), 7.19 (m, 2H,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ), 6.64 (s, 2H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 2.79 (sept, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 2.20 (s, 6H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 2.19 (s, 3H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ), 2.08 (s, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 1.39 (d, 6H,  $\text{C}^{24}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 1.35 (s, 6H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.30 (d, 6H,  $\text{C}^{24}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 1.24 (s, 6H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 0.52 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta = 212.0$  (s,  $\text{C}^1$ ), 146.2 (bs,  $\text{C}^9$ ), 142.3 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 139.5 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 137.4 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 133.6 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 126.9 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 124.0 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 76.9 (s,  $\text{C}^4$ ), 53.9 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 52.3 (s,  $\text{C}^2$ ), 51.9 (s,  $\text{C}^3$ ), 32.4 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 29.5 (s,  $\text{C}^{23}$ ), 29.0 (s,  $\text{C}^{24}$ ), 27.5 (s,  $\text{C}^{24}$ ), 26.0 (s,  $\text{C}^{23}$ ), 24.5 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 23.5 (s,  $\text{C}^{24}$ ), 20.6 ppm (s,  $\text{C}^{14}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta = 29.0$  ppm (bs).

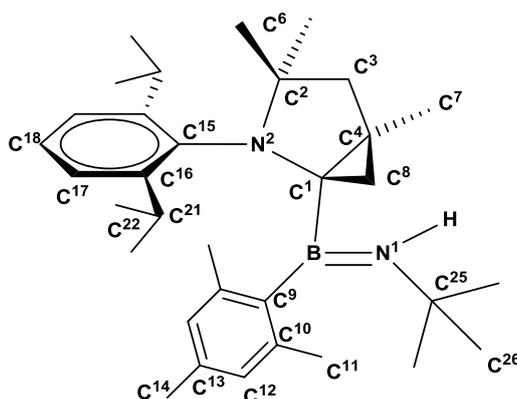
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2959 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2925 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2869 (vs),  $\nu(\text{B=N})$  1441 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{BN}_2$ : C 81.46, H 10.56, N 5.76; gefunden: C 81.04, H 10.63, N 5.50.

# Experimentaltteil

## 5.4.19 Synthese des Cyclopropan-Derivats 33

In einem Schlenkrohr wurde **32** (360 mg, 0.74 mmol) in THF (4 mL) gelöst und bei 0 °C für 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels fällt **33** (357 mg, 0.74 mmol, 99%) als ein farbloses, luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliches Pulver an. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf –30 °C erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = 7.24 (m, 3H,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ), 6.68 (s, 1H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 6.63 (s, 1H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 4.05 (s, 1H, NH), 3.86 (sept, 1H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.68 (sept, 1H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.30 (s, 3H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 2.24 (s, 3H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 2.18 (s, 3H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ), 2.04 (s, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 1.46 (d, 1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz), 1.42 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.28 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.26 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.25 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.02 (s, 3H  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.00 (s, 3H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 0.68 (d, 1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz), 0.61 (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 0.57 ppm (s, 3H,  $\text{C}^7\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = nicht beobachtet  $\text{C}^1$ , 153.7 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 152.8 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 141.6 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 140.6 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 139.2 (bs,  $\text{C}^9$ ), 138.3 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 136.7 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 128.1 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 127.7 (s,  $\text{C}^{18}$ ), 127.6 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 125.5 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 125.3 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 60.2 (s,  $\text{C}^2$ ), 51.7 (s,  $\text{C}^3$ ), 50.6 (s,  $\text{C}^{25}$ ), 29.4 (s,  $\text{C}^4$ ), 32.5 (s,  $\text{C}^6$ ), 32.2 (s,  $\text{C}^6$ ), 31.5 (s,  $\text{C}^{26}$ ), 28.7 (s,  $\text{C}^{21}$ ), 29.4 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 28.4 (s,  $\text{C}^{21}$ ), 27.1 (s,  $\text{C}^8$ ), 25.9 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 24.5 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 23.5 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 21.0 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 20.1 ppm (s,  $\text{C}^7$ ).

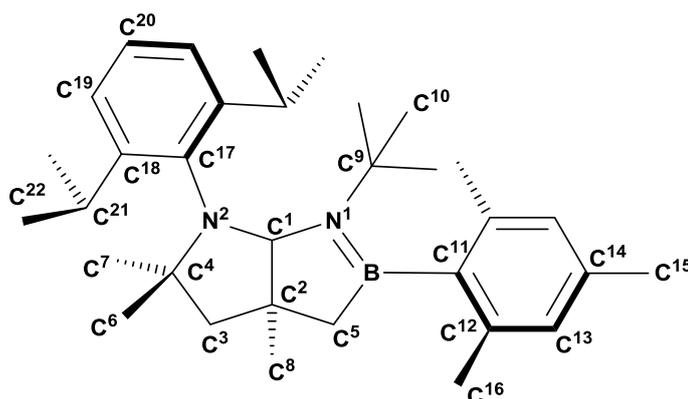
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 233 K):  $\delta$  = 41.5 ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3387 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2970 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2930 (vs),  $\nu(\text{B=N})$  1451 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{BN}_2$ : C 81.46, H 10.56, N 5.76; gefunden: C 81.06, H 10.66, N 5.71.

## 5.4.20 Synthese des 1,2-Azaborolidin-Derivats 34

In einem Schlenkrohr wurde **32** (200 mg, 0.70 mmol) in Benzol gelöst (4 mL) und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden in Vakuum entfernt und **34** (195 mg, 0.68 mmol, 98%) als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.12$  (m, 3H,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ), 6.69 (s, 2H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 5.16 (s, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 3.93 (sept, 1H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 3.05 (sept, 1H,  $\text{C}^{21}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 2.39 (s, 3H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 2.20 (s, 3H,  $\text{C}^{15}\text{H}$ ), 2.10 (s, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 1.96 (s, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 1.67 (s, 3H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.41 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.37 (s, 3H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.31 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.27 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 1.21 (d, 3H,  $\text{C}^{22}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz), 0.85 (s, 3H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 0.84 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 150.9$  (s,  $\text{C}^{18}$ ), 147.9 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 145.1 (s,  $\text{C}^{18}$ ), 141.3 (bs,  $\text{C}^{11}$ ), 137.4 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 137.3 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 136.1 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 127.9 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 127.7 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 126.7 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 125.6 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 124.7 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 100.4 (s,  $\text{C}^1$ ), 65.4 (s,  $\text{C}^4$ ), 57.7 (s,  $\text{C}^3$ ), 54.6 (s,  $\text{C}^9$ ), 48.1 (s,  $\text{C}^2$ ), 40.2 (bs,  $\text{C}^5$ ), 32.7 (s, 3 C,  $\text{C}^8$ ), 32.3 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 30.0 (s, 3 C,  $\text{C}^7$ ), 29.7 (s,  $\text{C}^6$ ), 29.2 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 27.8 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 27.2 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 25.53 27.2 (s,  $\text{C}^{22}$ ), 23.0 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 22.8 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 21.0 ppm (s,  $\text{C}^{15}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 49.9$  ppm (bs).

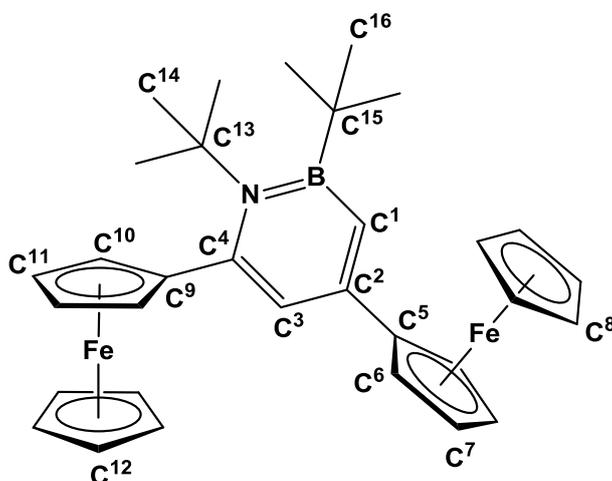
$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  2969 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2933 (s),  $\nu(\text{C-H})$  2868 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1396 (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{BN}_2$ : C 81.46, H 10.56, N 5.76; gefunden: C 81.24, H 10.91, N 5.98.

## Experimententeil

### 5.4.21 Synthese von 1,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (**35**)

In einem Schlenkrohr wurde  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  (**2**) (0.189 g, 0.21 mmol), Ethynylferrocen (1.28 g, 6.09 mmol) und *t*BuB≡N*t*Bu (**1**) (1.30 g, 9.35 mmol) in Benzol (4 mL) gelöst und 10 min refluxiert. Nach Entfernen des Lösemittels *in vacuo* wurde der Rückstand *via* Säulenchromatographie über Kieselgel mit einer Mischung aus Diethylether und Pentan (1:1) gereinigt. Aus der ersten Fraktion wurde **35** als roter Feststoff (1.18 g, 2.11 mmol, 69%) erhalten. Überschüssiges Di-*tert*-butyliminoboran dimerisierte zum entsprechenden Diazadiboretidin, was durch ein  $^{11}\text{B}$  NMR Spektrum ( $\delta = 41.0$  ppm) der Reaktionslösung bestätigt wurde. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abdampfen einer gesättigten Lösung von **35** in Benzol erhalten.



$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.30$  (d, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz), 6.90 (d, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz), 4.79 (vt, 2H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 4.56 (vt, 2H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 4.21 (vt, 2H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 4.09 (s, 5H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 4.01 (vt, 2H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 3.99 (s, 5H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.44 (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 1.36 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 149.3$  (s,  $\text{C}^4$ ), 147.8 (s,  $\text{C}^2$ ), 123.4 (bs,  $\text{C}^1$ ), 117.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 93.3 (s,  $\text{C}^9$ ), 85.4 (s,  $\text{C}^5$ ), 71.4 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 70.6 (s,  $\text{C}^8$ ), 70.3 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 69.7 (s,  $\text{C}^7$ ), 67.3 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 67.1 (s,  $\text{C}^6$ ), 60.3 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 35.0 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 32.6 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 22.7 ppm (s,  $\text{C}^{16}$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 47.1$  ppm (bs).

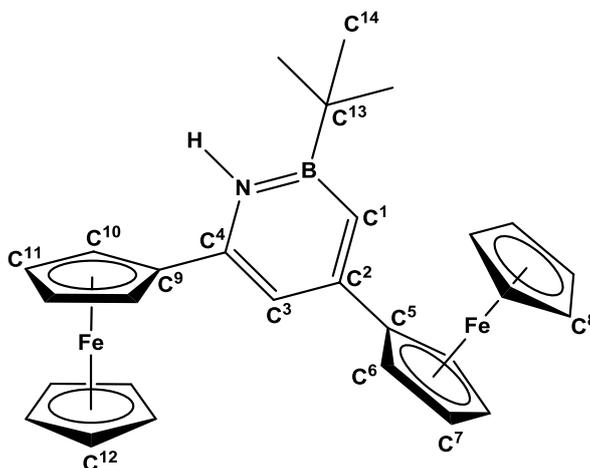
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  3094 m,  $\nu(\text{C-H})$  2965 (vs und br),  $\nu(\text{C-C})$  1591 (s),  $\nu(\text{B=N})$  1054 (s).

UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}} = 472$  nm.

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{BFe}_2\text{N}$ : C 68.74, H 6.85, N 2.50; gefunden: C 68.45, H 6.73, N 2.50.

### 5.4.22 Synthese von 2-*tert*-Butyl-4,6-diferrocenyl-1-hydro-1,2-azaborinin (36)

In einer Kugelrohrdestillationsapparatur wurde **35** (1.18 g, 2.11 mmol) für 3 h auf 200 ° erhitzt und ein rotes Öl erhalten. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und **36** nach Umkristallisation in Pentan als roter Feststoff (0.767 g, 1.53 mmol, 73%) erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.86 (bs, 1H, NH), 7.11 (d, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 6.76 (d, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 4.66 (vt, 2H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 4.42 (vt, 2H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 4.16 (vt, 2H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 4.07 (vt, 2H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 3.98 (s, 5H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 3.97 (s, 5H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 1.34 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 155.1 (s,  $\text{C}^1$ ), 143.1 (s,  $\text{C}^4$ ), 121.0 (bs,  $\text{C}^1$ ), 107.6 (s,  $\text{C}^2$ ), 87.6 (s,  $\text{C}^5$ ), 84.5 (s,  $\text{C}^9$ ), 70.1 (s,  $\text{C}^8$ ), 69.8 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 69.7 (s,  $\text{C}^7$ ), 69.6 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 67.7 (s,  $\text{C}^6$ ), 66.6 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 29.6 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 19.5 ppm (bs,  $\text{C}^{13}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 38.3 ppm (bs).

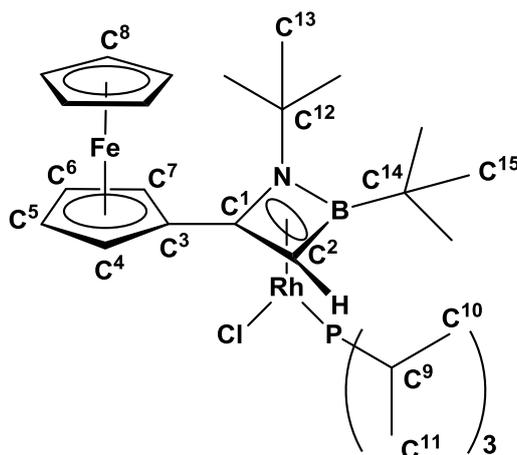
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{N-H})$  3400 (m),  $\nu(\text{C-H})$  3094 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2927 (vs und br), 1536  $\nu(\text{C=C})$  (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BFe}_2\text{N}$ : C 66.85, H 6.01, N 2.78; gefunden: C 67.07, H 6.13, N 2.63.

## Experimententeil

### 5.4.23 Synthese von $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}(\text{iPr})_3)]$ (**41**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\{\text{iPr}_3\text{P}\}_2\text{RhCl}]_2$  (**2**) (0.500 g, 0.55 mmol), Ethynylferrocen (0.230 g, 1.09 mmol) und  $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$  (**1**) (0.230 g, 1.64 mmol) in THF (4 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und im Vakuum getrocknet. **41** wurde als rotes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten (0.405 g, 0.56 mmol, 52%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Pentanlösung bei  $-0^\circ\text{C}$  über 1 d erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 4.39 (m, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 4.34 (m, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 4.00 (m, 7H, überlappt  $\text{C}^6\text{H}$ ,  $\text{C}^7\text{H}$  und  $\text{C}^8\text{H}$ ), 3.27 (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.18 (m, 3H,  $\text{C}^9\text{H}$ ), 1.64 (s, 9H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 1.43 (s, 9H,  $\text{C}^{15}\text{H}$ ), 1.19 ppm (m, 18H, überlappt  $\text{C}^{10}\text{H}$  und  $\text{C}^{11}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 102.4 (dd,  $\text{C}^1$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 12.7$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz), 79.6 (d,  $\text{C}^3$ ,  $^2J_{\text{RhC}} = 0.9$  Hz), 70.8 (s,  $\text{C}^4$ ), 70.3 (s,  $\text{C}^7$ ), 70.2 (s,  $\text{C}^6$ ), 69.7 (s,  $\text{C}^7$ ), 69.1 (s,  $\text{C}^5$ ), 55.7 (d,  $\text{C}^{12}$ ,  $^2J_{\text{RhC}} = 2.2$  Hz), 49.3 (bs,  $\text{C}^2$ ), 30.5 (s,  $\text{C}^{13}$ ,  $^3J_{\text{RhC}} = 2.9$  Hz), 29.9 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 25.9 (dd,  $\text{C}^9$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 20.7$  Hz,  $^2J_{\text{RhC}} = 1.3$  Hz), 20.9 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 20.1 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 17.1 ppm (bs,  $\text{C}^{14}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 23.5 ppm (bs).

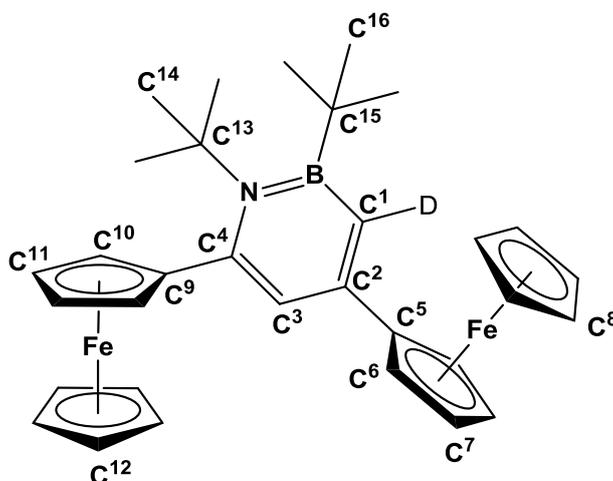
$^{31}\text{P NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 61.0 ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 195$  Hz).

$\text{IR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  3097 (m),  $\nu(\text{C-H})$  2932 (vs und br),  $\nu(\text{C=C})$  1462 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{BClFeNPRh} \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$ : C 56.73, H 8.54, N 1.95; gefunden: C 56.25, H 8.41, N 2.03.

### 5.4.24 Synthese von 1,2-Di-*tert*-butyl-3-deuterio-4,6-diferrocenyl-1,2-azaborinin (42)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{Fc})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**40**) (0.050 g, 0.070 mmol) und *d*-Ethinylferrocen (0.035 g, 0.17 mmol) in Benzol (4 mL) gelöst und vorsichtig mit einer Heißluftpistole zum refluxieren erhitzt (ca. 10 min). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand *via* Säulenchromatographie über Kieselgel mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (10:1) als Laufmittel gereinigt. Die erste Fraktion lieferte **42** als roten Feststoff (0.030 g, 0.054 mmol, 77%).



$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.30$  (s, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ), 4.79 (vt, 2H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 4.56 (vt, 2H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 4.21 (vt, 2H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 4.09 (s, 5H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 4.02 (vt, 2H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 3.99 (s, 5H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.44 (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 1.36 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ).

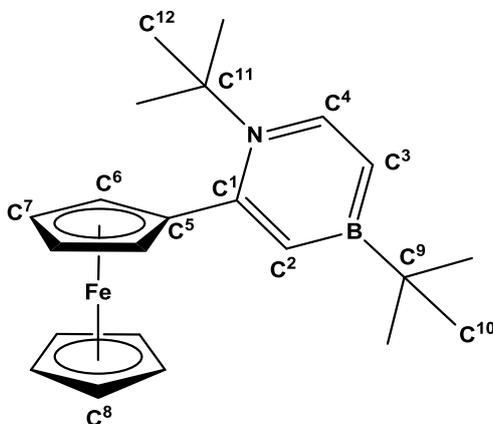
$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 149.2$  (s,  $\text{C}^4$ ), 147.7 (s,  $\text{C}^2$ ), 123.4 (t,  $\text{C}^1$ ,  $^1J_{\text{CD}} = 22.9$  Hz), 117.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 93.4 (s,  $\text{C}^9$ ), 85.3 (s,  $\text{C}^5$ ), 71.4 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 70.6 (s,  $\text{C}^8$ ), 70.3 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 69.7 (s,  $\text{C}^7$ ), 67.3 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 67.1 (s,  $\text{C}^6$ ), 60.3 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 35.0 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 32.6 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 22.7 ppm (s,  $\text{C}^{16}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 47.2$  ppm (bs).

## Experimententeil

### 5.4.25 Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-ferrocenyl-1,4-azaborinin (43)

In einem Schlenkrohr wurden  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  (**2**) (575 mg, 1.25 mmol), Ethynylferrocen (263 mg, 1.25 mmol) und  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  (**1**) (500 mg, 3.60 mmol) in THF (5 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in Benzol gelöst (4 mL), unter Acetylenatmosphäre gesetzt und die Reaktionsmischung vorsichtig mit einer Heißluftpistole für 10 min refluxiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel, mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (20:1) als Laufmittel, gereinigt. Die erste Fraktion lieferte **43** als roten Feststoff (256 mg, 0.68 mmol, 55%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.75$  (d, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz),  $7.74$  (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz),  $6.63$  (dd, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz),  $4.38$  (vt, 2H,  $\text{C}^6\text{H}$ ),  $4.11$  (s, 5H,  $\text{C}^8\text{H}$ ),  $3.94$  (vt, 2H,  $\text{C}^7\text{H}$ ),  $1.55$  (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ),  $1.01$  ppm (s, 9H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 150.7$  ( $\text{C}^1$ ),  $143.6$  ( $\text{C}^4$ ),  $131.3$  (bs,  $\text{C}^2$ ),  $118.3$  (bs,  $\text{C}^3$ ),  $96.7$  ( $\text{C}^5$ ),  $72.4$  ( $\text{C}^6$ ),  $70.7$  ( $\text{C}^8$ ),  $66.9$  ( $\text{C}^7$ ),  $62.6$  ( $\text{C}^9$ ),  $32.8$  ( $\text{C}^{12}$ ),  $30.7$  ( $\text{C}^{10}$ ),  $21.3$  ppm (bs,  $\text{C}^9$ ).

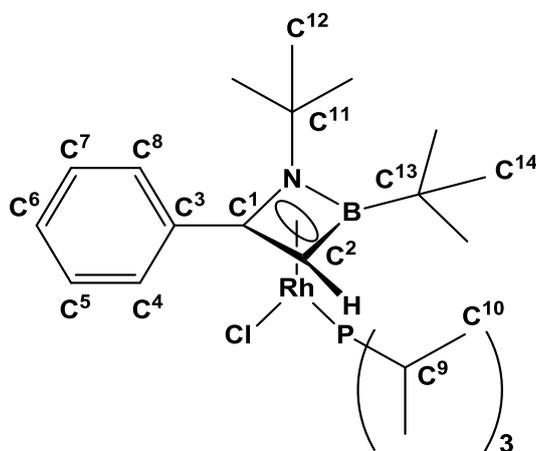
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 46.4$  ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2928 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2851 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1573 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BNFe}$ : C 70.44, H 8.06, N 3.73; gefunden: C 70.53, H 8.06, N 3.89.

5.4.26 Synthese von  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**44**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  (**2**) (693 mg, 0.76 mmol), Phenylacetylen (154 mg, 1.51 mmol) und  $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$  (**1**) (500 mg, 3.60 mmol) in THF gelöst (5 mL) und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand mit  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und **44** als an orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver (0.557 g, 1.03 mmol, 68%) erhalten. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.86$  (m, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 7.01 (m, 3H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 3.24 (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.06 (m, 3H,  $\text{C}^9\text{H}$ ), 1.41 (s, 9H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ), 1.38 (s, 9H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 1.10 (dd, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz), 1.05 ppm (dd, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 134.5$  ( $\text{C}^3$ ), 131.6 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ ), 129.3 ( $\text{C}^6$ ), 127.6 ( $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^8$ ), 105.2 (dd,  $\text{C}^1$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 14.0$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz), 56.7 ( $\text{C}^{11}$ ), 49.9 (bs,  $\text{C}^2$ ), 30.3 ( $\text{C}^{12}$ ), 29.7 ( $\text{C}^{14}$ ), 25.5 (dd,  $\text{C}^9$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 21$  Hz,  $^2J_{\text{RhC}} = 1$  Hz), 20.6 ( $\text{C}^{10}$ ), 20.1 ( $\text{C}^{10}$ ), 17.1 ppm (bs,  $\text{C}^{13}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 25.2$  ppm (bs).

$^{31}\text{P NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 60.9$  ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 193$  Hz).

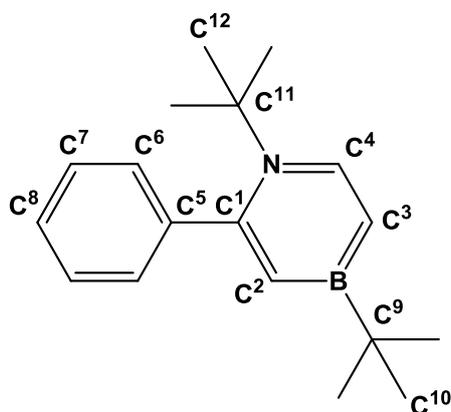
$\text{IR (cm}^{-1}\text{)}$ :  $\nu(\text{C-H})$  2932 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2872 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1454 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{BCINPRh}$ : C 55.63, H 8.40, N 2.59; gefunden: C 55.67, H 8.36, N 2.54.

## Experimentalteil

### 5.4.27 Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-phenyl-1,4-azaborinin (**45**)

In einem Schlenkrohr wurde  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**44**) (100 mg, 0.185 mmol) in Benzol gelöst (2 mL) und mit Phenylacetylen (20 mg, 0.195 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 10 min mit einer Heißluftpistole refluxiert, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde *via* Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (20:1) als Laufmittel). Die erste Fraktion lieferte **45** als farblosen Feststoff (31 mg, 0.116 mmol, 63%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.84$  (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz), 7.17 (m, 2H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 7.01 (m, 3H,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 6.74 (dd, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz), 6.62 (d, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz), 1.45 (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 0.98 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 154.8$  ( $\text{C}^1$ ), 144.8 ( $\text{C}^5$ ), 129.9 ( $\text{C}^4$ ), 129.5 ( $\text{C}^6$ ), 128.3 ( $\text{C}^7$ ), 127.7 ( $\text{C}^2$ ), 127.4 ( $\text{C}^8$ ), 119.1 (bs,  $\text{C}^3$ ), 62.9 ( $\text{C}^{11}$ ), 32.9 ( $\text{C}^{12}$ ), 30.3 ( $\text{C}^{10}$ ), 20.9 ppm (bs,  $\text{C}^9$ ).

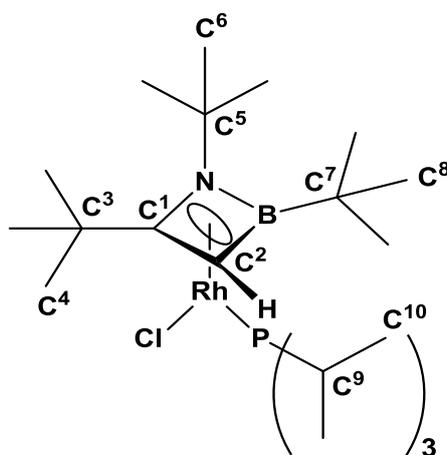
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 46.4$  ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2924 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2850 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1566 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{BN}$ : C 80.91, H 9.81, N 5.24; gefunden: C 80.60, H 9.85, N 5.50.

**5.4.28 Synthese von  $[\eta^4-1,2\text{-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{tBu})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**50**)**

In einem Schlenkrohr wurden  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2]$  (**2**) (250 mg, 0.27 mmol), *tert*-Butylacetylen (50 mg, 0.61 mmol) und *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (**1**) (500 mg, 3.60 mmol) in THF (5 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mit Pentan gewaschen, in Pentan umkristallisiert und **50** als orangefarbener, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (20 mg, 3.85  $\mu\text{mol}$ , 14%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H}$  NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 3.03 (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.17 (s, 3H,  $\text{C}^9\text{H}$ ), 1.57 (s, 9H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.36 (s, 9H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.24 (s, 9H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 1.20 ppm (m, 18H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 119.7 (dd,  $\text{C}^1$ ,  $^1J_{\text{RhC}} = 13.8\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 2.8\text{ Hz}$ ), 56.0 (d,  $\text{C}^5$ ,  $^2J_{\text{RhC}} = 2.1\text{ Hz}$ ), 47.8 ( $\text{C}^2$ ), 32.9 (bs,  $\text{C}^3$ ), 32.1 ( $\text{C}^6$ ), 30.4 ( $\text{C}^8$ ), 29.7 ( $\text{C}^4$ ), 25.9 (s,  $\text{C}^9$ ), 20.3 ( $\text{C}^{10}$ ), 20.4 ( $\text{C}^{10}$ ), 17.1 ppm (bs,  $\text{C}^7$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 23.9 ppm (bs).

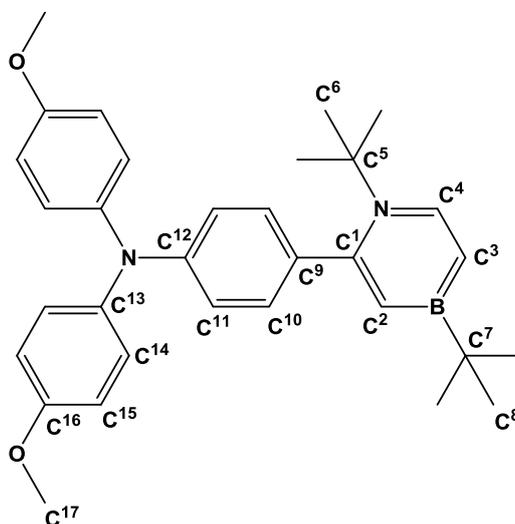
$^{31}\text{P}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 55.1 ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 191\text{ Hz}$ ).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2959 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2934 (vs und br),  $\nu(\text{C=C})$  1458 (m).

## Experimentaltteil

### 5.4.29 Synthese von 4-(1,4-Di-*tert*-1,4-azaborinin-2-yl) *N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**52**)

In einem Schlenkrohr wurde [ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)C(H)}RhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)] (**5**) (578 mg, 1.28 mmol) in Benzol gelöst (20 mL) und 4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (420 mg, 1.28 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig für 15 min mit einer Heißluftpistole zum Sieden erhitzt, alle flüchtigen Bestandteile wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: (2:1) Petrolether/Dichlormethan). Die erste Fraktion lieferte **52** als gelben Feststoff (110 mg, 0.23 mmol, 18%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Petroletherlösung erhalten (110 mg, 0.23 mmol, 18%).



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.88 (m, 1H, C<sup>4</sup>H), 7.10 (m, 6H, C<sup>10</sup>H & C<sup>15</sup>H überlappt), 6.99 (m, 2H, C<sup>11</sup>H), 6.73 (m, 6H, C<sup>2</sup>H & C<sup>3</sup>H & C<sup>14</sup>H überlappt), 3.30 (s, 6H, C<sup>17</sup>H), 1.46 (s, 9H, C<sup>8</sup>H), 1.12 ppm (s, 9H, C<sup>6</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 156.7 (s, C<sup>16</sup>), 155.1 (s, C<sup>1</sup>), 148.5 (s, C<sup>9</sup>), 142.7 (s, C<sup>4</sup>), 141.2 (s, C<sup>13</sup>), 136.8 (s, C<sup>12</sup>), 130.2 (s, C<sup>10</sup> & C<sup>15</sup>), 128.4 (C<sup>2</sup>), 127.2 (s, C<sup>11</sup>), 119.4 (s, C<sup>14</sup>), 115.3 (s, C<sup>3</sup>), 62.9 (s, C<sup>5</sup>), 55.0 (s, C<sup>17</sup>), 33.0 (s, C<sup>6</sup>), 30.1 (s, C<sup>8</sup>), 21.0 ppm (bs, C<sup>7</sup>).

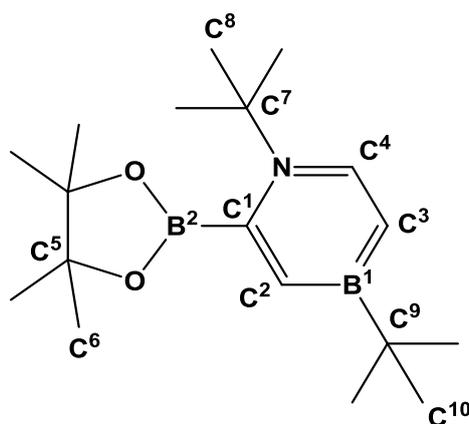
<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 47.5 ppm (bs).

IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-H) 2923 (s),  $\nu$ (C-H) 2840 (s),  $\nu$ (C=C) 1565 (vs).

ESI-MS (M + H<sup>+</sup>, high resolution): berechnet: 494.31047 m/z; gefunden: 494.30908 m/z;  $\Delta$  = 2.83 ppm.

### 5.4.30 Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-pinakolboryl-1,4-azaborinin (53)

In einem Schlenkrohr wurde  $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{tBu})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**5**) (1,59 g, 3.50 mmol) in Benzol (10 mL) vorgelegt und unter Rühren 2-Ethynyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0.532 g, 3.50 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 10 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt. Die erste Fraktion lieferte **53** als farblosen Feststoff (404 mg, 1.37 mmol, 39%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Pentanlösung auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.81 (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz), 7.33 (d, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz), 6.90 (dd, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3$  Hz), 1.42 (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ) 1.32 (s, 9H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.13 ppm (s, 12H,  $\text{C}^6\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 141.3 ( $\text{C}^4$ ), 129.3 ( $\text{C}^2$ ), 128.4 ( $\text{C}^1$ ), 119.6 ( $\text{C}^3$ ), 84.0 ( $\text{C}^5$ ), 60.9 ( $\text{C}^7$ ), 31.2 ( $\text{C}^8$ ), 30.4 ( $\text{C}^{10}$ ), 24.6 ( $\text{C}^6$ ), 20.2 ppm (bs,  $\text{C}^9$ ).

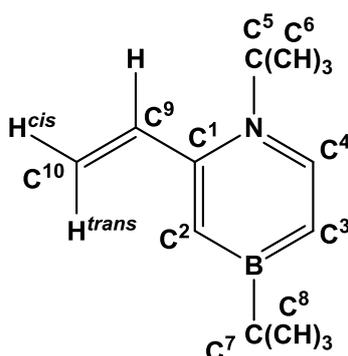
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 46.7 (bs,  $\text{B}^1$ ), 30.1 ppm (bs,  $\text{B}^2$ ).

EI-MS: berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{NO}_2$ : 317.27 m/z, gefunden: 317.3 m/z ( $\text{M}^+$ ), 302.3 m/z ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 260.2 m/z ( $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ).

## Experimentalteil

### 5.4.31 Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-vinyl-1,4-azaborinin (54)

In einem Schlenkrohr wurde [ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)C(H)}RhCl(PiPr<sub>3</sub>)] (**5**) (400 mg, 0.88 mmol) in 5 mL Benzol gelöst, auf  $-78$  °C gekühlt und Vinylacetylen (0.4 ml, 284 mg, 5.45 mmol) wurde hinzukondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min refluxiert, alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand *via* Flash Chromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Pentan). Das erhaltene Öl wurde anschließend fraktionierend destilliert und **54** als farblose Flüssigkeit erhalten (110 mg, 0.51 mmol, 58%).



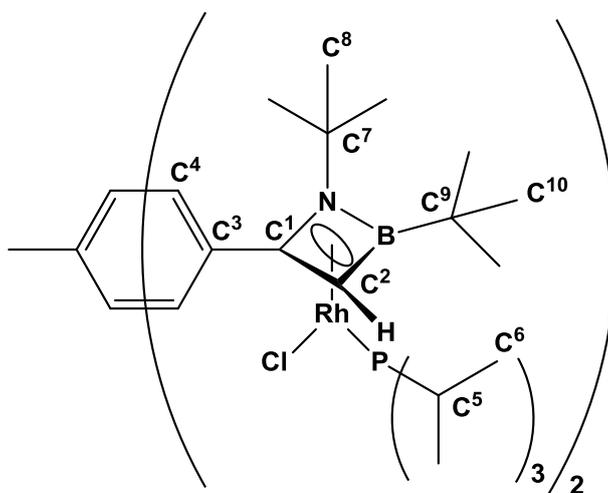
$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 8.04 (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.7$  Hz), 7.33 (dd, 1H,  $\text{C}^9\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 16.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz), 6.57 (d, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz), 6.26 (dd, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz), 5.61 (d, 1H,  $\text{C}^{10}\text{H}^{\text{trans}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 16.7$  Hz), 5.31 (d, 1H,  $\text{C}^{10}\text{H}^{\text{cis}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz), 1.69 (s, 9H,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 1.04 ppm (s, 9H,  $\text{C}^8\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 152.9 (s,  $\text{C}^1$ ), 142.0 (s,  $\text{C}^4$ ), 140.5 (s,  $\text{C}^9$ ), 124.6 (bs,  $\text{C}^2$ ), 118.8 (bs,  $\text{C}^3$ ), 117.3 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 62.7 (s,  $\text{C}^5$ ), 32.2 (s,  $\text{C}^6$ ), 30.2 (s,  $\text{C}^2$ ), 20.8 ppm (s,  $\text{C}^{10}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 46.7 ppm (bs).

**5.4.32 Synthese von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)CRhCl(P*t*Pr<sub>3</sub>)]benzol (55)**

In einem Schlenkrohr wurden [ $\{(\textit{tPr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2$ ] (**2**) (154 mg, 0.168 mmol), 1,4-Diethinylbenzol (21.7 mg, 0.168 mmol), *t*BuB $\equiv$ N*t*Bu (**1**) (200 mg, 1.44 mmol) in THF (4 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan bei –30 °C gewaschen und anschließend getrocknet. **55** wurde als orangefarbener, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (39 mg, 0.04 mmol, 24%) erhalten. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei –30 °C wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.79 (s, 4H,  $\text{C}^4\text{H}$ ), 3.22 (s, 2H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.09 (m, 6H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 1.42 (s, 18H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 1.37 (s, 18H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 1.09 ppm (m, 36H,  $\text{C}^6\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 130.7 ( $\text{C}^4$ ), 128.6 ( $\text{C}^3$ ), 104.2 ( $\text{C}^1$ ), 56.7 ( $\text{C}^7$ ), 49.6 (bs,  $\text{C}^2$ ), 56.7 ( $\text{C}^{11}$ ), 30.3 ( $\text{C}^8$ ), 29.6 ( $\text{C}^{10}$ ), 25.5 (d,  $\text{C}^5$ ,  $J_{\text{PC}} = 21.1$  Hz), 20.7 ( $\text{C}^6$ ), 20.1 ( $\text{C}^6$ ), 17.1 ppm (bs,  $\text{C}^{13}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 26.3 ppm (bs).

$^{31}\text{P NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 61.1 ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 193$  Hz).

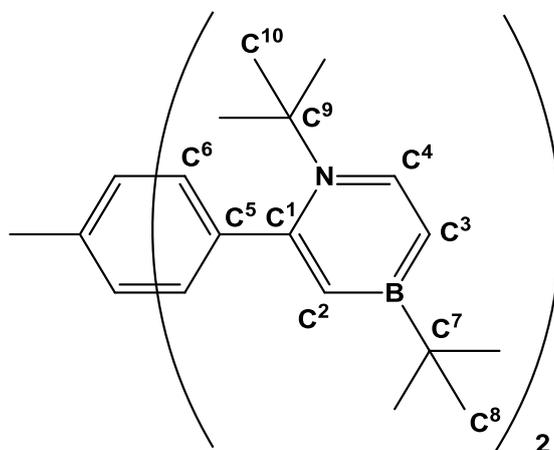
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2958 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2933 (vs und br),  $\nu(\text{C=C})$  1465 (m).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ : C 52.77, H 8.45, N 2.80; gefunden: C 54.78, H 8.43, N 2.44.

## Experimentalteil

### 5.4.33 Synthese von 1,4-Bis(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin-2-yl)benzol (**56**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[(iPr_3P)_2RhCl]_2$  (**2**) (235 mg, 0.26 mmol), 1,4-Diethinylbenzol (263 mg, 1.25 mmol) und  $tBuB\equiv NtBu$  (**1**) (500 mg, 3.60 mmol) in THF (5 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum destillativ entfernt, der Rückstand in Benzol gelöst (4 mL), die Argonatmosphäre durch Acetylen ersetzt und die Reaktionsmischung wurde für 10 min mit einer Heißluftpistole refluxiert. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: (6:1) Pentan/Dichlormethan). Die erste Fraktion lieferte **56** als farblosen Feststoff (73 mg, 0.22 mmol, 43%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Benzollösung erhalten.



$^1H$  NMR (500.1 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.84 (d, 2H,  $C^4H$ ,  $^3J_{HH} = 10$  Hz), 7.08 (m, 4H,  $C^6H$ ), 6.76 (dd, 1H,  $C^3H$ ,  $^3J_{HH} = 10$  Hz,  $^4J_{HH} = 3$  Hz), 6.73 (dd, 1H,  $C^3H$ ,  $^3J_{HH} = 10$  Hz,  $^4J_{HH} = 3$  Hz), 6.67 (d, 1H,  $C^2H$ ,  $^4J_{HH} = 3$  Hz), 6.61 (d, 1H,  $C^2H$ ,  $^4J_{HH} = 3$  Hz), 1.47 (s, 9H,  $C^8H$ ), 1.44 (s, 9H,  $C^8H$ ), 1.04 (s, 9H,  $C^{10}H$ ), 0.99 ppm (s, 9H,  $C^{10}H$ ).

$^{13}C$  NMR (125.8 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 154.3 ( $C^1$ ), 144.0 ( $C^5$ ), 143.9 ( $C^5$ ), 142.9 ( $C^4$ ), 142.6 ( $C^4$ ), 128.7 ( $C^6$ ), 128.3 ( $C^2$ ), 119.2 ( $C^3$ ), 63.2 ( $C^9$ ), 62.9 ( $C^9$ ), 33.8 ( $C^8$ ), 32.9 ( $C^8$ ), 30.3 ( $C^{10}$ ), 21.0 ppm (bs,  $C^7$ ).

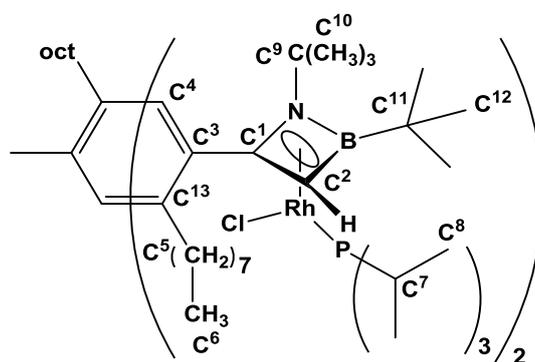
$^{11}B$  NMR (160.5 MHz,  $C_6D_6$ , 296 K):  $\delta$  = 46.5 ppm (bs).

IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(C-H)$  2925 (vs und br),  $\nu(C-H)$  2850 (vs),  $\nu(C=C)$  1572 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $C_{30}H_{46}B_2N_2$ : C 78.96, H 10.16, N 6.14; gefunden: C 78.71, H 9.92, N 6.34.

### 5.4.34 Synthese von 1,4-Bis[ $\eta^4$ -1,2-{B(*t*Bu)N(*t*Bu)C(H)CRhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)}]-2,5-dioctylbenzol (**60**)

**2** (140 mg, 0.153 mmol), 1,4-Diethinyl-2,5-dioctylbenzol (54.0 mg, 0.154 mmol) und *t*BuB≡N*t*Bu (**1**) (300 mg, 2.16 mmol) wurden in THF (3 mL) gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet und **60** (77 mg, 0.06 mmol, 41%) als orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten. Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung von **60** wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 8.56 (s, 1H, C<sup>4</sup>H), 8.39 (s, 1H, C<sup>4</sup>H), 3.37 (bs, 1H, C<sup>2</sup>H), 3.34 (bs, 1H, C<sup>2</sup>H), 3.23-3.02 (m, 2H, C<sup>5</sup>H), 2.85-2.70 (m, 2H, C<sup>5</sup>H), 2.12 (m, 6H, C<sup>7</sup>H), 1.91-1.71 (m, 4H, C<sup>5</sup>H), 1.57-1.48 (s, 4H, C<sup>5</sup>H), 1.43 (s, 9H, C<sup>12</sup>H), 1.42 (s, 9H, C<sup>12</sup>H), 1.40 (s, 9H, C<sup>10</sup>H), 1.37 (s, 9H, C<sup>10</sup>H), 1.35-1.30 (s, 16H, C<sup>5</sup>H), 1.23-1.09 (m, 72H, C<sup>8</sup>H), 0.93 ppm (m, 6H, C<sup>6</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 138.5 (s, C<sup>Ph</sup>), 138.0 (s, C<sup>Ph</sup>), 134.4 (s, C<sup>Ph</sup>), 133.7 (s, C<sup>Ph</sup>), 133.5 (s, C<sup>Ph</sup>), 128.4 (s, C<sup>1</sup>), 56.9 (d, C<sup>9</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 1.9 Hz), 56.7 (d, C<sup>9</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CN</sub> = 1.9 Hz), 50.5 (s, C<sup>2</sup>), 50.2 (s, C<sup>2</sup>), 34.4 (s, C<sup>5</sup>), 33.9 (s, C<sup>5</sup>), 32.5 (s, C<sup>5</sup>), 32.4 (s, C<sup>5</sup>), 32.3 (s, C<sup>5</sup>), 30.6 (s, C<sup>5</sup>), 30.4 (s, C<sup>5</sup>), 30.3 (s, C<sup>10</sup>), 29.9 (s, C<sup>5</sup>), 29.8 (s, C<sup>5</sup>), 29.6 (s, C<sup>12</sup>), 29.5 (s, C<sup>12</sup>), 25.5 (d, C<sup>7</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.7 Hz), 25.3 (d, C<sup>7</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.7 Hz), 23.1 (s, C<sup>5</sup>), 20.8 (s, C<sup>8</sup>), 20.3 (s, C<sup>8</sup>), 20.1 (s, C<sup>8</sup>), 17.1 (bs, C<sup>11</sup>), 14.4 (s, C<sup>6</sup>), 14.3 ppm (s, C<sup>6</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 27.4 ppm (bs).

<sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 60.7 (d, 1P, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 194Hz), 60.4 ppm (d, 1P, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 194Hz).

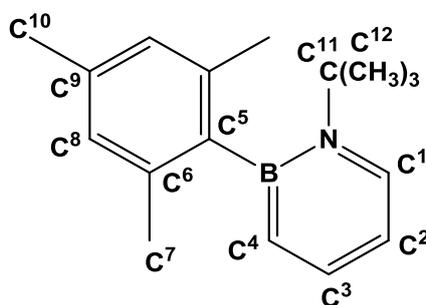
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-H) 2929 (vs and br),  $\nu$ (C-H) 2844 (vs),  $\nu$ (C=C) 1458 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>60</sub>H<sub>114</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>: C 58.88, H 9.39, N 2.29; gefunden: C 58.78, H 9.49, N 2.17.

# Experimentalteil

## 5.4.35 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-1,2-azaborinin (**61**)

In einem Schlenkrohr wurde  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  (135 mg, 0.15 mmol) in Benzol gelöst (4 mL) eine Lösung aus (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan (0.40 mL, 1.74 mol L<sup>-1</sup>, 0.70 mmol,) zugegeben. Die Argonatmosphäre wurde durch eine Acetylenatmosphäre ersetzt und die Reaktionsmischung vorsichtig mit einer Heißluftpistole refluxiert. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: (10:1) Pentane /Diethylether). Die erste Fraktion lieferte **61** als farblosen Feststoff (80 mg, 0.32 mmol, 46%). Durch Abdampfen einer Pentanlösung bei -30 °C wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.48 (m, 1H, C<sup>1</sup>H), 7.27 (m, 1H, C<sup>3</sup>H), 6.85 (m, 2H, C<sup>8</sup>H), 6.78 (m, 1H, C<sup>4</sup>H), 6.24 (m, 1H, C<sup>2</sup>H), 2.25 (s, 3H, C<sup>10</sup>H), 2.21 (s, 6H, C<sup>7</sup>H), 1.17 ppm (s, 9H, C<sup>12</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 144.8 (bs, C<sup>5</sup>), 141.1 (s, C<sup>1</sup>), 137.4 (s, C<sup>6</sup>), 135.9 (s, C<sup>3</sup>), 135.5 (s, C<sup>10</sup>), 133.5 (bs, C<sup>4</sup>), 127.2 (s, C<sup>8</sup>), 111.0 (s, C<sup>2</sup>), 60.1 (s, C<sup>11</sup>), 31.8 (s, C<sup>12</sup>), 23.6 (s, C<sup>7</sup>), 21.0 ppm (s, C<sup>10</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 37.1 ppm (bs).

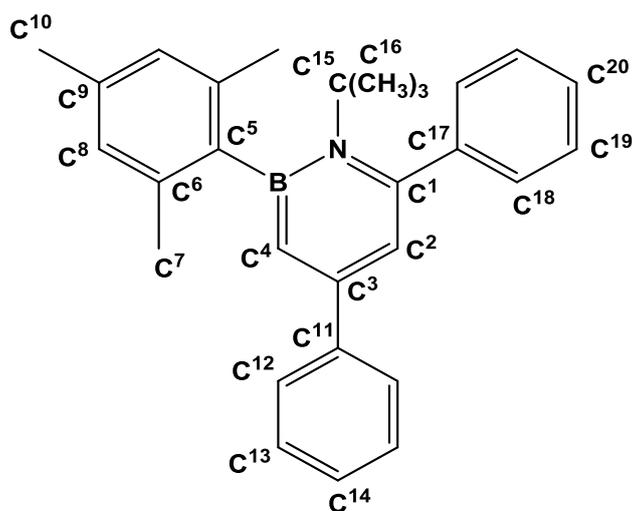
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-H) 3005 (vs und br),  $\nu$ (C-H) 2980 (vs),  $\nu$ (C=C) 1609 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>BN: C 80.64, H 9.55, N 5.53; gefunden: C 80.63, H 9.52, N 5.56.

#### 5.4.36 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-4,6-diphenyl-1,2-azaborinin (**62**)

In einem Schlenkrohr wurde  $[\{(iPr_3P)_2RhCl\}_2]$  (100 mg, 0.11 mmol) in Benzol gelöst (3 mL), eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan ( $1.74 \text{ mol L}^{-1}$ , 0.70 mmol, 0.40 mL) sowie Phenylacetylen (200 mg, 1.96 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 10 min zum Sieden erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde *via* Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (ALOX V) mit Pentan als Laufmittel, gereinigt. Die erste Fraktion lieferte **62** als farblosen und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff (113 mg, 0.27 mmol, 39%).

*Alternative Synthese von 62:* In einem Schlenkrohr wurde  $[\eta^4\text{-1,2-}\{B(\text{Mes})N(t\text{Bu})C(H)C(C_6H_5)\}RhCl(PiPr_3)]$  (**64**) (225 mg, 0.37 mmol) in Benzol gelöst (4 mL) und mit Phenylacetylen versetzt (38 mg, 0.37 mmol). Die Reaktionslösung wurde für 10 min zum Sieden erhitzt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (ALOX V), mit Pentan als Laufmittel, gereinigt. Die erste Fraktion lieferte **62** als farblosen Feststoff (246 mg, 0.75 mmol, 79%). Durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.59 (m, 2H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 7.43 (m, 2H,  $\text{C}^{18}\text{H}$ ), 7.12 (m, 6H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ,  $\text{C}^{20}\text{H}$ ), 7.02 (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz), 6.95 (s, 2H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 6.58 (d, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz), 2.42 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 1.32 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 152.5 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 151.9 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 146.3 (bs,  $\text{C}^5$ ), 145.2 (s,  $\text{C}^1$ ), 141.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 138.1 (s,  $\text{C}^6$ ), 136.2 (s,  $\text{C}^9$ ), 129.8 (s,  $\text{C}^{18}$ ), 129.4 (bs,  $\text{C}^4$ ), 128.8 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 128.2 (s,  $\text{C}^8$ ), 128.1 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 127.4 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 127.3 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 118.4 (s,  $\text{C}^2$ ), 62.4 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 34.5 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 24.4 (s,  $\text{C}^7$ ), 21.5 ppm (s,  $\text{C}^{10}$ ).

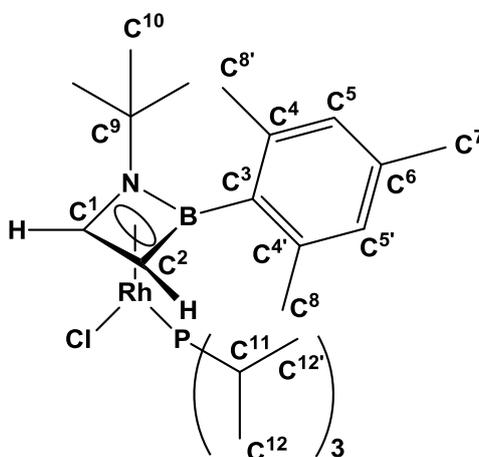
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 41.3 ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2975 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2919 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1590 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1438 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1184.

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{BN}$ : C 85.92, H 7.95, N 3.46; gefunden: C 85.47, H 8.21, N 3.24.

5.4.37 Synthese von  $[\eta^4-1,2\text{-B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**63**)

In einem Schlenkrohr wurde  $[(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$  (**2**) (1.00 g, 1.09 mmol) in Pentan gelöst (10 mL) und Acetylen für 1 min durch diese Lösung geleitet. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand in THF (20 mL) gelöst und eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan (5 mL,  $1.74 \text{ mol L}^{-1}$ , 8.70 mmol) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile *in vacuo* wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 x 5 mL) und das Lösemittel entfernt. **63** wurde als Rohprodukt mit geringen Verunreinigungen als ein orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten (530 mg, 1.08 mmol, 46% basierend auf der monomeren Rhodiumspezies **2**). Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 6.70$  (s, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 3.53 (s, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ), 3.24 (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 2.19 (m, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$  &  $\text{C}^{11}\text{H}$  überlappt), 1.28 (m, 9H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ) 1.05 (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 0.94 ppm (m, 9H  $\text{C}^{12}\text{H}$ ).

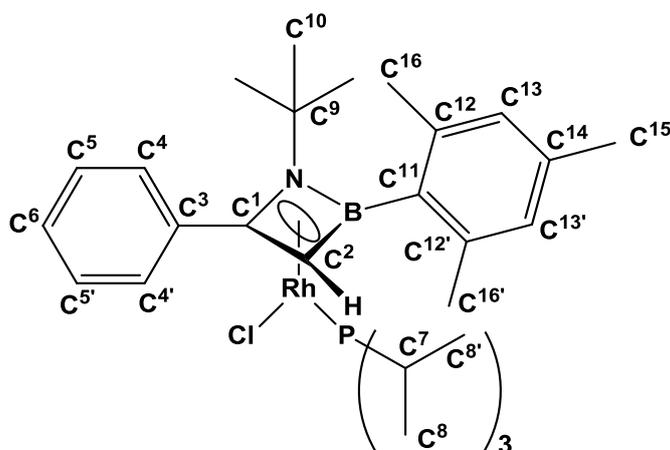
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 29.5$  ppm (bs).

$^3\text{P NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 57.6$  ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 192$  Hz).

## Experimententeil

### 5.4.38 Synthese von $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\}\text{RhCl}(\text{P}(\text{tBu})\text{Pr}_3)]$ (**64**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2]$  (**2**) (970 mg, 1.05 mmol) und Phenylacetylen (216 mg, 2.10 mmol) in THF gelöst (8 mL), mit eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan (4 mL,  $1.74 \text{ mol L}^{-1}$ , 6.96 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wurde der Rückstand mit Pentan gewaschen (3 x 3 mL), im Vakuum getrocknet und **64** als orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten (883 mg, 1.47 mmol, 70%). Durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 8.03$  (m, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^{5'}\text{H}$ ), 7.04 (m, 3H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^{4'}\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ), 6.88 (s, 1H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 6.86 (s, 1H,  $\text{C}^{13'}\text{H}$ ), 3.42 (s, 3H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 3.08 (s, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ), 2.73 (s, 3H,  $\text{C}^{16'}\text{H}$ ), 2.17 (m, 6H,  $\text{C}^{15}\text{H}$  and  $\text{C}^7\text{H}$ , überlappt), 1.29 (s, 9H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 1.10 (m, 9H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 0.89 ppm (m, 9H,  $\text{C}^8'\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 141.5$  (s,  $\text{C}^{12}$ ), 140.5 (s,  $\text{C}^{12'}$ ), 138.3 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 134.4 (s,  $\text{C}^3$ ), 131.4 (s,  $\text{C}^5, \text{C}^{5'}$ ), 129.6 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 128.6 (s,  $\text{C}^4, \text{C}^{4'}, \text{C}^6$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{13'}$ ), 104.8 (s,  $\text{C}^1$ ), 100.1 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 57.2 (d,  $\text{C}^9$ ,  $^1J_{\text{CN}} = 3.0 \text{ Hz}$ ), 49.7 (bs,  $\text{C}^2$ ), 29.5 (s,  $\text{C}^{10}$ ), 26.9 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 25.1 (s,  $\text{C}^7$ ), 24.9 (s,  $\text{C}^7$ ), 23.9 (s,  $\text{C}^{16'}$ ), 21.3 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 20.1 (s,  $\text{C}^8$ ), 19.7 ppm (s,  $\text{C}^8'$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 21.9$  ppm (bs).

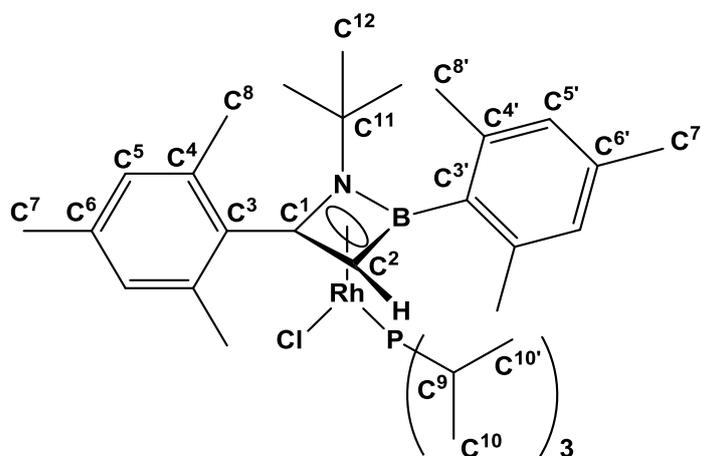
$^{31}\text{P NMR}$  (202.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 59.8$  ppm (d,  $^1J_{\text{RhP}} = 196 \text{ Hz}$ ).

$\text{IR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2957 (vs and br),  $\nu(\text{C-H})$  2926 (vs),  $\nu(\text{C-H})$  2358 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  2336 (m).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{BCINPRh}$ : C 59.18, H 8.94, N 2.30; gefunden: C 60.94, H 8.21, N 2.12.

5.4.39 Synthese von  $[\eta^4\text{-1,2-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Mes})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**65**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2]$  (975 mg, 1.06 mmol) und Mesitylacetylen (216 mg, 2.12 mmol) in THF gelöst (10 mL) und eine Lösung von (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**23**) in Heptan (3 mL, 2.63 mol L<sup>-1</sup>, 7.89 mmol) zugetropft. Die Reaktionslösung 12 h gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt, der ausgefallene Rückstand mit Pentan (3 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **65** wurde orangefarbenes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten (827 mg, 1.28 mmol, 61%). Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei -30 °C erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 6.88, 6.86, 6.70, 6.67 (jeweils s, 4H, C<sup>5</sup>H/C<sup>5'</sup>H), 3.69, 3.47, 2.80, 2.70 (jeweils s, 12H, C<sup>8</sup>H/C<sup>8'</sup>H), 3.23 (s, 1H, C<sup>2</sup>H), 2.17 (m, 3H, C<sup>9</sup>H), 2.15, 2.00 (jeweils s, 6H, C<sup>7</sup>H/C<sup>7'</sup>H), 1.28 (s, 9H, C<sup>12</sup>H), 1.01 ppm (m, 18H, C<sup>10</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 142.5, 141.8, 139.4, 139.2, 138.3, 137.4 (jeweils s, C<sub>q</sub>Mes), 130.5, 129.2, 129.0, 128.0 (jeweils s, C<sub>H</sub>Mes), 105.2 (dd, C<sup>1</sup>, <sup>1</sup>J<sub>RhC</sub> = 14.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.0 Hz), n.o. (C<sup>3</sup>/C<sup>3'</sup>), 56.8 (s, C<sup>11</sup>), 53.2 (bs, C<sup>2</sup>), 28.9 (d, C<sup>12</sup>, J<sub>CN</sub> = 3.0 Hz) 27.9, 25.9, 25.2, 23.9, 21.2, 20.9 (jeweils s, C<sub>Methyl</sub>Mes), 24.9 (d, C<sup>7</sup>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 20.7 Hz), 19.9, 19.2 ppm (jeweils s, C<sup>10</sup>).

<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 19.7 ppm (bs).

<sup>31</sup>P NMR (202.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 55.8 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 196 Hz).

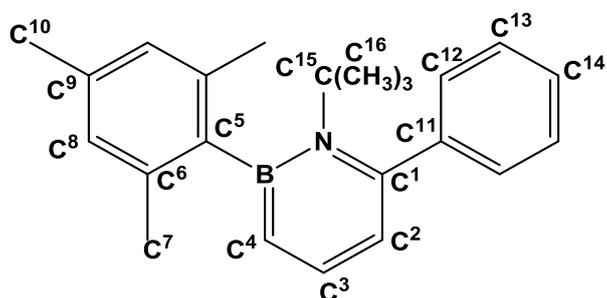
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C–H) 2958 (s),  $\nu$ (C–H) 2926 (s),  $\nu$ (C=C) 1609 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>33</sub>H<sub>53</sub>BClNPRh: C 61.55, H 8.30, N 2.18; gefunden: C 61.26, H 8.30, N 2.08.

## Experimentalteil

### 5.4.40 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-6-phenyl-1,2-azaborinin (66)

In einem Schlenkrohr wurde  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**64**) (500 mg, 0.83 mmol) in 5 mL Benzol gelöst und die Argonatmosphäre durch Acetylen ersetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min mit einer Heißluftpistole zum Sieden erhitzt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: (10:1) Pentan/Diethylether). Die erste Fraktion lieferte **66** als farblosen Feststoff (255 mg, 0.77 mmol, 93%). Durch langsames Abdampfen einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.37$  (dd, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz), 7.34 (m, 2H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 7.07 (m, 3H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 6.91 (m, 2H,  $\text{C}^{11}\text{H}$ ), 6.75 (dd, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 6.13 (dd, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz), 2.39 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{C}^9\text{H}$ ), 1.28 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 151.5$  (s,  $\text{C}^1$ ), 146.5 (bs,  $\text{C}^5$ ), 145.1 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 141.1 (s,  $\text{C}^3$ ), 137.9 (s,  $\text{C}^6$ ), 136.1 (s,  $\text{C}^9$ ), 133.5 (bs,  $\text{C}^4$ ), 129.3 (s,  $\text{C}^8$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 127.7 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 127.3 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 119.1 (s,  $\text{C}^2$ ), 62.6 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 34.5 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 24.3 (s,  $\text{C}^7$ ), 21.3 ppm (s,  $\text{C}^{10}$ ).

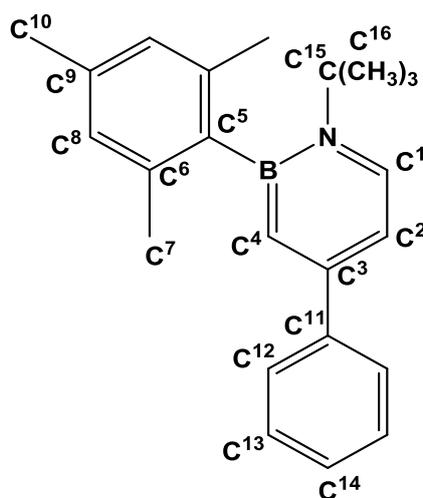
$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 41.0$  ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2981 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2917 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1586 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1524 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BN}$ : C 83.89, H 8.57, N 4.25; gefunden: C 83.84, H 8.40, N 4.05.

### 5.4.41 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-mesityl-4-phenyl-1,2-azaborinin (67)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**63**) (500 mg, 0.95 mmol) und Phenylacetylen (100 mg, 0.98 mmol) in Benzol gelöst (5 mL) und die Reaktionslösung 10 min refluxiert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: (10:1) Pentan/Diethylether). Die erste Fraktion lieferte **67** als farblosen Feststoff (246 mg, 0.75 mmol, 79%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.62 (m, 2H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 7.37 (d, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz), 7.19 (m, 2H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 7.13 (m, 1H,  $\text{C}^{14}\text{H}$ ), 7.00 (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz), 6.64 (dd, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz), 2.28 (s, 3H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 2.24 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 1.21 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 152.6 (s,  $\text{C}^3$ ), 145.2 (bs,  $\text{C}^5$ ), 142.1 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 138.0 (s,  $\text{C}^6$ ), 137.3 (s,  $\text{C}^1$ ), 136.0 (s,  $\text{C}^9$ ), 130.2 (bs,  $\text{C}^4$ ), 128.9 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 127.6 (s,  $\text{C}^8$ ), 127.3 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 110.6 (s,  $\text{C}^2$ ), 60.2 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 32.1 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 24.1 (s,  $\text{C}^7$ ), 21.4 ppm (s,  $\text{C}^{10}$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 37.5 ppm (bs).

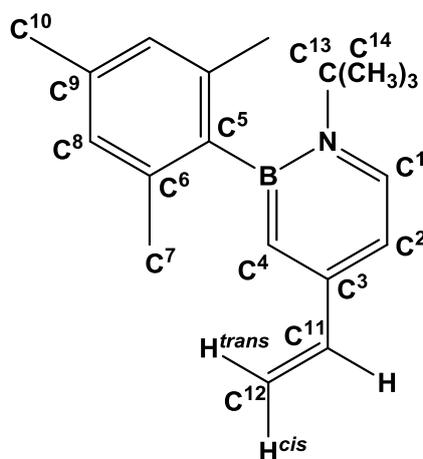
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2979 (vs und br),  $\nu(\text{C-H})$  2916 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1612 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1501 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1194. (s).

Elementaranalyse berechnet [%] für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BN}$ : C 83.89, H 8.57, N 4.25; gefunden: C 83.16, H 8.57, N 3.88.

## Experimentalteil

### 5.4.42 Synthese von 1-tert-Butyl-2-mesityl-4-vinyl-1,2-azaborinin (68)

In einem Schlenkrohr wurde  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**63**) (350 mg, 0.67 mmol) in 5 mL Benzol gelöst, auf  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und Vinylacetylen (0.3 ml, 213 mg, 4.09 mmol) wurde über eine Glasbrücke zu dieser Lösung kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde für 10 min refluxiert, die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel, mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (10:1) als Laufmittel, gereinigt. Die erste Fraktion lieferte **68** als farblosen Feststoff (124 mg, 0.45 mmol, 69%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.



<sup>1</sup>H NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 7.26 (d, 1H, C<sup>1</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz), 6.85 (s, 2H, C<sup>8</sup>H), 6.65 (d, 1H, C<sup>4</sup>H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz), 6.61 (dd, 1H, C<sup>11</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz), 6.45 (dd, 1H, C<sup>2</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz), 5.71 (d, 1H, C<sup>12</sup>H<sup>trans</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.6 Hz), 5.13 (d, 1H, C<sup>12</sup>H<sup>cis</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz), 2.28 (s, 3H, C<sup>10</sup>H), 2.24 (s, 6H, C<sup>7</sup>H), 1.21 ppm (s, 9H, C<sup>14</sup>H).

<sup>13</sup>C NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 148.9 (s, C<sup>3</sup>), 139.2 (bs, C<sup>11</sup>), 137.9 (s, C<sup>1</sup>), 136.0 (s, C<sup>5</sup>), 131.7 (s, C<sup>4</sup>), 128.3 (bs, C<sup>8</sup>), 127.5 (s, C<sup>13</sup>), 115.5 (s, C<sup>12</sup>), 108.4 (s, C<sup>2</sup>), 60.2 (s, C<sup>13</sup>), 32.0 (s, C<sup>14</sup>), 23.9 (s, C<sup>7</sup>), 21.4 ppm (s, C<sup>10</sup>).

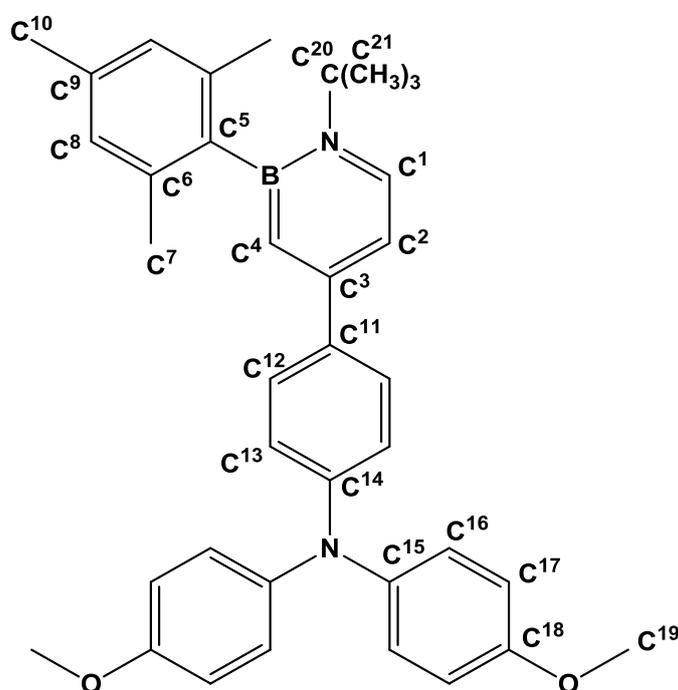
<sup>11</sup>B NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 37.5 ppm (bs).

IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C–H) 2971 (vs und br),  $\nu$ (C–H) 2930 (vs),  $\nu$ (C=C) 1607 (vs),  $\nu$ (C=C) 1502 (vs),  $\nu$ (C=C) 1204 (vs).

Elementaranalyse berechnet [%] für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>BN: C 83.32, H 8.73, N 5.05; gefunden C 82.16, H 8.54, N 3.90.

### 5.4.43 Synthese von 4-(1-(*tert*-Butyl)-2-mesityl-1,2-azaborinin-4-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**69**)

In einem Schlenkrohr wurden  $[\eta^4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{Mes})\text{N}(\text{tBu})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\}\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**63**) (250 mg, 0.48 mmol) und 4-Ethynyl-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (157 mg, 0.48 mmol) in 5 mL Benzol gelöst und mit einer Heißluftpistole 10 min zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: (1:1) Petrolether/Dichlormethan). Die erste, stark fluoreszierende Fraktion lieferte **69** als farblosen Feststoff (246 mg, 0.75 mmol, 90%). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Lösung von **69** in einer Mischung aus Petrolether und Dichlormethan (1:1) bei Raumtemperatur erhalten.



$^1\text{H NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 7.59 (m, 2H,  $\text{C}^{12}\text{H}$ ), 7.37 (d, 1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.13 (m, 2H,  $\text{C}^{13}\text{H}$ ), 7.09 (m, 4H,  $\text{C}^{17}\text{H}$ ), 7.00 (d, 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz), 6.88 (s, 2H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 6.72 (m, 4H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ), 6.88 (dd, 1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz), 3.30 (s, 6H,  $\text{C}^{19}\text{H}$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{C}^{10}\text{H}$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{C}^7\text{H}$ ), 1.23 ppm (s, 9H,  $\text{C}^{16}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta$  = 155.5 (s,  $\text{C}^{18}$ ), 152.1 (s,  $\text{C}^3$ ), 149.5 (s,  $\text{C}^{11}$ ), 145.5 (bs,  $\text{C}^5$ ), 141.5 (s,  $\text{C}^{15}$ ), 138.0 (s,  $\text{C}^6$ ), 137.2 (s,  $\text{C}^4$ ), 135.8 (s,  $\text{C}^9$ ), 134.1 (s,  $\text{C}^{14}$ ), 128.7 (s,  $\text{C}^8$ ), 128.1 (s,  $\text{C}^1$ ), 127.5 (s,  $\text{C}^{12}$ ), 127.0 (s,  $\text{C}^{17}$ ), 121.3 (s,  $\text{C}^{13}$ ), 115.1 (s,  $\text{C}^{16}$ ), 110.4 (s,  $\text{C}^2$ ), 60.1 (s,  $\text{C}^{20}$ ), 55.0 (s,  $\text{C}^{19}$ ), 32.1 (s,  $\text{C}^{21}$ ), 24.1 (s,  $\text{C}^7$ ), 21.4 ppm (s,  $\text{C}^{10}$ ).

## Experimentalteil

---

$^{11}\text{B}$  NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 38.1$  ppm (bs).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C-H})$  2925 (vs and br),  $\nu(\text{C-H})$  2850 (vs),  $\nu(\text{C=C})$  1572 (vs).

ESI-MS ( $\text{M} + \text{H}^+$ , high resolution): berechnet: 556.32620 m/z; gefunden: 556.32690 m/z;  $\Delta = 1.26$  ppm.

---

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1919**, *41*, 1543-1559.
- [2] N. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 2529-2591.
- [3] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*:1777, doi: 10.1038/ncomms2818.
- [4] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [5] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [6] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 3 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2008**.
- [7] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73-91.
- [8] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, *499*, 419-425.
- [9] L. Liu, J. Park, D. A. Siegel, K. F. McCarty, K. W. Clark, W. Deng, L. Basile, J. C. Idrobo, A.-P. Li, G. Gu, *Science*, **2014**, *343*, 163-167.
- [10] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mater Sci. Eng.* **1997**, *21*, 41-100.
- [11] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123-170.
- [12] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074-6092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178-6197.
- [13] R. H. Pritchard, C. W. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631-1635.
- [14] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167-171.
- [15] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955-12962.
- [16] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573-575.
- [17] O. Maass, C. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1098-1111.
- [18] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1766-1770.
- [19] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2210-2215.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [20] E. Wiberg, A. Bolz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 209-232.
- [21] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **1948**, 35, 182-188.
- [22] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10666-10669; *Angew. Chem.* **2015**, 124, 6178-6197.
- [23] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3811-3827.
- [24] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. B*, **1984**, 39b, 1696-1701.
- [25] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2819-2825.
- [26] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39b, 1069-1075.
- [27] K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43b, 61-68.
- [28] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1089-1102.
- [29] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1985**, 24, 335-336.; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 324.
- [30] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3205-3216.
- [31] P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Wölfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 61-66.
- [32] H.-U. Meierbonn, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1954-1966.
- [33] P. Paetzold, H.-J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 79-86.
- [34] P. Paetzold, P. P. Habereeder, R. Müllbauer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 45-50.
- [35] P. Paetzold, *persönliche Mitteilung, Borchemikertagung* **2015**, Blaubeuren.
- [36] M. Filthaus, L. Schwertmann, P. Neuhaus, R. W. Seidel, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Organometallics* **2012**, 31, 3894-3903.
- [37] H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1603-1622; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1664-1668.
-

- 
- [38] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch B* **1983**, 38b, 1460-1465.
- [39] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2144-2146.
- [40] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2554-2556.
- [41] G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 953-961.
- [42] J. Kroner, H. Nöth, K. Polborn, H. Stolpmann, M. Tacke, M. Thomann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1995-2002.
- [43] H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4716-4724.
- [44] P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 298-305.
- [45] M. Berthelot, *Ann. Chim.* **1866**, 9, 445.
- [46] P. J. Stang, F. Diedrich, *Modern Acetylene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [47] D. L. J. Broere, R. Eelco, *Synthesis* **2012**, 44, 2639-2672.
- [48] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2901-2915.
- [49] Y. Yamamoto, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 503-519.
- [50] H. G. Viehe, R. Merenyi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 755-756; *Angew. Chem.* **1964**, 76, 922.
- [51] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, P. Valange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 747; *Angew. Chem.* **1964**, 76, 888.
- [52] J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1559-1593.
- [53] P. Paetzold, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1967**, 8/3, 437-469.
- [54] P. Paetzold, R. Truppart, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1531-1539.
- [55] C. Klöfkorn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1037-1043.
- [56] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Wiley, New York, London, Weinheim, **1974**.
- [57] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717-774.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [58] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [59] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 958-959; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 964-965.
- [60] A. Antiñolo, P. Gómez-Sal, J. M. de Ilarduya, A. Otero, P. Royo, S. M. Carrera, S. G. Blanco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 975-980.
- [61] F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. P. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1774-1779.
- [62] K. Delpy, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1990**, 118, 2552-2553.
- [63] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 485-487.
- [64] H. Braunschweig, P. Paetzold, T. P. Spaniol, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1565-1569.
- [65] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1571-1577.
- [66] P. Paetzold, K. Delpy, R. P. Hughes, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1724-1725.
- [67] H. Braunschweig, P. Paetzold, *Z. Naturforsch.* **1990**, 43b, 1453-1454.
- [68] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 169-172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 162-165.
- [69] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10350-10351.
- [70] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, A. Schneider, F. Seeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 130, 7974-7983.
- [71] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7974-7983.
- [72] H. Braunschweig, F. Matz, K. Radacki, A. Schneider, *Organometallics* **2010**, 29, 3457-3462.
- [73] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *Dalton Trans.* **1977**, 1828-1834.
- [74] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10034-10037; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10177-10180.

- 
- [75] K. Wang, G. P. Rosini, S. P. Nolan, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082-5088.
- [77] G. P. Rosini, F. Liu, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, C. Li, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9256-9266.
- [78] J. A. Maguire, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6706-6708.
- [79] J. A. Maguire, A. Petrillo, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9492-9498.
- [80] C. Cauletti, C. Furlani, C. Puliti, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 417-424.
- [81] J. A. Maguire, W. T. Boese, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7088-7093.
- [82] J. A. Maguire, W. T. Boese, M. E. Goldman, A. S. Goldman, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 179-192.
- [83] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407.
- [84] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414-416; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428-429.
- [85] H. Werner, J. Wolf, F. J. G. Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397-411.
- [86] H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 45-55.
- [87] P. Paetzold, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 39-50.
- [88] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073-3076.
- [89] M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728-2730.
- [90] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782.
- [91] D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634-3636.
- [92] A. J. Ashe III, X. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [93] A. J. Ashe III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
- [94] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492-5500.
- [95] P. Paetzold, C. Stanescu, J. R. Stubenrauch, M. Bienmueller, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2632-2640.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [96] T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2010**, *29*, 5732-5735.
- [97] C. A. Jaska, D. J. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885-10896.
- [98] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940-4943; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028-5031.
- [99] T. Agou, M. Sekine, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Org. Chem.* **2009**, *694*, 3833-3836.
- [100] M. J. D. Bosdet, W. E. Pierrs, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 8-29.
- [101] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242-244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248-250.
- [102] M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007-7009.
- [103] E. R. Abbey, A. N. Lamm, A. W. Baggett, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12908-12913.
- [104] A. J. V. Marvitz, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 779-781.
- [105] A. J. V. Marvitz, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7444-7447; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7606-7609.
- [106] A. J. V. Marvitz, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Organometallics* **2011**, *30*, 52-54.
- [107] P. G. Campbell, E. R. Abbey, D. Neiner, D. J. Grant, A. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18048-18050.
- [108] S. Xu, T. C. Mikulas, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7527-7531; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7675-7679.
- [109] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16340-16342.
- [110] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11508-11511.
- [111] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973-977; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991-995.
- [112] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152-20155.
-

- 
- [111] L. Liu, A. J. V. Marwitz, B. W. Matthews, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6817-6819; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6949-6951.
- [112] F. J. R. Rombouts, F. Tovar, N. Austin, G. Tresadern, A. A. Trabanco, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 9287-9265.
- [113] A. N. Lamm and S.-Y. Liu, *Mol. BioSyst.* **2009**, *5*, 1303-1305.
- [114] S. Wang, D.-T. Yang, J. Lu, H. Shimogawa, S. Gong, X. Wang, S. K. Møllerup, A. Wakamiya, Y.-L. Chang, C. Yang, Z.-H. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15074-15078; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15289-15293.
- [115] C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 1173-1181.
- [116] G. Imamura, C.W. Chang, Y. Nabae, M. Kakimoto, S. Miyata, K. Saiki, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16305-16310.
- [117] X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117-3120; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3199-3202.
- [118] M. Baranac-Stojanović, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16558-16565.
- [119] M. Stojanović, M. Baranac-Stojanović, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 197-205.
- [120] M. Contreras, E. Osori, F. Ferraro, G. Puga, K. J. Donald, J. G. Harrison, G. Merino, W. Tiznado, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2305-2310.
- [121] J. E. Del Bene, M. Yañez, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2239-2247.
- [122] A. G. Papadopoulos, N. D. Charistos, K. Kyriakidou, M. P. Sigalas, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10091-10100.
- [123] D. Ghosh, G. Periyasamy, S. K. Pati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20627-20636.
- [124] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2241-2244.
- [125] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204-3206.
- [126] T. Agou, H. Arai, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2010**, *39*, 3534-3537.
- [127] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858-9861.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [128] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6347-6351; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6445-6449.
- [129] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Duttona, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724-11726.
- [130] P. Paetzold, W. M. Simson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 842; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 825-826.
- [131] P. Paetzold, G. Stohr, H. Maisch, H. Lenz, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2881-2888.
- [132] J. Pan, J. P. Kampf, A. J. Ashe III, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 679-681.
- [133] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, O. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [134] A. N. Lamm, E. G. Garner III, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8157-8160, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8307-8310.
- [135] A. W. Baggett, F. Guo, B. Li, S.-Y. Liu, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11191-11195; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11343-11347.
- [136] R. J. Burford, B. Li, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7823-7827; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7934-7937.
- [137] P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 58-63.
- [138] P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 64-69.
- [139] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049-1067.
- [140] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072-15080.
- [141] B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2525-2529.
- [142] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [143] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020-3030.
- [144] Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337-345.
- [145] H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060.
- [146] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389-399.
-

- 
- [147] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304-5313.
- [148] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810-8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992-9032.
- [149] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [150] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [151] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [152] R. Bertermann, H. Braunschweig, C. K. L. Brown, A. Damme, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, B. Pfaffinger, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 97-99.
- [153] J. I. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844-9847; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10028-10031.
- [154] J. I. Bates, D. P. Gates, *Organometallics* **2012**, *31*, 4529-4536.
- [155] H. Y. Cui, Y. J. Shao, X. F. Li, L. B. Kong, C. M. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191-5195.
- [156] R. S. Ghadwal, H.W. Roesky, M. Granitzka, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10018-10020.
- [157] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Praasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- [158] J. Münster, P. Paetzold, E. Schröder, H. Schwan, T. von Bennisen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641-2651.
- [159] G. B. Butler, G. L. Statton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 518.
- [160] G. B. Butler, G. L. Statton, W. Brey, Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4194-4198.
- [161] C. L. McCormick, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2803-2808.
- [162] R. M. Adams, F. D. Poholsky, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 640-641.
- [163] E. P. Mayer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1551-1557.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [164] W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3250-3253; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3314-3318.
- [165] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [166] A. D. Walsh, *Trans. Faraday* **1949**, *45*, 179-190.
- [167] C. J. Collins, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 543-550.
- [168] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867-884; *Angew. Chem.* **1979**, *18*, 809-826.
- [169] G. Maier, S. Senger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 605-606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 559-559.
- [170] H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1966**, *4*, 147-193.
- [171] H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 103-124.
- [172] T. F. Schneider, J. Kaschel, D. B. Werz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5608-5628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504-5523.
- [173] M. Y. Melnikov, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov, *Mendeleev Commun.* 2011, *21*, 293-301.
- [174] L:U. Meyer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1997**, *110*, 2545.
- [175] A. Freund, *Monatshefte f. Chem. und verw. Th. und Wissensch.* **1882**, *3*, 625-635.
- [176] G. Gustavson, *J. prak. Chem.* **1887**, *36*, 300-303.
- [177] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [178] R. Boshra, A. Sundararaman, L. N. Zakharov, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2810-2824.
- [179] C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958-3984.
- [180] Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1584-1596.
- [181] S. Aldridge, C. Bresner, I. A. Fallis, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2002**, 740-741.
- [182] C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 333-334.
-

- 
- [183] C. Bresner, S. Aldridge, I. A. Fallis, C. Jones, L.-L. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3606-3609; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3672-3675.
- [184] F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 453-454.
- [185] L. Kaufmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2008**, *27*, 6215-6221.
- [186] I. Siewert, P. Fitzpatrick, A. E. J. Broomsgrove, M. Kelly, D. Vidovic, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10345-10350.
- [187] S. Aldridge, C. Bresner, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 71-92.
- [188] K. Venkatasubbaiah, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, M. Bolte, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6838-6841; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6992-6995.
- [189] K. Venkatasubbaiah, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5428-5433; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5564-5569.
- [190] V. Mamane, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 303-312.
- [191] J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Z. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002-1006.
- [192] J. F. Jensen, M. Johannsen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3025-3028.
- [193] F. A. Davis, M. J. S. Dewar, and R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 706-708.
- [194] R. Wiedemann, R. Fleischer, D. Stalke, H. Werner, *Organometallics* **1997**, *16*, 866-870.
- [195] J. F. G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406-408; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401-402.
- [196] M. J. Cowley, J. M. Lynam, J. M. Slattery, *Dalton Trans.* **2008**, 4552-4554.
- [197] J. Levillain, G. Pfister-Guillouzo, J. L. Ripoll, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3253-3259.
- [198] J. D. Perez, G. I. Yranzo, L. M. Phagouape, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, *1*, 129-132.
- [199] V. Lefèvre, J. L. Ripoll, Y. Dat, S. Joantéguy, V. Métail, A. Chrostowska-Senio, G. Pfister-Guillouzo, *Organometallics* **1997**, *16*, 1635-1640.
- [200] V. Métail, S. Joantéguy, A. Chrostowska-Senio, G. Pfister-Guillouzo, A. Systemans, J. L. Ripoll, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1482-1487.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [201] S. Leśniak, B. Pasternak, K. Justyna, T. Y. Vu, T. K. X. Huynh, S. Khayar, A. Dargelos, A. Chrostowska, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 722-729.
- [202] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737-738.
- [203] M. F. Meidine, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3041-3045.
- [204] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152-20155.
- [205] G. Huttner, B. Krieg, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3437-3444.
- [206] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994-2999.
- [207] A. A. Dahy, N. Koga, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4965-4974.
- [208] C.-H. Guo, H.-S. Wu, M. Hapke, H. Jiao, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *748*, 29-35.
- [209] A. Dachs, S. Osuna, A. Roglans, M. Sola, *Organometallics* **2010**, *29*, 562-569.
- [210] A. Dachs, A. Torrent, A. Roglans, T. Parella, S. Osuna, M. Sola, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5289-5300.
- [211] L. Orian, J. N. P. van Stralen, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2007**, *26*, 3816-3830.
- [212] M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendon, K. Mereiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1610-1611.
- [213] G. A. Molander, S. R. Wisniewski, E. Etemadi-Davan, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11199-11204.
- [214] A. N. Brown, B. Li, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8932-8935.
- [215] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547.
- [216] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553-566.
- [217] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866-867.
- [218] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [219] A. J. V. Marwitz, N. A. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 825-829.
-

- 
- [220] C. A. Jaska, W. E. Piers, R. McDonald, M. J. Parvez, *Org. Chem.* **2007**, *72*, 5234-5243.
- [221] O. Lukoyanova, M. Lepeltier, M. Laferrière, D. F. Perepichka, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4729-4734.
- [222] L. Lunazzi, A. Mazzanti, M. Minzoni, J. E. Anderson, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1291-1294.
- [223] D. A. M. Egbe, S. Sell, C. Ulbricht, E. Birckner, U. W. Grummt, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 395-407.
- [224] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6378-6381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6263-6266.
- [225] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13088-13092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12852-12855.
- [226] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10307-10310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120-10123.
- [227] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327-330.
- [228] G. Frenking, *Nature* **2015**, *522*, 297-298.
- [229] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, *310*, 844-857.
- [230] S. Amthor, B. Noller, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141-152.
- [231] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. G. Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557-2567.
- [232] S. Amthor, C. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *110*, 1177-1189.
- [233] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577-585.
- [234] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498-3503.
- [235] C. Stanciu, A. F. Richards, J. C. Fettinger, M. Brynda, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2540-2545.
- [236] S. Amthor, C. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1177-1189.
-

## Literaturverzeichnis

---

- [237] S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 5204-5214.
- [238] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [239] Samuel A. Miller, John A. Tebboth, John F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [240] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 2125-2126.
- [241] E. O. Fischer, W. Pfab, *Zeitschrift für Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
- [242] H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6052-6058.
- [243] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, RSC, Cambridge **2003**.
- [244] A. J. Brard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Wiesbaden, **2001**.
- [245] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A.F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6713-6722.
- [246] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351-8354.
- [247] Gaussian 09, Revision E.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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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**.
- [248] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, C63-C70.
- [249] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113-117.

- [250] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851-5855.
- [251] T. Schaub, U. Radius, A. Brucks, M. P. Choules, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **2010**, *35*, 78-83.
- [252] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [253] Synthetisiert nach einer von Dr. Justin Wolf erarbeiteten Synthesevorschrift, Universität Würzburg.
- [254] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [255] P. Müller, H. Müller-Dolezal, R. Stoltz, H. Söll, *Methods of Organic Chemistry, Vol. V/Id*, 4th ed., Houben-Weyl, **1972**.
- [256] L. Cheng, B. Zhang, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 3143-3153.
- [257] F. Zieschang, M. H. Schreck, A. Schmiedel, M. Holzapfel, J. H. Klein, C. Walter, B. Engels, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 27698-27714.
- [258] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [259] G. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2015**, *A71*, 3-8.
- [260] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *A64*, 112-122.
- [261] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [262] C. Cason, *Persistence of Vision Pty. Ltd.* **2009**, <http://www.povray.org/download/>.

### 7 Anhang

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker X8-APEX 2 Diffraktometer mit NONIUS FR-591 Drehanodengenerator, APEX 2 CCD-Flächenzähler und MoK $\alpha$ -Strahlung über einen Multischichtspiegel bzw. an einem Bruker SmartApex Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler und Graphit-monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung erhalten. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden (ShelXS) bzw. intrinsischer Phasenmethode (ShelXT)<sup>[259]</sup> gelöst, durch Fourier-Expansion erweitert und mit dem SHELX-Softwarepaket verfeinert.<sup>[260]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Zusätzliche Informationen bezüglich der Verfeinerung können den CIF-Dateien entnommen werden (`_refine_special_details`). Für die meisten Verfeinerungsschritte mit ShelXL wurde in der graphischen Oberfläche des ShelXLe GUI gearbeitet.<sup>[260, 261]</sup> Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden durch das POV-RAY Programm erstellt.<sup>[262]</sup> Verbindungen mit CCDC-Nummern sind in der Cambridge Datenbank (The Cambridge Crystallographic Data Centre) hinterlegt und abrufbar unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## Kristallstrukturdaten

Verbindung	12	13	14	16
CCDC	-	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>5</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> BN <sub>5</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>5</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	303.17	359.28	511.46	492.50
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	7.8170(16)	17.561(4)	16.6103(10)	19.770(8)
<i>b</i> [Å]	10.450(2)	8.7753(18)	21.6570(13)	20.895(8)
<i>c</i> [Å]	11.262(2)	27.315(5)	7.9511(5)	27.943(11)
α [°]	104.269(6)	90	90	90.00
β [°]	101.284(6)	107.514(6)	90	90.00
γ [°]	110.723(6)	90	90	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	792.3(3)	4014.2(14)	2860.2(3)	11543(8)
<i>Z</i>	2	8	4	16
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.271	1.189	1.188	1.134
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.079	0.072	0.071	0.066
<i>F</i> (000)	320	1536	1088	4256
Theta Weite	1.96/26.85°	1.216/26.791°	1.545/26.769°	1.22/26.88°
Gemessene Reflexe	11565	42498	35974	167028
Unabhängige Reflexe	3377	17063	6090	49036
min/max Transmission	0.6683/0.7454	0.5717/0.7454	0.6398/0.7454	0.6295/0.7454
Data / parameters / restraints	3377 / 210 / 0	17063 / 989 / 0	6090 / 358 / 0	49036 / 2729 / 0
GOF	1.085	0.954	1.035	0.899
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sup>2</sup> = 0.1026	R <sub>1</sub> = 0.0805, wR <sup>2</sup> = 0.1765	R <sub>1</sub> = 0.0426, wR <sup>2</sup> = 0.0952	R <sub>1</sub> = 0.0718, wR <sup>2</sup> = 0.1391
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0469, wR <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.1990, wR <sup>2</sup> = 0.2307	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1006	R <sub>1</sub> = 0.2393, wR <sup>2</sup> = 0.2075
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.308 / -0.228	0.641 / -0.328	0.198 / -0.226	0.322 / -0.358
max / min				

# Anhang

Verbindung	18	19	21	25
CCDC	-	-	1446748	1446749
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> BBrFeNSi	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> B <sub>1</sub> Cl <sub>1</sub> N <sub>1</sub> Si <sub>1</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	420.05	654.08	154.88	402.22
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	26.7578(16)	6.4060(4)	8.0799(15)	20.416(7)
<i>b</i> [Å]	6.4222(4)	8.7211(6)	16.325(3)	13.203(4)
<i>c</i> [Å]	10.9635(6)	14.3153(9)	14.018(3)	9.476(3)
α [°]	90	92.867(2)	90	90
β [°]	90	96.483(2)	102.153(7)	102.093(16)
γ [°]	90	111.503(2)	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1884.01(19)	735.71(8)	1807.6(6)	2497.6(14)
<i>Z</i>	4	1	4	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.481	1.476	1.138	1.070
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.981	3.325	0.269	0.060
<i>F</i> (000)	864	336	672	880
Theta Weite	1.522/26.731°	1.439/26.757°	1.940/26.772°	2.558/ 28.339°
Gemessene Reflexe	24095	10129	13681	76980
Unabhängige Reflexe	3984	3108	3849	6233
min/ max Transmission	0.6343/0.7454	0.5990/0.7454	0.5938/0.7454	0.7164/0.7457
Data / parameters / restraints	3984 / 205 / 1	3108 / 157 / 0	3849 / 178 / 0	6233 / 283 / 222
GOF	1.034	1.111	1.174	0.946
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0360, wR <sup>2</sup> = 0.0774	R <sub>1</sub> = 0.0327, wR <sup>2</sup> = 0.0994	R <sub>1</sub> = 0.0607, wR <sup>2</sup> = 0.1441	R <sub>1</sub> = 0.0502, wR <sup>2</sup> = 0.1378
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0431, wR <sup>2</sup> = 0.0832	R <sub>1</sub> = 0.0340, wR <sup>2</sup> = 0.1000	R <sub>1</sub> = 0.0917, wR <sup>2</sup> = 0.1597	R <sub>1</sub> = 0.0601, wR <sup>2</sup> = 0.1475
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	1.793 / -0.394	1.022 / -0.796	1.483 / -0.631	0.417 / -0.381

Verbindung	26	27	29	30
CCDC	1024639	1024641	-	1024624
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>49</sub> BN <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	291.28	319.33	498.32	424.50
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Trigonal	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>	<i>P3</i> <sub>2</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.6034(14)	9.1425(7)	16.2445(17)	10.6495(9)
<i>b</i> [Å]	12.2884(18)	9.1425(7)	11.4278(13)	17.5927(15)
<i>c</i> [Å]	9.1036(15)	21.6468(17)	17.2147(18)	14.4573(12)
α [°]	90	90	90	90.00
β [°]	95.138(6)	90	114.291(3)	93.237(3)
γ [°]	90	120	90	90.00
Volume [Å <sup>3</sup> ]	958.6(3)	1566.9(3)	2912.8(5)	2704.3(4)
<i>Z</i>	2	3	4	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.009	1.015	1.136	1.043
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.059	0.059	0.068	0.059
<i>F</i> (000)	324	534	1080	944
Theta Weite	1.657/26.926°	2.572/26.745°	1.452/26.774°	1.82/26.37°
Gemessene Reflexe	16453	11251	22035	50234
Unabhängige Reflexe	4093	4453	6201	5521
min/max Transmission	0.6915/1.0000	0.6477/0.7454	0.6213/0.7454	0.5829/0.7454
Data / parameters / restraints	4093 / 211 / 2	4453 / 239 / 68	6201 / 344 / 0	5521 / 294 / 0
GOF	1.034	1.082	1.047	1.011
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0668, wR <sup>2</sup> = 0.1605	R <sub>1</sub> = 0.0609, wR <sup>2</sup> = 0.1375	R <sub>1</sub> = 0.0688, wR <sup>2</sup> = 0.1667	R <sub>1</sub> = 0.0485, wR <sup>2</sup> = 0.1095
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1100, wR <sup>2</sup> = 0.1820	R <sub>1</sub> = 0.0888, wR <sup>2</sup> = 0.1524	R <sub>1</sub> = 0.0837, wR <sup>2</sup> = 0.1759	R <sub>1</sub> = 0.0874, wR <sup>2</sup> = 0.1282
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.382 / -0.234	0.254 / -0.232	1.591 / -0.443	0.254 / -0.240
max / min				

# Anhang

Verbindung	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
CCDC	1024628	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>56</sub> H <sub>98</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> BN <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	849.00	486.56	486.56	486.56
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.8426(11)	10.1972(6)	11.7983(7)	18.0754(11)
<i>b</i> [Å]	29.671(3)	10.4057(6)	17.2090(11)	9.0344(6)
<i>c</i> [Å]	8.9825(9)	17.6383(10)	17.3140(11)	19.5867(12)
α [°]	90.00	92.801(2)	110.103(2)	90
β [°]	113.155(3)	105.499(2)	105.842(2)	111.390(2)
γ [°]	90.00	113.368(2)	101.371(2)	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2657.0(5)	1630.02(17)	3006.6(3)	2978.2(3)
<i>Z</i>	2	2	4	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.061	0.987	1.075	1.085
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.060	0.056	0.061	0.061
<i>F</i> (000)	944	534	1072	1072
Theta Weite	1.37/26.38°	2.291/26.723°	1.348/26.792°	2.420 to 26.738°
Gemessene Reflexe	25924	12370	33997	23615
Unabhängige Reflexe	5435	6904	12622	6328
min/max Transmission	0.6508/0.7454	0.6920/0.7454	0.6509/0.7454	0.6975/0.7454
Data / parameters / restraints	5435 / 293 / 0	6904 / 359 / 0	12622 / 683 / 0	6328 / 338 / 0
GOF	1.015	1.042	1.087	0.984
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0475, wR <sup>2</sup> = 0.1116	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sup>2</sup> = 0.1464	R <sub>1</sub> = 0.0977, wR <sup>2</sup> = 0.2474	R <sub>1</sub> = 0.0533, wR <sup>2</sup> = 0.1365
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0618, wR <sup>2</sup> = 0.1197	R <sub>1</sub> = 0.0864, wR <sup>2</sup> = 0.1641	R <sub>1</sub> = 0.1240, wR <sup>2</sup> = 0.2617	R <sub>1</sub> = 0.0874, wR <sup>2</sup> = 0.1559
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.282 / -0.258	0.440 / -0.272	0.683 / -0.369	0.247 / -0.254
max / min				

Verbindung	<b>35</b>	<b>41</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
CCDC	970397	970413	1450303	1450301
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>38</sub> BFe <sub>2</sub> N	C <sub>29</sub> H <sub>49</sub> BClFeNPRh	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> BFeN	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> BCINPRh
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	559.14	647.68	375.13	539.76
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P21/c</i>
<i>a</i> [Å]	10.979(3)	16.682(4)	9.8819(5)	11.910(2)
<i>b</i> [Å]	12.271(4)	18.950(4)	10.5352(6)	17.013(3)
<i>c</i> [Å]	20.985(9)	21.858(4)	10.9353(6)	14.078(2)
α [°]	88.824(13)	90.00	99.896(2)	90
β [°]	82.180(11)	90.00	111.336(2)	109.423(5)
γ [°]	77.565(10)	90.00	107.565(2)	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	2735.1(17)	6910(2)	958.78(9)	2690.3(8)
<i>Z</i>	4	8	2	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.358	1.245	1.299	1.333
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.082	1.037	0.790	0.806
<i>F</i> (000)	1176	2704	400	1136
Theta Weite	0.98/26.67°	1.86/26.66°	2.108/26.370°	1.813/26.372°
Gemessene Reflexe	51598	58780	17045	42612
Unabhängige Reflexe	11521	7273	3932	5499
min/max Transmission	0.6479/0.7454	0.6595/0.7454	0.6730/0.7454	0.6918/0.7454
Data / parameters / restraints	11521 / 661 / 6	7273 / 328 / 36	3932 / 232 / 0	5499 / 283 / 0
GOF	1.039	1.108	1.029	1.037
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0382, wR <sup>2</sup> = 0.0842	R <sub>1</sub> = 0.0441, wR <sup>2</sup> = 0.1472	R <sub>1</sub> = 0.0257, wR <sup>2</sup> = 0.0676	R <sub>1</sub> = 0.0179, wR <sup>2</sup> = 0.0471
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0537, wR <sup>2</sup> = 0.0900	R <sub>1</sub> = 0.0562, wR <sup>2</sup> = 0.1585	R <sub>1</sub> = 0.0288, wR <sup>2</sup> = 0.0698	R <sub>1</sub> = 0.0192, wR <sup>2</sup> = 0.0480
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.620 / -0.564	5.625 / -0.412	0.388 / -0.245	0.396 / -0.276
max / min				

# Anhang

Verbindung	45	46	48	50
CCDC	1450302	-	-	-
Empirische Formel	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> BN	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> ClP <sub>2</sub> Rh	C <sub>28</sub> H <sub>62</sub> BCl <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> BCINPRh
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	267.21	560.94	762.25	519.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	5.8630(7)	8.7705(5)	21.0308(10)	9.5718(8)
<i>b</i> [Å]	14.7829(18)	15.1056(10)	11.5358(6)	12.0329(9)
<i>c</i> [Å]	19.258(2)	21.9452(14)	14.8041(7)	12.2916(10)
α [°]	104.809(4)	90	90	79.060(2)
β [°]	94.491(4)	90	103.969(2)	79.387(2)
γ [°]	90.355(4)	90	90	76.498(2)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1608.1(3)	2907.4(3)	3485.4(3)	1336.98(19)
<i>Z</i>	4	4	4	2
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.104	1.282	1.453	1.291
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.062	0.800	1.210	0.808
<i>F</i> (000)	584	1184	1584	552
Theta Weite	1.097/26.370°	1.637/26.768°	2.264/26.775°	1.71/26.37°
Gemessene Reflexe	27993	27382	47600	24804
Unabhängige Reflexe	6582	6186	7415	5459
min/max Transmission	0.6471/0.7454	0.5819/0.7454	0.6289/0.7454	0.6245/0.7454
Data / parameters / restraints	6582 / 373 / 106	6186 / 283 / 0	7415 / 343 / 0	5459 / 268 / 0
GOF	1.040	1.033	1.083	1.051
Finale R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0449, wR <sup>2</sup> = 0.1180	R <sub>1</sub> = 0.0257, wR <sup>2</sup> = 0.0613	R <sub>1</sub> = 0.0279, wR <sup>2</sup> = 0.0629	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sup>2</sup> = 0.0534
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0578, wR <sup>2</sup> = 0.1267	R <sub>1</sub> = 0.0275, wR <sup>2</sup> = 0.0624	R <sub>1</sub> = 0.0312, wR <sup>2</sup> = 0.0644	R <sub>1</sub> = 0.0256, wR <sup>2</sup> = 0.0546
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.351 / -0.211	0.760 / -0.301	0.985 / -0.524	0.703 / -0.334
max / min				

Verbindung	52	55	56
CCDC	1450304	1450305	1450306
Empirische Formel	C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	494.46	1081.91	456.31
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.050(2)	12.243(3)	26.975(13)
<i>b</i> [Å]	11.146(4)	16.865(4)	9.754(4)
<i>c</i> [Å]	12.973(4)	14.294(5)	11.280(7)
α [°]	89.147(14)	90	90
β [°]	76.019(12)	111.702(17)	114.33(3)
γ [°]	88.928(13)	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1409.7(7)	2742.3(14)	2704(2)
<i>Z</i>	2	2	4
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.165	1.310	1.121
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.071	0.791	0.063
<i>F</i> (000)	532	1140	1000
Theta Weite	1.618/26.812°	1.878/26.762°	1.657/26.815°
Gemessene Reflexe	35610	45455	22833
Unabhängige Reflexe	6009	5845	2901
min/max Transmission	0.6537/0.7454	0.6539/0.7454	0.6694/0.7454
Data / parameters / restraints	6009 / 342 / 0	5845 / 283 / 0	2901 / 160 / 0
GOF	1.014	1.054	1.023
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0540, wR <sup>2</sup> = 0.1218	R <sub>1</sub> = 0.0198, wR <sup>2</sup> = 0.0496	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sup>2</sup> = 0.0973
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0828, wR <sup>2</sup> = 0.1361	R <sub>1</sub> = 0.0213, wR <sup>2</sup> = 0.0506	R <sub>1</sub> = 0.0911, wR <sup>2</sup> = 0.1135
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.446 / -0.306	0.610 / -0.641	0.266 / -0.237

# Anhang

Verbindung	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>62</b>
CCDC	-	1446750	1446751
Empirische Formel	$C_{60}H_{114}B_2Cl_2N_2P_2Rh_2$	$C_{17}H_{24}BN$	$C_{29}H_{32}BN$
Molekulargewicht [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1224.41	253.18	405.36
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$Pbca$	$Pbca$
$a$ [Å]	13.0884(17)	13.2439(6)	10.1011(19)
$b$ [Å]	16.091(2)	7.9994(4)	15.859(5)
$c$ [Å]	18.238(2)	28.7130(13)	28.774(4)
$\alpha$ [°]	74.967(4)	90	90
$\beta$ [°]	71.861(4)	90	90
$\gamma$ [°]	68.175(5)	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	3343.2(8)	3041.9(2)	4609.3(19)
$Z$	2	8	8
Berechnete Dichte [ $mg \cdot m^{-3}$ ]	1.216	1.106	1.168
Absorp.koeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.656	0.062	0.066
$F(000)$	1305	1104	1744
Theta Weite	1.671/26.907°	1.418/26.757°	1.415/26.740°
Gemessene Reflexe	36517	22840	28737
Unabhängige Reflexe	14222	3233	4901
min/max Transmission	0.6755/0.7454	0.6737/0.7454	0.5434/0.7454
Data / parameters / restraints	14222 / 686 / 104	3233 / 178 / 0	4901 / 286 / 0
GOF	1.042	1.473	1.038
Finale R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0547,$ $wR^2 = 0.1246$	$R_1 = 0.0465,$ $wR^2 = 0.1680$	$R_1 = 0.0425,$ $wR^2 = 0.1049$
R Indizes (all data)	$R_1 = 0.1135,$ $wR^2 = 0.1750$	$R_1 = 0.0515,$ $wR^2 = 0.1736$	$R_1 = 0.0525,$ $wR^2 = 0.1109$
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.916 / -1.070	0.322 / -0.200	0.333 / -0.306
max / min			

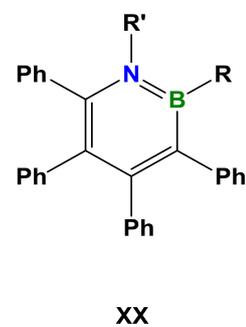
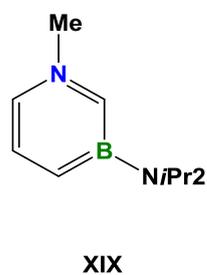
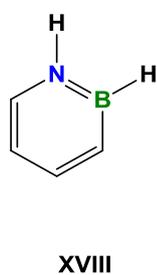
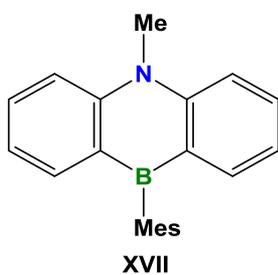
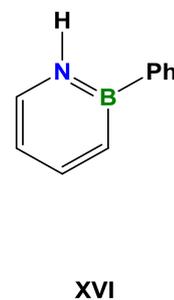
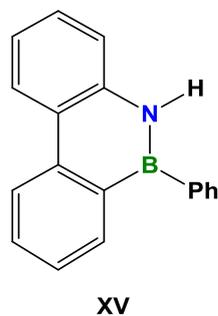
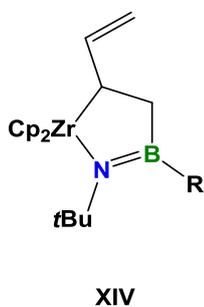
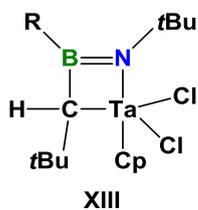
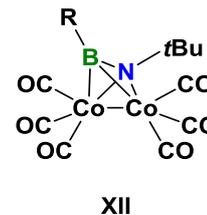
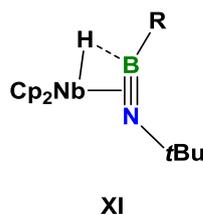
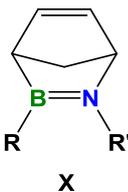
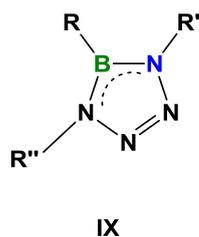
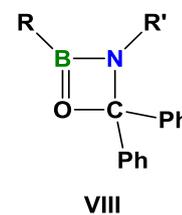
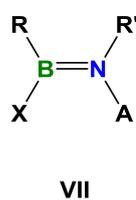
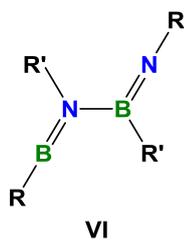
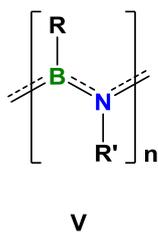
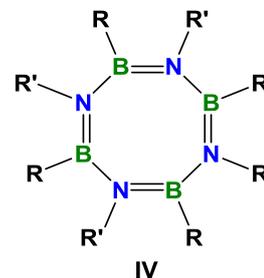
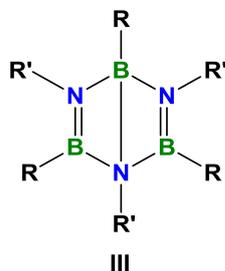
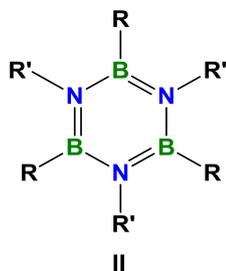
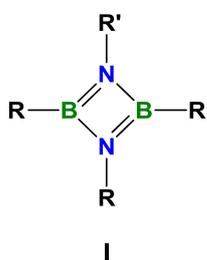
Verbindung	<b>63</b>	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>
CCDC	1446752	1446753	-	1446754
Empirische Formel	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> BCINPRh	C <sub>30</sub> H <sub>47</sub> BCINPRh	C <sub>33</sub> H <sub>53</sub> BCINPRh	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> BN
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	525.73	601.82	643.90	329.27
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.1899(8)	34.0361(19)	8.0520(13)	7.0025(4)
<i>b</i> [Å]	11.2448(11)	8.3197(5)	17.737(3)	12.2800(7)
<i>c</i> [Å]	14.9357(15)	21.3804(12)	22.749(4)	12.4281(7)
α [°]	102.977(4)	90	90	63.696(2)
β [°]	100.812(4)	96.141(2)	98.376(4)	86.701(2)
γ [°]	98.850(4)	90	90	81.847(2)
Volume [Å <sup>3</sup> ]	1288.7(2)	6019.5(6)	3214.3(9)	948.34(9)
<i>Z</i>	2	8	4	2
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.355	1.328	1.331	1.153
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.839	0.728	0.687	0.065
<i>F</i> (000)	552	2528	1360	356
Theta Weite	1.899/26.751°	1.203/26.766°	1.462/26.776°	1.828/26.759°
Gemessene Reflexe	11157	61282	37540	18062
Unabhängige Reflexe	5478	6413	6855	4035
min/max Transmission	0.6155/0.7454	0.6588/0.7454	0.6957/0.7454	0.6495/0.7454
Data / parameters / restraints	5478 / 278 / 0	6413 / 328 / 0	6855 / 358 / 0	4035 / 232 / 0
GOF	1.012	1.087	1.043	1.025
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0357, wR <sup>2</sup> = 0.0725	R <sub>1</sub> = 0.0270, wR <sup>2</sup> = 0.0617	R <sub>1</sub> = 0.0327, wR <sup>2</sup> = 0.0643	R <sub>1</sub> = 0.0467, wR <sup>2</sup> = 0.1194
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0487, wR <sup>2</sup> = 0.0774	R <sub>1</sub> = 0.0338, wR <sup>2</sup> = 0.0650	R <sub>1</sub> = 0.0524, wR <sup>2</sup> = 0.0767	R <sub>1</sub> = 0.0526, wR <sup>2</sup> = 0.1238
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.581 / -0.407	0.739 / -0.393	0.478 / -0.488	0.360 / -0.208

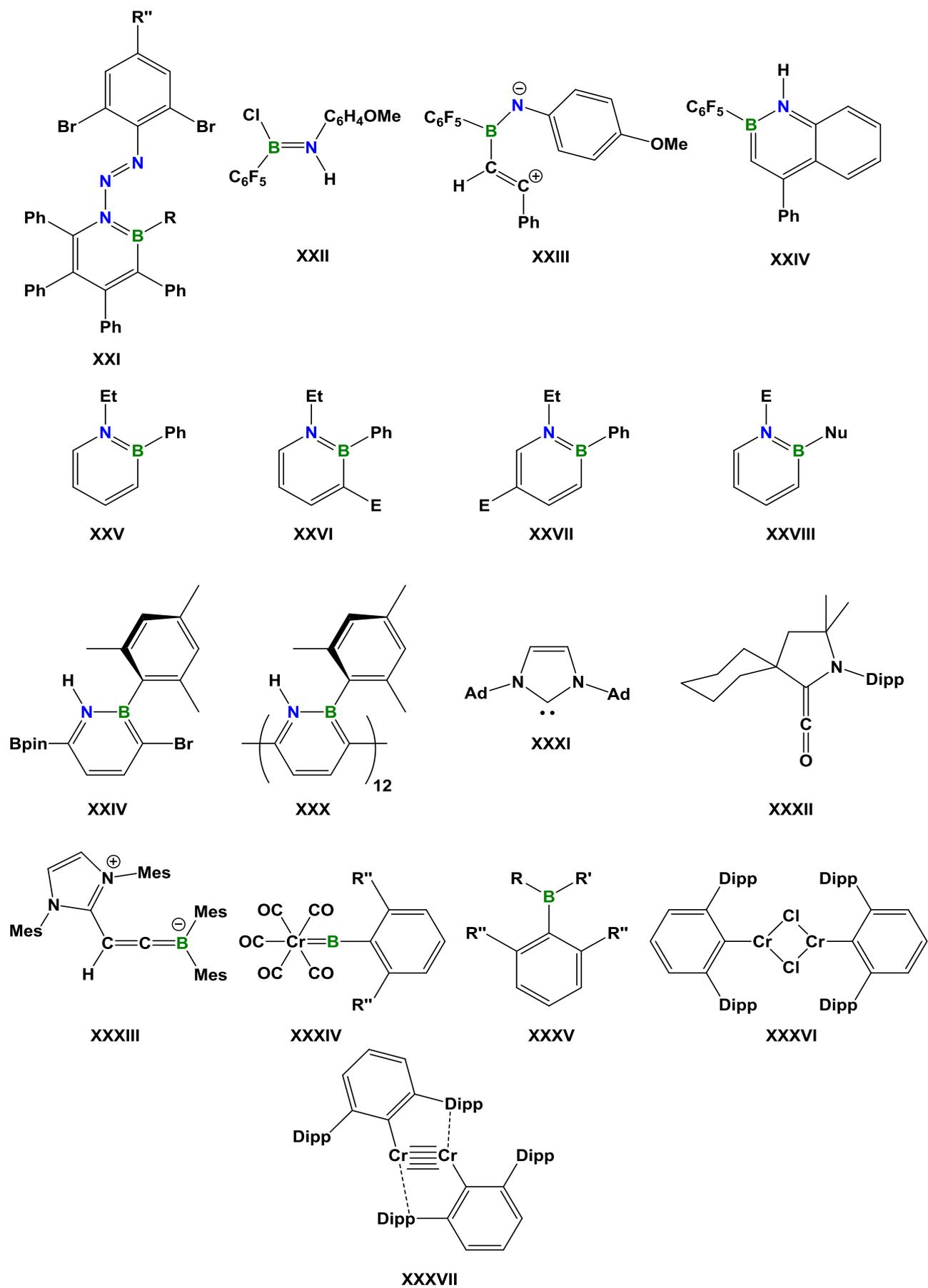
# Anhang

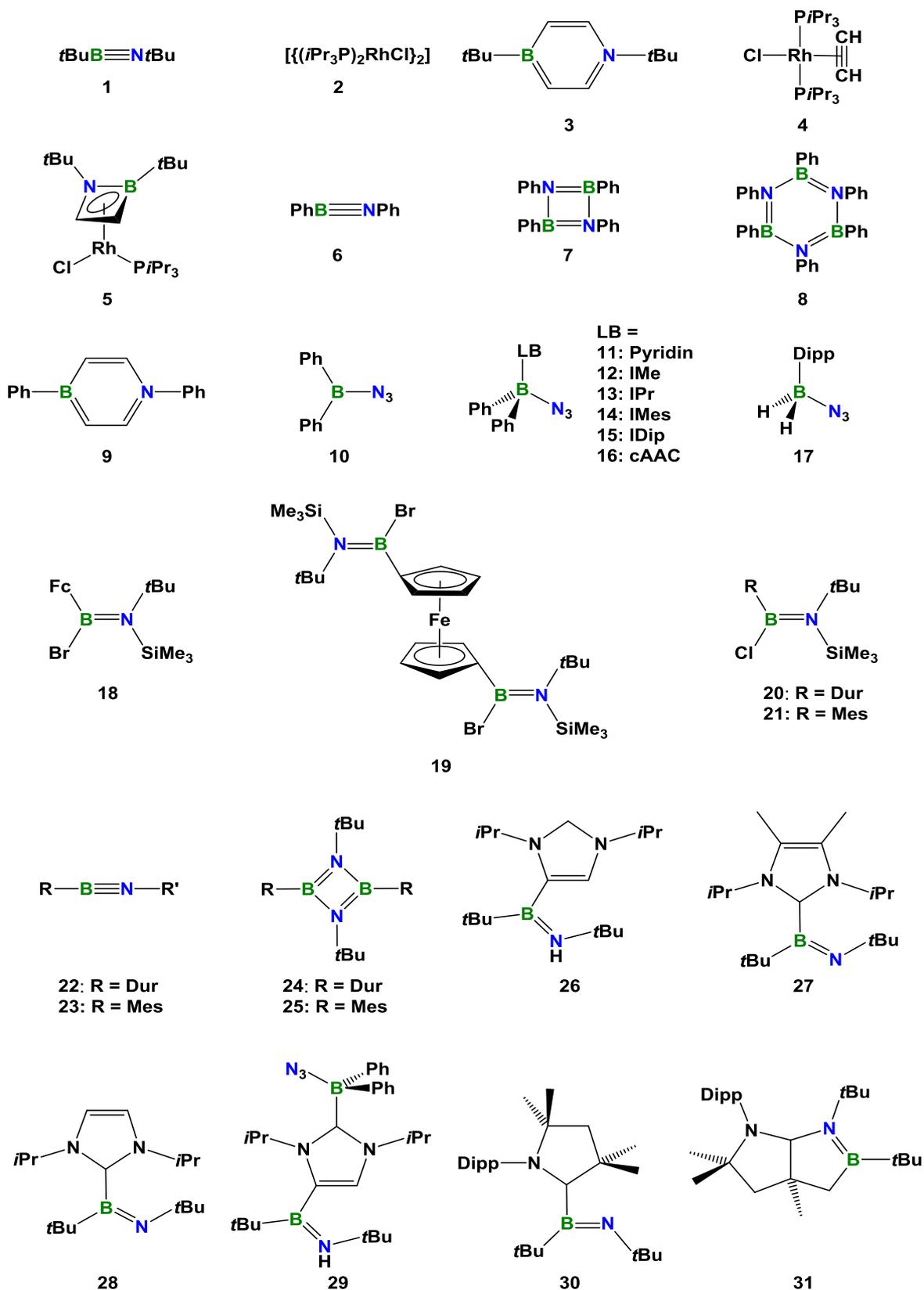
Verbindung	<b>67</b>	<b>68</b>	<b>69</b>	<b>70</b>
CCDC	1446755	1446756	1446757	-
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> BN	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> BN	C <sub>37</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>125</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	329.27	279.22	556.56	1645.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.8865(7)	15.476(5)	7.7017(16)	8.6145(5)
<i>b</i> [Å]	11.3307(9)	8.038(3)	12.880(4)	20.9245(12)
<i>c</i> [Å]	12.7419(10)	13.835(4)	17.071(4)	22.3317(13)
α [°]	101.444(2)	90	104.24(2)	90
β [°]	105.561(2)	103.359(14)	91.911(8)	96.517(2)
γ [°]	109.673(2)	90	94.157(7)	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	979.14(14)	1674.5(10)	1634.8(8)	3999.4(4)
<i>Z</i>	2	4	2	2
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.117	1.108	1.212	1.367
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.063	0.062	0.148	1.060
<i>F</i> (000)	356	608	636	1706
Theta Weite	1.750/26.777°	2.705/26.741°	1.232/26.758°	1.836/26.761°
Gemessene Reflexe	10285	20422	22465	32627
Unabhängige Reflexe	4157	3557	6979	8502
min/max Transmission	0.6266/0.7454	0.7020/0.7454	0.6311/0.7454	0.6157/0.7454
Data / parameters / restraints	4157 / 232 / 0	3557 / 196 / 0	6979 / 415 / 0	8502 / 429 / 156
GOF	1.052	1.026	1.026	1.110
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0435, wR <sup>2</sup> = 0.1118	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.1125	R <sub>1</sub> = 0.0426, wR <sup>2</sup> = 0.1020	R <sub>1</sub> = 0.0566, wR <sup>2</sup> = 0.1482
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1183	R <sub>1</sub> = 0.0472, wR <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.0556, wR <sup>2</sup> = 0.1079	R <sub>1</sub> = 0.0928, wR <sup>2</sup> = 0.1611
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.325 / -0.196	0.317 / -0.263	0.352 / -0.248	1.754 / -1.819

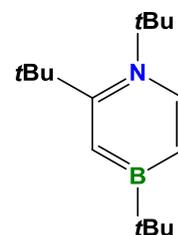
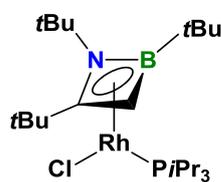
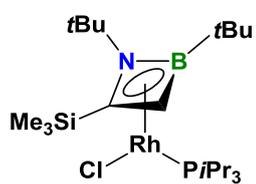
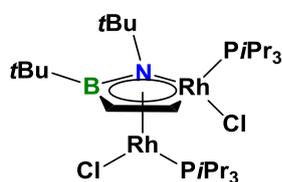
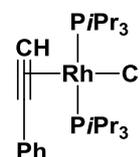
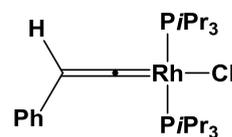
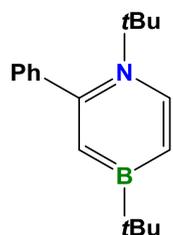
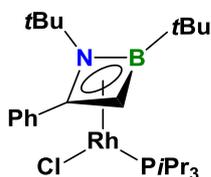
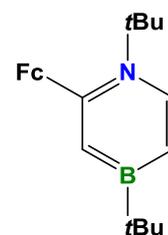
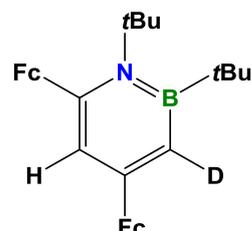
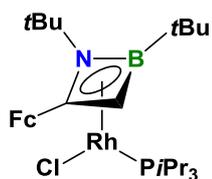
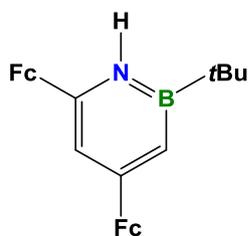
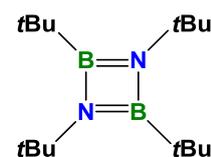
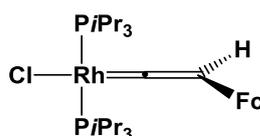
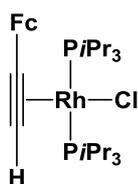
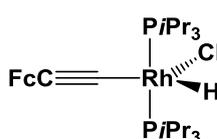
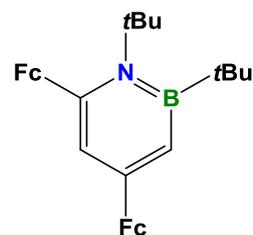
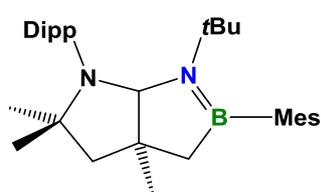
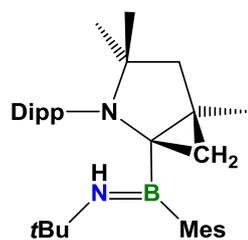
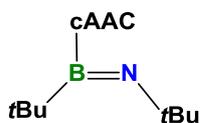
Verbindung	<b>67</b>	<b>68</b>	<b>69</b>	<b>70</b>
CCDC	1446755	1446756	1446757	-
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> BN	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> BN	C <sub>37</sub> H <sub>41</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>125</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	329.27	279.22	556.56	1645.61
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.8865(7)	15.476(5)	7.7017(16)	8.6145(5)
<i>b</i> [Å]	11.3307(9)	8.038(3)	12.880(4)	20.9245(12)
<i>c</i> [Å]	12.7419(10)	13.835(4)	17.071(4)	22.3317(13)
α [°]	101.444(2)	90	104.24(2)	90
β [°]	105.561(2)	103.359(14)	91.911(8)	96.517(2)
γ [°]	109.673(2)	90	94.157(7)	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	979.14(14)	1674.5(10)	1634.8(8)	3999.4(4)
<i>Z</i>	2	4	2	2
Berechnete Dichte [mg·m <sup>-3</sup> ]	1.117	1.108	1.212	1.367
Absorp.koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.063	0.062	0.148	1.060
<i>F</i> (000)	356	608	636	1706
Theta Weite	1.750/26.777°	2.705/26.741°	1.232/26.758°	1.836/26.761°
Gemessene Reflexe	10285	20422	22465	32627
Unabhängige Reflexe	4157	3557	6979	8502
min/max Transmission	0.6266/0.7454	0.7020/0.7454	0.6311/0.7454	0.6157/0.7454
Data / parameters / restraints	4157 / 232 / 0	3557 / 196 / 0	6979 / 415 / 0	8502 / 429 / 156
GOF	1.052	1.026	1.026	1.110
Finale R Indizes [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0435, wR <sup>2</sup> = 0.1118	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.1125	R <sub>1</sub> = 0.0426, wR <sup>2</sup> = 0.1020	R <sub>1</sub> = 0.0566, wR <sup>2</sup> = 0.1482
R Indizes (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sup>2</sup> = 0.1183	R <sub>1</sub> = 0.0472, wR <sup>2</sup> = 0.1171	R <sub>1</sub> = 0.0556, wR <sup>2</sup> = 0.1079	R <sub>1</sub> = 0.0928, wR <sup>2</sup> = 0.1611
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ] max / min	0.325 / -0.196	0.317 / -0.263	0.352 / -0.248	1.754 / -1.819

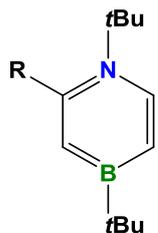
## Formelverzeichnis



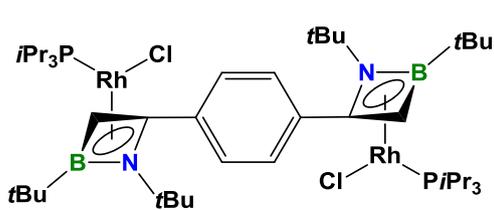




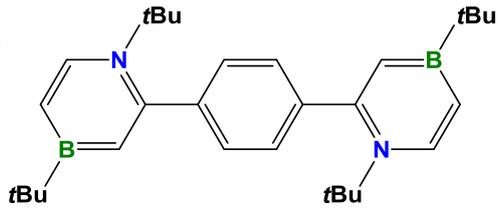




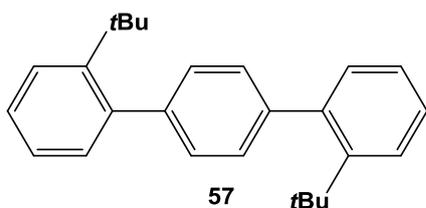
52: R = TAA  
53: R = Bpin  
54: R = vinyl



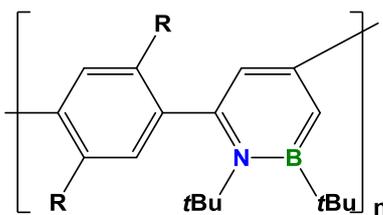
55



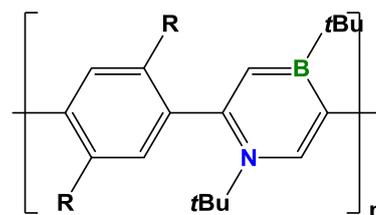
56



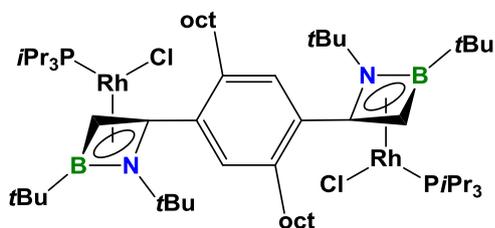
57



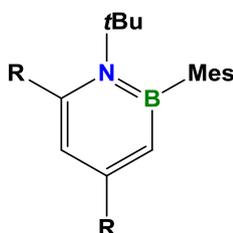
58a: R = H  
59a: R = okt



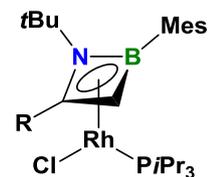
58b: R = H  
59b: R = okt



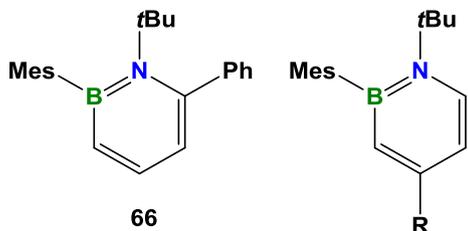
60



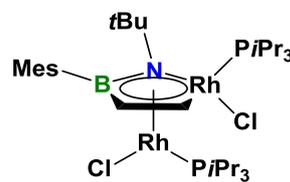
61: R = H  
62: R = Ph



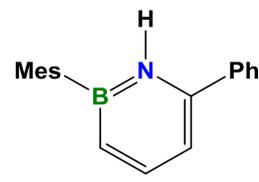
63: R = H  
64: R = Ph  
65: R = Mes



66

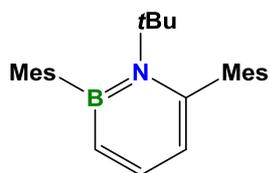


70

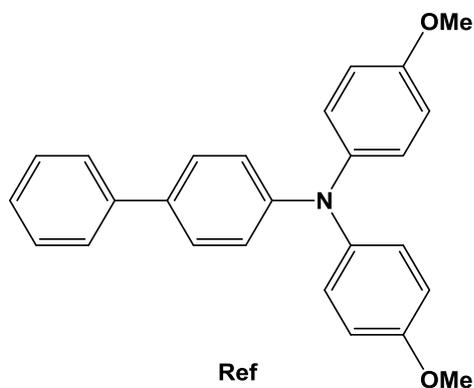


71

67: R = Ph  
68: R = vinyl  
69: R = TAA



72



Ref