

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



Synthese und Reaktivität NHC-stabilisierter Diborene

*Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades*

vorgelegt von

Stefan Ullrich
aus Coburg

Würzburg 2016

Synthese und Reaktivität NHC-stabilisierter Diborene

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

vorgelegt von

Stefan Ullrich
aus Coburg

Würzburg 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:
15.11.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am:

meiner Familie

„Nichts kommt ohne Interesse zustande“

(Georg Wilhelm Friedrich Hegel)

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von März 2013 bis September 2016 unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II des Instituts für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Direct Hydroboration of B=B Bonds: A Mild Strategy for the Proliferation of B–B Bonds

Holger Braunschweig, Rian D. Dewhurst, Christian Hörl, Ashwini K. Phukan, Florian Pinzner, Stefan Ullrich

Angew. Chem. **2014**, *126*, 3305–3308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.

Reductive Insertion of Elemental Chalkogens into Boron–Boron Multiple Bonds

Holger Braunschweig, Theresa Dellermann, William C. Ewing, Thomas Kramer, Christoph Schneider, Stefan Ullrich

Angew. Chem. **2015**, *127*, 10409–10413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275.

Spying on the boron–boron triple bond using spin–spin coupling measured from ¹¹B solid-state NMR spectroscopy

Frédéric A. Perras, William C. Ewing, Theresa Dellermann, Julian Böhnke, Stefan Ullrich, Thomas Schäfer, Holger Braunschweig, David L. Bryce

Chem. Sci. **2015**, *6*, 3378–3382.

Highly Strained Heterocycles Constructed from Boron–Boron Multiple Bonds and Heavy Chalkogens

Holger Braunschweig, Philipp Constantinidis, Theresa Dellermann, William C. Ewing, Ingo Fischer, Merlin Hess, Fergus R. Knight, Anna Rempel, Christoph Schneider, Stefan Ullrich, Alfredo Vargas, J. Derek Woollins

Angew. Chem. **2016**, *128*, 5697–5700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609.

Danksagung

Ich möchte all den Personen meinen herzlichen Dank zukommen lassen, die zum Erfolg dieser Arbeit auf unterschiedlichster Art und Weise beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig bedanken. Danke, dass du mir die einmalige Gelegenheit gegeben hast, meine Doktorarbeit in deinem Arbeitskreis unter nahezu idealen Rahmenbedingungen durchzuführen. Darüber hinaus schätze ich deine offene, freundliche Art und bedanke mich auch für deine Hilfestellungen beim Bewältigen von Problemen, sowie die vielen interessanten Ideen rund um das Thema „Diborene“.

Ein besonderer Dank geht an meine Praktikanten Dominic Auerhammer, Jonas Müßig und Anna Rempel, die mir mit ihrer fleißigen Labortätigkeit und ihrem Eifer dabei geholfen haben einige schöne Ergebnisse zu erhalten. Es war ein großer Spaß mit euch im Labor arbeiten zu dürfen. Ich hoffe ihr konntet einiges Nützliches von mir abschauen. :-)) Für euren weiteren Weg, der Promotion im AK Braunschweig, wünsche ich euch weiterhin viel Erfolg.

Ein großes Dankeschön gilt meinen Laborkollegen Bret Macha und Andrea Deißenberger für die gemeinsame schöne Zeit im Labor 221. Ihr habt mir in Rat und Tat beiseite gestanden und mir den Laboralltag mit so manchen Anekdoten versüßt. Es war eine sehr angenehme und schöne Zeit mit euch - vielen Dank dafür.

Ebenfalls ein großes Dankeschön gebührt meinen thematischen Vorgängern, die das exklusive Gebiet der Diborene mit ihren Arbeiten im Arbeitskreis Braunschweig erschlossen haben: Dr. Christian Hörl von dem, ich in meinen Anfängen der Doktorarbeit viel lernen durfte. Danke dafür, dass du immer offen für meine Fragen warst und mir stets geduldig geholfen hast. Dr. Philipp Bissinger, der mir ebenfalls viele hilfreiche Tipps und Ideen gegeben hat. Zudem danke ich für die vielen Ausgangsverbindungen, die du mir freundlicherweise überlassen und damit sehr bei der Fortführung des spannenden Themas, der Funktionalisierung von Thienyl-substituierten Diborenen, geholfen hast.

Bei Annika Gackstatter, Dr. Crispin Lichtenberg, Dr. Thomas Stennett, Bret Macha, Andrea Deißenberger und Dr. Ivo Krummenacher möchte ich mich für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken. Für die Aufnahmen der CV- und EPR-Spektren gebührt abermals Dr. Ivo Krummenacher mein Dank.

Vielen Dank auch an Dr. Ashwini Phukan, Dr. Alfredo Vargas und Dr. Mehmet Celik für die TD-DFT-Rechnungen zu den Diborenen. Für das Schreiben der Publikationen richtet sich

mein Dank an Dr. Rian Dewhurst und Dr. „Bill“ Ewing. Besonders möchte ich hierbei „Bill“ danken, der nicht nur zusätzlich TD-DFT-Rechnungen durchführte und inspirierend in vielen hilfreichen Gesprächen für meine Forschung war, sondern auch für die lustige Zeit nach dem Laboralltag oder auf internationalen Tagungen für beste Unterhaltung sorgte. Den zahlreichen Personen im Hintergrund dieser Arbeit möchte ich ebenfalls Danke sagen. Dazu zählen die X-Minions Dr. Christian Hörl, Dr. Christoph Schneider, Dr. Nicole Arnold, Dr. Thomas Kupfer, Andrea Deißberger und Jonas Müßig die für mich die Röntgenstrukturanalysen durchgeführt haben, den Service-Abteilungen der CHN-Analyse (Sabine Timmroth und Liselotte Michels), der NMR-Analyse (Dr. Carsten Kollann, Dr. Rüdiger Bertermann und Marie-Luise Schäfer), der technischen Abteilungen (Alfred Schertzer, Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhardt), dem Sekretariat (Birgit Zepke und Sabine Timmroth), den Laboranten aus dem Arbeitskreis Braunschweig (Felix Weißenberger, Kai Hammond, Sascha Stellwag-Konertz) für die Synthese bzw. das Bereitstellen von Chemikalien und dem Arbeitskreis Marder (Christof Mahler) für die Aufnahme der Massenspektren.

Vielen Dank an die Fußballfreunde aus dem AK Braunschweig. An alle Aktiven für das allwöchentliche Kicken am Sportzentrum bzw. Sanderrasen, das die Trainingsgrundlage zum Erringen zweier ChemCup-Triumphe der Boron Bandits gestellt hat. Zum anderen an alle passiven Fußballbegeisterten die mich zu manchen genialen Heimspielen des FWK begleitet haben. Die Pokalspiele und das Relegationsheimspiel zur 3. Liga bleiben mir in besonders freudiger Erinnerung.

Meiner Familie und meinen Freunden möchte ich für ihre stetige Unterstützung meinen besonderen Dank aussprechen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Abkürzungsverzeichnis

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Winkel	g_{iso}	isotroper Landé-Faktor
<i>A</i>	Hyperfeinkopplungskonstante	η	Eta
Å	Ångström	h	Stunde
<i>anti</i>	auf der entgegengesetzten Seite einer Ebene liegend	h ν	photolytische Bedingungen
Ar ^f	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	HOMO	<u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
B	Magnetfeld	HV	<u>H</u> och <u>v</u> akuum
9-BBN	Bis(<u>9</u> - <u>b</u> ora <u>b</u> icyclo[3.3.1] <u>n</u> onan)	Hz	<u>H</u> ertz
BDE	<u>B</u> indungs <u>d</u> issoziations <u>e</u> nergie	<i>i</i> -	iso-
br	<u>b</u> reit	<i>I</i>	Kernspin
Bu	<u>B</u> utyl	IDipp	1,3-Di(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden
bzw.	<u>b</u> eziehungs <u>w</u> eise	IME	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
c	<u>K</u> onzentration	IMes	1,3-Di(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden
ca.	<u>c</u> irka	IPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
Cat	<u>C</u> atechol	IR	Infrarot
<i>cis</i>	auf derselben Seite liegend einer Ebene liegend (gleiche Gruppe)	J	Joule
Cp	<u>C</u> yclopentadienyl	<i>J</i>	Kopplungskonstante
°C	Grad <u>C</u> elsius	Kap.	Kapitel
δ	chemische Verschiebung	K	<u>K</u> elvin
d	<u>D</u> ublett	kJ	<u>K</u> ilojoule
DMAP	4-(<u>D</u> imethylamino)pyridin	λ	Wellenlänge
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl	LUMO	<u>L</u> owest <u>U</u> noccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital
E	<u>E</u> nergie	μ	mikro
ε	Extinktionskoeffizient	m	<u>M</u> ultiplett
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	M	<u>M</u> olarität
E_{pa}	anodisches Spitzenpotential	Me	<u>M</u> ethyl
EPR	<u>e</u> lectron <u>p</u> aramagnetic <u>r</u> esonance	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (<u>M</u> esityl)
Et ₂ O	Diethylether	mg	<u>M</u> illigramm
exp.	<u>e</u> xperimentell	min	<u>M</u> inute
eV	<u>E</u> lektronen <u>v</u> olt	MO	<u>M</u> olekül <u>o</u> rbital
Fc/Fc ⁺	<u>F</u> erroc <u>e</u> n/Ferroc <u>e</u> nium	MS	Massenspektrometrie
FMes	2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl	mol	<u>M</u> ol
°	Grad	NHC	<u>N</u> - <u>h</u> eterocyclisches <u>C</u> arben
g	<u>G</u> ramm		
G	<u>G</u> auß		

NIR	<u>N</u> ah- <u>I</u> nfrarot
nm	<u>N</u> anometer
NMR	<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance
OLED	<u>o</u> rganic light <u>e</u> mitting <u>d</u> iode
Ph	<u>P</u> henyl
ppm	parts per <u>m</u> illion
Pr	<u>P</u> ropyl
q	<u>Q</u> uartett
%	Prozent
R	organischer <u>R</u> est
RT	<u>R</u> aumtemperatur
SET	Einelektronentransfer
sin	<u>S</u> ingulett
sim.	<u>s</u> imuliert
<i>syn</i>	auf derselben Seite einer Ebene liegend
<i>t-</i>	tert-
TD-DFT	zeitabhängige <u>D</u> ichtefunktionaltheorie
t	<u>T</u> riplett
T	<u>T</u> esla
THF	<u>T</u> etrahydrofuran
TMEDA	<u>T</u> etramethylethylendi <u>a</u> min
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
~	ungefähr
UV-Vis	<u>U</u> ltraviolett-Sichtbar
V	<u>V</u> olt

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	1
1 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 14.....	1
2 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 15.....	5
3 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 13.....	5
4 Synthese von neutralen Diborenen.....	8
5 Reaktionen von Diborenen mit Münzmetallhalogeniden.....	12
6 Diborene als Reduktionsmittel.....	13
7 Reaktion eines Phosphan-stabilisierten Diborens mit einem Alkin.....	15
8 Hydroborierungsreaktionen an NHC-stabilisierten Diborenen.....	16
II Ergebnisse und Diskussion	18
1 Synthese NHC-stabilerter Diborene.....	18
1.1 Synthese NHC-stabilerter Diborene mit heteroaromatischen Substituenten.....	19
1.1.1 Furanyl-substituiertes Diboren.....	19
1.1.2 Pyrrolyl-substituiertes Diboren.....	23
1.2 Synthese NHC-stabilerter Diborene mit funktionalisierten Thiophensubstituenten.....	26
1.2.1 Die BMe ₂ -Gruppe als Thiophensubstituent.....	28
1.2.2 Die B(FMe) ₂ -Gruppe als Thiophensubstituent.....	31
1.3 Synthese NHC-stabilerter Diborene mit vinylogenen Substituenten.....	35
1.4 Synthese eines NHC-stabilisierten [2]Diboraferrocenophans mit Diborenbrücke.....	39
2 Reaktivität von Diborenen.....	42
2.1 Reaktivität gegenüber Münzmetallkomplexen.....	42
2.1.1 Münzmetallhalogenide.....	42
2.1.2 Reaktionen mit Kupferalkinen.....	45
2.2 Oxidationen der Diborene.....	48
2.2.1 Oxidationen zu Monoradikalkationen.....	48
2.2.2 Oxidationen zu Dikationen.....	51
2.3 Hydroborierungen an Diborenen.....	54
2.3.1 Hydroborierungen mit Catecholboran.....	54
2.3.2 Hydroborierungen mit Durylboran.....	58
2.4 Reaktionen von Diborenen mit Chalkogenen.....	61
2.4.1 Insertionen von Chalkogenen in die B=B-Doppelbindung.....	61
2.4.1.1 Reaktionen mit elementarem Schwefel.....	61
2.4.1.2 Reaktion mit Schwefel-übertragenden Reagenzien.....	64
2.4.2 Reaktionen mit elementarem Selen.....	67
2.4.3 Reaktionen mit elementarem Tellur.....	70
2.5 Reaktionen mit chalkogenhaltigen Verbindungen.....	73
2.5.1 Reaktionen mit Diphenyldisulfid.....	73
2.5.2 Reaktionen mit Diphenyldiselenid.....	78

2.5.3 Reaktionen mit Diphenylditellurid	82
2.6 Reaktionen mit Thiolen.....	83
III Zusammenfassung.....	89
IV Summary	99
V Experimenteller Teil.....	109
1 Allgemeines.....	109
1.1 Arbeitstechniken.....	109
1.2 Analysemethoden.....	109
1.3 Ausgangsverbindungen.....	110
1.4 Übersicht aller nummerierten Verbindungen des experimentellen Teils.....	111
2 Synthese und Charakterisierung	113
2.1 Synthese von heteroaromatisch substituierten Diborenen.....	113
2.1.1 Furanyl-substituiertes Diboren.....	113
2.1.2 Pyrrolyl-substituiertes Diboren	114
2.2 Synthese NHC-stabilsierter Diborene mit funktionalisierten Thiophensubstituenten	115
2.2.1 Die BMe ₂ -Gruppe als Thiophensubstituent	115
2.2.2 Die B(FMe) ₂ -Gruppe als Thiophensubstituent.....	118
2.3 Synthese NHC-stabilsierter Diborene mit vinylogenen Substituenten	120
2.4 Synthese von Diboren- π -Münzmetall-Komplexen.....	122
2.4.1 Diboren- π -Kupfer(I)chlorid-Komplexe	122
2.4.2 Diboren- π -Alkin-Komplexe	123
2.5 Synthese der Monoradikalkationen	125
2.6 Oxidation eines Diborens zum Dikation.....	125
2.7 Hydroborierungsreaktionen an Diborenen	126
2.7.1 Hydroborierungen mit Catecholboran (HBCat).....	126
2.7.2 Hydroborierungen mit Durylboran (H ₂ BDur)	127
2.8 Reaktivität von Diborenen gegenüber elementaren Chalkogenen und Schwefel-übertragenden Verbindungen	129
2.8.1 Reaktionen mit elementarem Schwefel.....	129
2.8.2 Reaktionen mit Schwefel-übertragenden Reagenzien	130
2.8.3 Reaktionen mit elementarem Selen.....	130
2.8.4 Reaktionen mit elementarem Tellur.....	131
2.9 Reaktivität von Diborenen gegenüber Dichalkogenen	133
2.9.1 Reaktionen mit Diphenyldisulfid	133
2.9.2 Reaktionen mit Diphenyldiselenid.....	135
2.9.3 Reaktionen mit Diphenylditellurid	137
2.10 Reaktivität von Diborenen gegenüber Thiolen.....	138
2.10.1 Reaktionen mit <i>iso</i> Propylthiol.....	138
2.10.2 Reaktionen mit <i>t</i> Butylthiol	139
3 Cyclovoltammetrie.....	140

4 UV-Vis Absorptionsspektren	141
5 Quantenchemische Rechnungen.....	142
5.1 TD-DFT-Rechnungen zum Furanyl-substituierten Diboren.....	142
5.2 TD-DFT-Rechnungen zu den Diborenen mit derivatisierten Thiophensubstituenten	144
6 Kristallstrukturanalyse	145
VI Literaturverzeichnis	156

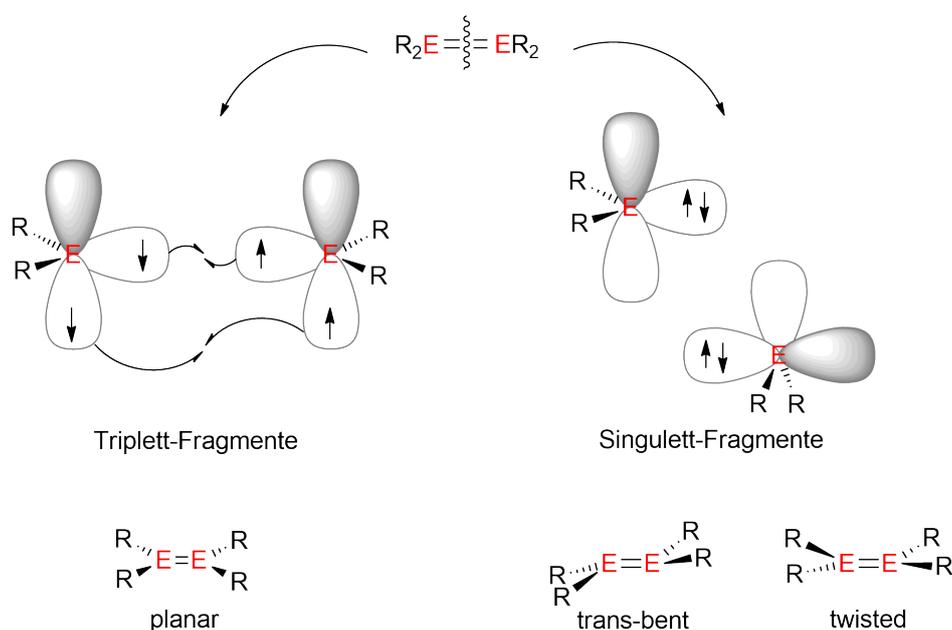
I Einleitung

1 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 14

Eine der wichtigsten Substanzklassen der Organischen Chemie stellen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit homoatomaren E–E-Mehrfachbindungen, namentlich Alkene und Alkine, dar.^[1-2] Sie kommen in der Natur in einer Vielzahl an Verbindungen vor und sind für die Industrie von großem Interesse. Die Gewinnung und Nutzung von Olefinen aus fossilen Ölen zur Energieerzeugung oder aber die Verwendung als Basismoleküle in technischen Prozessen zur Synthese von diversen Produkten unterstreichen die zentrale Bedeutung dieser Verbindungsklasse. Nicht zuletzt aufgrund ihrer einfachen synthetischen Zugänglichkeit ist die Chemie der C–C-Mehrfachbindungen gut erforscht und eine ganze Bandbreite an Reaktionen von Alkenen und Alkinen existent. Polymerisationsreaktionen an Olefinen werden zur Erzeugung bedeutender Polymere, wie beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC), die fester Bestandteil der modernen Kunststoffchemie und aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken sind, genutzt.^[3-10] Additionen von geeigneten Substraten an die C–C-Mehrfachbindungen gelten als eine der wichtigsten Möglichkeiten zur vielfältigen Funktionalisierung von Olefinen und stellen darüber hinaus eine elegante Methode zur Generierung von Polymeren dar. Wenngleich der synthetische Zugang zu homoatomaren Mehrfachbindungen des Kohlenstoffs bereits in zahlreicher einschlägiger Literatur abgebildet ist, wird in Zeiten der Ressourcenknappheit die Entwicklung hochselektiver und kostengünstiger Syntheserouten in den industriellen Fokus gerückt und somit die Chemie der C–C-Mehrfachbindungen im Allgemeinen weiter vorangetrieben.^[11-15]

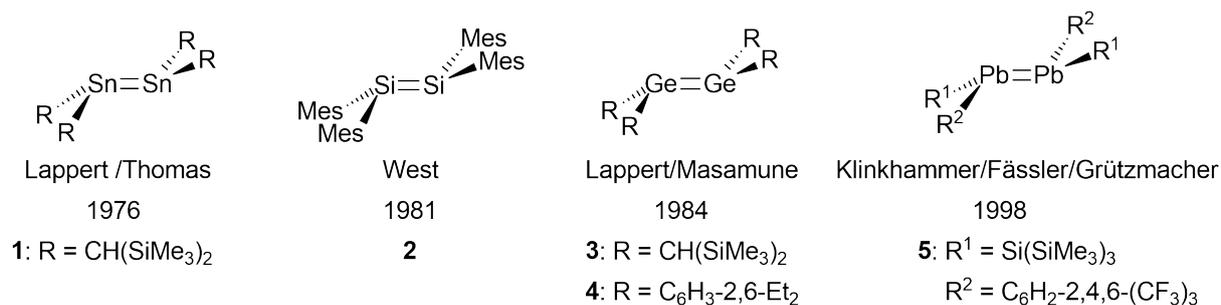
Demgegenüber sind Verbindungen mit homoatomaren Mehrfachbindungen der höheren Homologen der Gruppe 14 weitaus seltener aufgrund ihrer verminderten Neigung zur Hybridisierung und der mit steigender Ordnungszahl abnehmenden Bindungsstärke. Die Tatsache, dass die Fähigkeit zur Ausbildung homoatomarer Mehrfachbindungen in der Gruppe 14 nicht nur dem Kohlenstoff vorbehalten ist, bestätigen einige bis heute bekannte Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter der schweren Verwandten des Kohlenstoffs.^[16-29] Während Alkene und Alkine planare bzw. lineare Strukturen ausbilden, sind die Geometrien homoatomarer Mehrfachbindungen der schwereren Homologen meist verzerrt. Das Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-(CGMT)-Modell ermöglicht prinzipiell die Vorhersage der Bindungsenergien und Geometrien solcher

Systeme. Nach hypothetischer homolytischer Bindungsspaltung der Mehrfachbindung in carbenanalogue Fragmente wird dem CGMT-Modell zufolge der energetische Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand bestimmt, welcher mit der Geometrie des Mehrfachbindungssystems korreliert. Sofern der Singulett-Grundzustand energetisch günstiger als der Triplett-Grundzustand ist, was für viele homoatomare Mehrfachbindungen der schweren Elemente der Hauptgruppen gilt, resultiert dies in einer Verzerrung der planaren bzw. linearen Anordnung und einer Verringerung der Bindungsdissoziationsenergie (Schema 1).^[30-32]



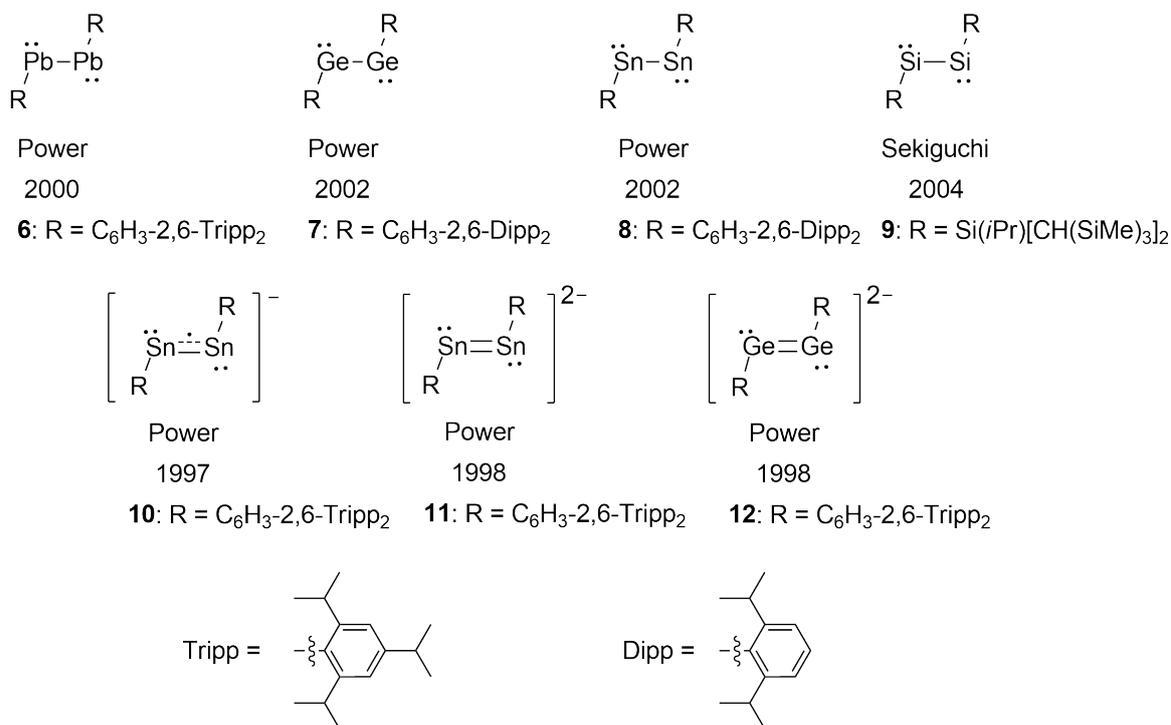
Schema 1: Schematische Darstellung der homolytischen Bindungsspaltung einer E=E-Doppelbindung in zwei carbenanalogue Fragmente (links: zwei Triplett-Fragmente, rechts: zwei Singulett-Fragmente).^[32]

Erste Erfolge zur Knüpfung homoatomarer Mehrfachbindungen der schweren Elemente der Gruppe 14 wurden von *Lappert* und *Thomas* im Jahr 1976 mit der Veröffentlichung der Synthese eines Distannens **1** erzielt.^[16] Die Darstellung des ersten Disilens **2** folgte durch *West* im Jahr 1981.^[17] Weitere Verdienste zur Synthese homoatomarer E=E-Mehrfachbindungen der Gruppe 14 erreichten wiederum *Lappert*^[18] und *Masamune*^[19] mit der Darstellung der Digermene **3** und **4**, ehe die Arbeitsgruppen um *Klinkhammer* und *Grützmacher* die Gruppe 14 mit der Synthese eines Diplumbens **5** komplettierten (Schema 2).^[20]



Schema 2: Erste Vertreter mit E=E-Doppelbindungen der höheren Homologen der Gruppe 14.

Neben der Darstellung der Alkenanaloga der schweren Elemente aus der Gruppe 14 gelang ebenso die Synthese der alkinanalogen Verbindungen. Fundamentale Arbeiten stammen dabei von den Gruppen um *Power* und *Sekiguchi*, denen sowohl die Darstellung und Charakterisierung der neutralen als auch anionischer Alkinanaloga gelang (Schema 3).^[21-27]

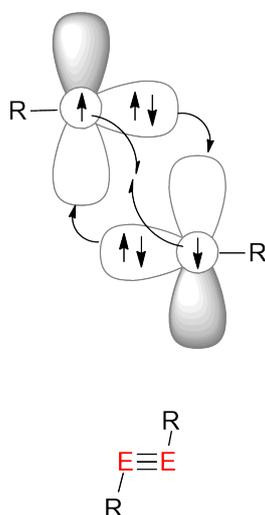


Schema 3: Erste alkinanaloge Verbindungen der höheren Homologen der Gruppe 14.

In der Literatur wird seit der Entdeckung dieser Verbindungen kontrovers diskutiert, ob es sich tatsächlich um Mehrfachbindungen handelt oder vielmehr um Einfachbindungen.^[28, 33-34] Anders als bei Alkenen und Alkinen, die im Vergleich zu Alkanen signifikant höhere C–C-Bindungsdissoziationsenergien und deutlich verkürzte C–C-Bindungslängen als Kriterien der erhöhten Bindungsordnung vorweisen, besitzen E–E-Mehrfachbindungen der höheren Homologen oftmals geringere Bindungs-

dissoziationsenergien und längere Bindungslängen als in ihren vergleichbaren Verbindungen mit homoatomaren Einfachbindungen. Nach der klassischen Auffassung, bei der eine Erhöhung der Bindungsordnung mit einer stärkeren und damit kürzeren Bindung korreliert, erscheint somit einigen Kritikern die Klassifizierung als Mehrfachbindung unangemessen. Sie fassen die homoatomare Bindung demnach als Einfachbindung auf, wobei jeweils ein freies Elektronenpaar an den beiden Hauptgruppenelementen lokalisiert ist.^[34]

Andererseits liefert das CGMT-Modell einen Erklärungsansatz für die schwachen homoatomaren Bindungen der schweren Elemente, die lange Bindungslängen bedingen und zu verzerrten Geometrien führen. Aufgrund des deutlich energetisch begünstigten Singulett-Grundzustands gegenüber dem Triplett-Grundzustand ändert sich die Bindungssituation der alkinanalogen Verbindungen der höheren Homologen einer Gruppe zwangsläufig und unterscheidet sich damit von der klassischen Dreifachbindung im Alkin, die aus einer σ -Bindung, sowie zwei π -Bindungen besteht und eine lineare Anordnung einnimmt. Die Mehrfachbindung besteht den Befürwortern zufolge aus zwei Donor–Akzeptor-Bindungen, sowie einer p – p - π -Bindung und erklärt die starke Abwinkelung der Substituenten (R) (Schema 4).^[28, 35]

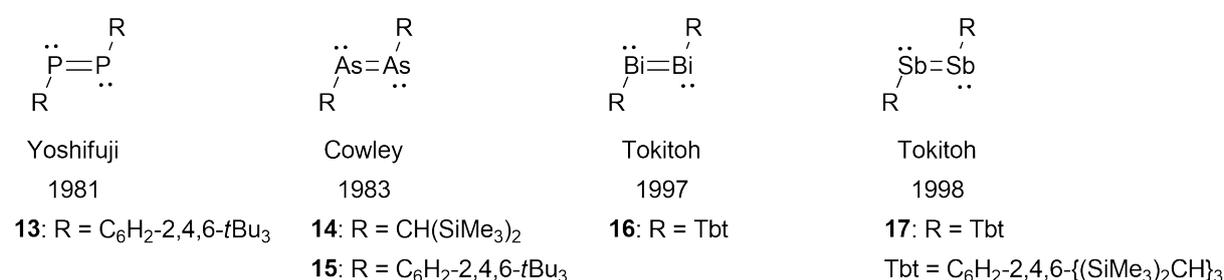


nichtklassische "slipped" Dreifachbindung

Schema 4: Schematische Darstellung der nichtklassischen E–E-Dreifachbindung der schweren Hauptgruppenelemente, aufgebaut aus einer p – p - π -Bindung und zwei Donor–Akzeptor-Bindungen.^[28]

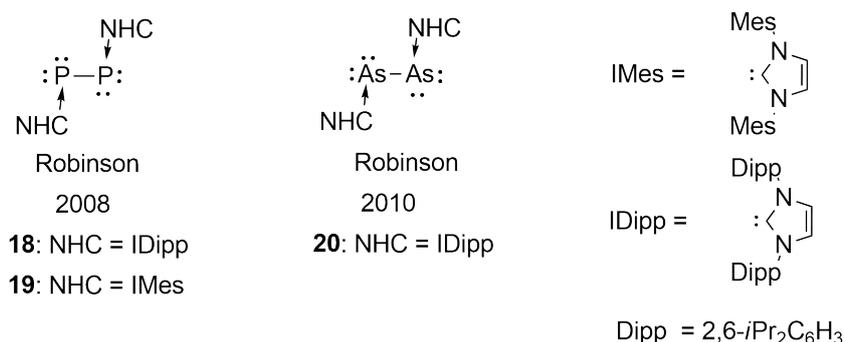
2 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 15

Während die homoatomaren E–E-Mehrfachbindungen der Elemente aus der Gruppe 14 in der Literatur weit verbreitet sind, gestaltet sich die Isolierung analoger Verbindungen mit E–E-Mehrfachbindungen der schweren Elemente aus den im Periodensystem benachbarten Gruppen 15 und 13 schwieriger. Dennoch konnten bis heute einige Vertreter realisiert werden. Anstrengungen von *Yoshifuji* und *Inamoto* 1981 mündeten in der Isolierung der ersten Spezies mit einer P=P-Doppelbindung.^[36] In den Folgejahren wurde die Gruppe 15 um Verbindungen mit As=As-, Sb=Sb- und Bi=Bi-Doppelbindungen bereichert (Schema 5).^[37-40]



Schema 5: Erste Vertreter mit E=E-Doppelbindungen der höheren Homologen der Gruppe 15.

Bis heute sind zudem einige homoatomare Verbindungen der schweren Atome der Gruppe 15 mit der Oxidationsstufe null bekannt. Arbeiten von *Robinson* im Jahre 2008 führten zur Isolierung von niedervalenten P₂- und As₂-Spezies, die jeweils durch sterisch anspruchsvolle N-heterocyclische Carbene (NHCs) stabilisiert wurden (Schema 6).^[41-42]

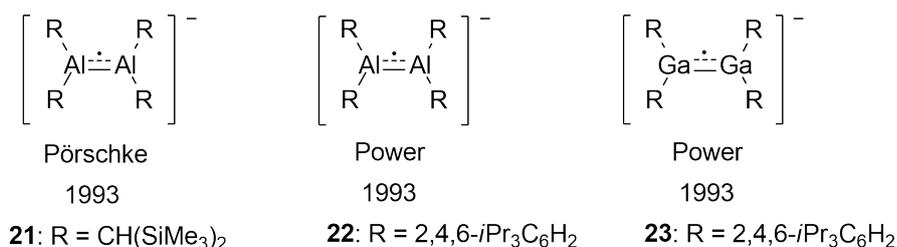


Schema 6: Von *Robinson* dargestellte NHC-stabilisierte E₂-Verbindungen der höheren Homologen der Gruppe 15.

3 E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 13

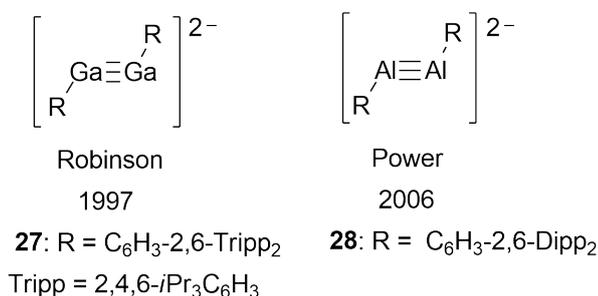
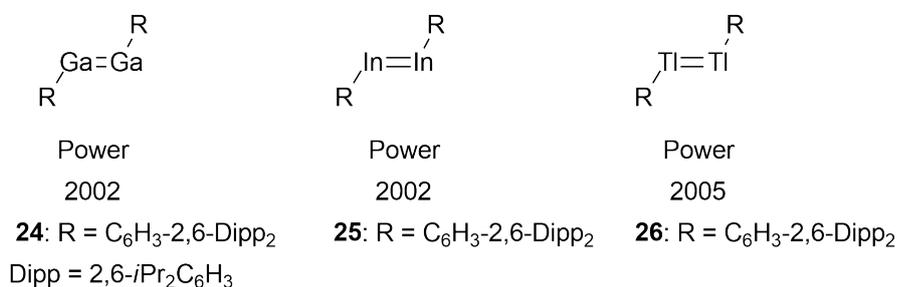
Wie die E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 15 sind heute auch die E–E-Mehrfachbindungen der Gruppe 13 keine Kuriosität mehr. Erfolge in der Synthese

von E–E-Mehrfachbindungen der höheren Homologen der Gruppe 13 verzeichneten die Arbeitsgruppen um *Pörschke* und *Power* mit der Darstellung der Dialan-^[43-44] (**21**, **22**) und Digallan-Monoradikalanionen (**23**).^[45-46] Diese konnten durch Einelektronenreduktionen der Dialan- bzw. Digallan-Ausgangsverbindungen isoliert werden. Die E–E-Bindungen sind infolge der Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 gegenüber den Ausgangsverbindungen signifikant um in etwa 0.17 Å verkürzt (Schema 7).^[43-46]



Schema 7: Erhaltene Dialan- und Digallan-Dianionen von *Pörschke* und *Power* durch Reduktion von entsprechenden Dialanen und Digallanen.

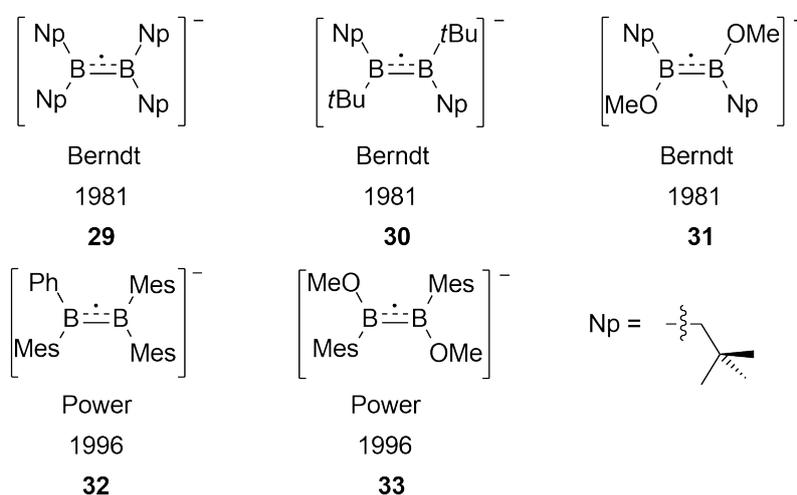
Zudem gelang den Arbeitsgruppen um *Power* und *Robinson* die Synthese neutraler alkenanaloger,^[47-51] sowie dianionischer alkinanaloger Verbindungen^[52-53] der höheren Homologen der Gruppe 13 (Schema 8).



Schema 8: Von *Power* und *Robinson* dargestellte neutrale alkenanaloge und dianionische alkinanaloge Verbindungen der höheren Homologen der Gruppe 13.

Die Darstellung homoatomarer Mehrfachbindungen des Bors fand seine Anfänge in den Arbeiten von *Berndt*, der 1981 die ersten Verbindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter, erhalten aus Einelektronenreduktionen von Diboranen mit

Lithium, erfolgreich isolieren konnte.^[54-55] Durch Besetzung eines bindenden π -Orbitals mit einem ungepaarten Elektron und der damit verbundenen Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 entstanden die Monoradikalanionen $[\text{Np}_2\text{BBNp}_2]^-$ (**29**), $[(t\text{Bu})\text{NpBBNp}(t\text{Bu})]^-$ (**30**) und $[(\text{MeO})\text{NpBBNp}(\text{OMe})]^-$ (**31**), die durch EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Einige Jahre später gelang *Power* die Aufklärung der Struktur der verwandten Monoradikalanionen $[(\text{Mes})_2\text{BBMes}(\text{Ph})]^-$ (**32**) und $[(\text{MeO})\text{MesBBMes}(\text{OMe})]^-$ (**33**) im Festkörper.^[56-58] Erwartungsgemäß besitzen diese Radikale durch Erhöhung der formalen Bindungsordnung auf 1.5 gegenüber den Diboran(4)-Ausgangsverbindungen verkürzte Bindungslängen. In **31** beträgt der B–B-Abstand 1.636(7) Å und ist damit signifikant kürzer als in der neutralen Ausgangsverbindung $(\text{OMe})\text{MesBBMes}(\text{OMe})$ (B–B 1.724(9) Å) (Schema 9).^[56]

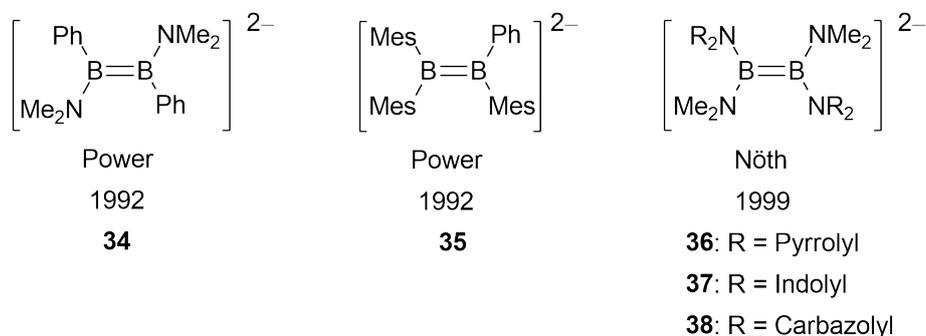


Schema 9: Monoradikalanionen (**29-33**) von *Berndt* und *Power*, erhalten durch Reduktion entsprechender Diborane.

Durch Zweielektronenreduktionen gelang *Power* die Darstellung von dianionischen Diboranen, die sich mit einer Bindungsordnung von zwei als isoelektronisch zu Alkenen erweisen. Die B–B-Bindungslängen von 1.623(8) Å in $[(\text{NMe}_2)\text{PhBBPh}(\text{NMe}_2)]^{2-}$ (**34**) und 1.636(11) Å in $[\text{Mes}_2\text{BBMesPh}]^{2-}$ (**35**) sind gegenüber dem neutralen Diboran $(\text{Ph})\text{MesBBMes}_2$ (B–B 1.706 Å) nur leicht verkürzt, was in der repulsiven Wechselwirkung der an den Boratomen lokalisierten negativen Ladungen begründet liegt (Schema 10).^[58-60]

Die Arbeitsgruppe um *Nöth* berichtete von der Darstellung dianionischer Diborane mit elektronenreichen heteroaromatischen Substituenten $[(\text{NR}_2)(\text{NMe}_2)\text{BB}(\text{NMe}_2)(\text{NR}_2)]^{2-}$ ($\text{NR}_2 = \text{Pyrrolyl}$ (**36**), Indolyl (**37**) oder Carbazolyl (**38**), die ebenfalls durch Zweielektronenreduktion der entsprechenden neutralen Diborane erhalten wurden. Die

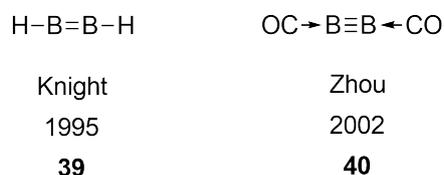
B–B-Bindungslängen (1.566(9)–1.59(1) Å) von **36–38** sind jedoch, verglichen mit den dianionischen Diboranen **34** und **35** von *Power*, deutlich verkürzt, was den Autoren zufolge dem Einfluss der NR₂-Substituenten zugeschrieben wird (Schema 10).^[61]



Schema 10: Erhaltene Diboran-Dianionen (**34–38**) von *Berndt* und *Power* durch Reduktion entsprechender Diborane.

4 Synthese von neutralen Diborenen

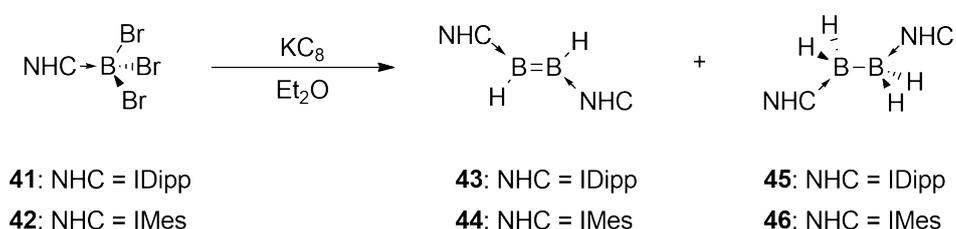
Während die Synthese von neutralen Verbindungen mit E–E-Mehrfachbindung der höheren Homologen der Gruppe 13 unter vergleichsweise milden Bedingungen gelang, konnten die ersten neutralen Verbindungen mit B–B-Mehrfachbindung von *Knight* **39**^[62] im Jahre 1995 und von *Zhou* **40**^[63] im Jahre 2002 aufgrund ihrer kinetischen Instabilität nur mithilfe von Edelgasmatrixisolationstechniken dargestellt und charakterisiert werden (Schema 11). Bemerkenswert ist, dass das freie Diboren **37**, eine neutrale Verbindung mit B=B-Doppelbindung, im Triplett-Grundzustand vorliegt und sich damit von den im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen basenstabilisierten Diborenen, die im Singulett-Grundzustand vorliegen, grundlegend unterscheidet.



Schema 11: Neutrale B–B-Mehrfachbindungen in Diboren **39** und Diborin **40**, nachgewiesen in Edelgasmatrixen von *Knight* und *Zhou*.

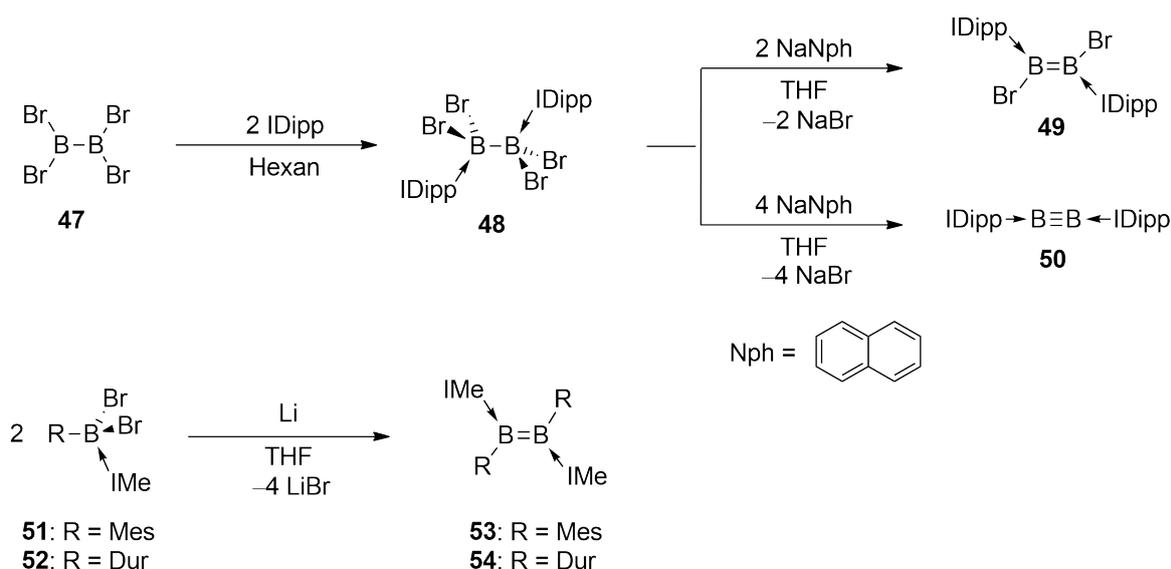
Wegweisende Arbeiten zur Darstellung neutraler Diborene, unter milden Bedingungen, wurden von *Robinson* im Jahr 2007 publiziert.^[64] Unter Anwendung des Prinzips der Lewis-Basen-Stabilisierung von Dihalogenboranen gelang die Synthese der Diborene **41** und **42** (Schema 12).^[65] Die chemische Verschiebung von $\delta = 25.3$ im ¹¹B-NMR-Spektrum von **41** und die kurze, mit theoretischen Rechnungen an der Modellverbindung

(CO)HB=BH(CO), für die ein B–B-Abstand von 1.590 Å berechnet wurde, gut übereinstimmende B–B-Bindungslänge von 1.560(18) Å belegen die Präsenz einer B=B-Doppelbindung.^[66] Allerdings kann keinesfalls von einer gezielten reduktiven Knüpfung der B–B-Mehrfachbindung gesprochen werden, da die Diborene **43** und **44** in Produktgemischen zusammen mit Diboranen gebildet wurden und deren maximale Ausbeuten auf 12% (**43**) bzw. 16% (**44**) beschränkt waren. Die geringe Selektivität ist den Autoren nach zu urteilen, auf Wasserstoffabstraktion aus dem etherischen Lösungsmittel zurückzuführen. Indizien für die Knüpfung einer B≡B-Dreifachbindung konnten nicht erhalten werden.^[64]



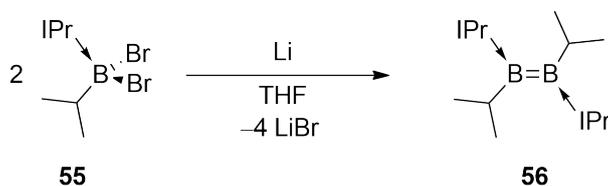
Schema 12: Synthese der NHC-stabilisierten Diborene **43** und **44** nach Robinson.

Einen besseren Zugang und damit den Durchbruch zur gezielten Synthese von B–B-Mehrfachbindungen entwickelte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* 2012. Zum einen wurde aus der Reduktion eines zweifach-basenstabilisierten Tetrabromodiborans **48** mit exakt zwei Äquivalenten an Reduktionsmittel ein Diboren **49** dargestellt (Schema 13). Unter Einsatz von vier Äquivalenten Reduktionsmittel gelang die selektive Generierung eines Diborins **50** in einer reduktiven Enthalogenierungsreaktion des zweifach-basenstabilisierten Diborans **48**.^[67-69] Zum anderen konnten die Diborene **53** und **54** durch Reduktion von NHC-stabilisierten Dihalogenboranen selektiv und in sehr guten Ausbeuten von 94% (**53**) und 85% (**54**) dargestellt werden (Schema 13).^[70-71] Die sterisch anspruchsvollen Duryl- und Mesitylsubstituenten schirmen die reaktive B=B-Doppelbindung ab und verleihen den Diborenen damit für die Handhabung in Lösung bei Raumtemperatur und die Isolierung hinreichende Stabilität.



Schema 13: Darstellung des NHC-stabilisierten Diborens **49** und des Diborins **50** durch Reduktionen des Bis-NHC-Diboran-Adduktes **48** mit zwei bzw. vier Äquivalenten Reduktionsmittel, sowie Synthese der NHC-stabilisierten Diborene **53** und **54** durch Reduktion entsprechender NHC-Boran-Addukte.

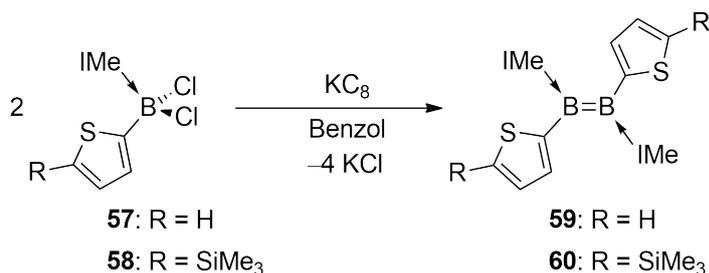
Die Synthese von NHC-stabilisierten Diborenen ist jedoch nicht, wie zunächst vermutet, auf die Verwendung von großen aromatischen Substituenten, wie Mesityl- oder Durylgruppen, zur kinetischen Stabilisierung angewiesen, wenngleich es zweifelsohne einem bestimmten Maß an kinetischer Stabilisierung bedarf und die Substituenten, sowie verwendeten Lewis-Basen nicht beliebig klein gewählt werden können. So konnte von *Braunschweig* 2015 das erste Alkyl-substituierte Diborene **56** realisiert werden.^[72] Dabei wurde die vergleichsweise kleine *iso*Propyl-Gruppe als Substituent und IPr als Lewis-Base zur elektronischen Absättigung des Diborens eingeführt (Schema 14).



Schema 14: Synthese des ersten Alkyl-substituierten Diborens **56** nach *Braunschweig*.

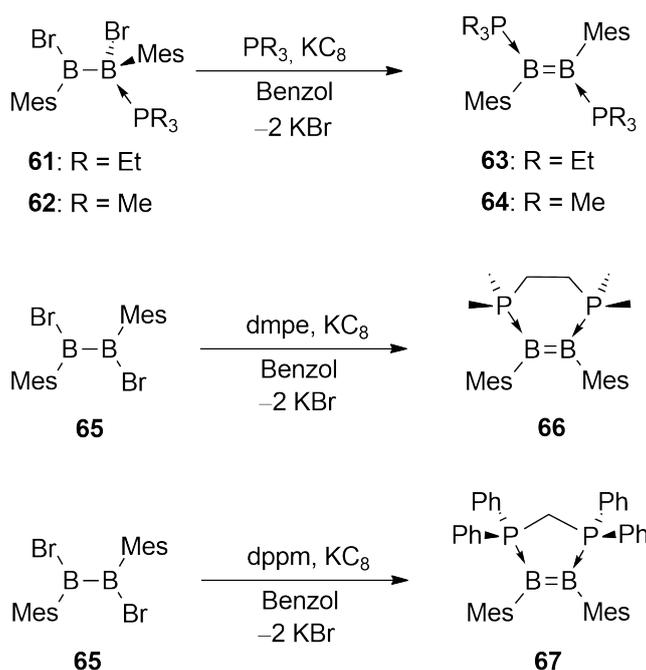
Weitere geeignete Substituenten zur Realisierung von Diborenen fanden sich in Heteroaromaten. So gelang die Synthese der Diborene **59** und **60** mit elektronenreichen Thiophensubstituenten (Schema 15).^[73] Im Gegensatz zu den Aryl-substituierten Diborenen **53** und **54** wurden erste Hinweise auf eine π -Konjugation zwischen den Thienylsubstituenten und der B=B-Doppelbindung erhalten. Diese interessante

Eigenschaft lässt eine detaillierte Untersuchung der heteroaromatisch substituierten Diborene im Allgemeinen erstrebenswert werden.



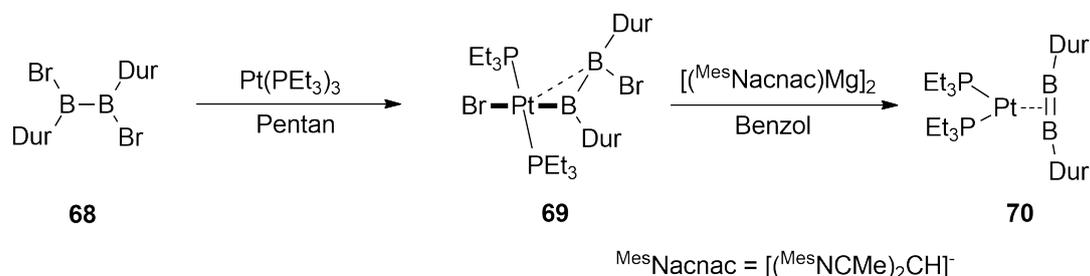
Schema 15: Synthese der NHC-stabilisierten Diborene mit Thiophensubstituenten (**59**, **60**).

Zur selektiven Synthese von Diborenen ist die Stabilisierung durch Lewis-Basen essentiell. Neben den NHCs konnten außerdem einige Phosphan-stabilisierte Diborene von *Braunschweig* publiziert werden. Dies zeigt, dass NHCs nicht das Alleinstellungsmerkmal zur Stabilisierung von Diborenen innehaben. Die Synthese derartiger Diborene erfolgte durch Reduktion der Monophosphan-stabilisierten $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane mit KC_8 in Gegenwart eines leichten Überschusses an Phosphan.^[74] Die reduktive Kupplung von Phosphan-stabilisierten Monoboranen gelang im Unterschied zu den NHC-stabilisierten Analoga nicht. Durch den Einsatz der chelatisierenden Diphosphate 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) und Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) konnte die Synthese der ersten *cis*-konfigurierten Diborene **66** und **67** verwirklicht werden (Schema 16).^[75]



Schema 16: Synthese der *cis*-konfigurierten, Phosphan-stabilisierten Diborene **63**, **64**, **66**, **67**.

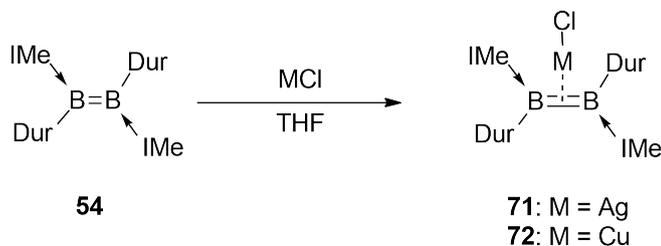
Eine weitere Synthesemöglichkeit, ebenfalls von *Braunschweig* entwickelt, stellt die Darstellung von Diborenen in der Koordinationssphäre von Pt(0)-Verbindungen dar. Dabei wurde zunächst ein Diboran oxidativ an ein Pt(0)-Zentrum addiert und anschließend zum Diboren **70** reduziert (Schema 17). Durch die π -Rückbindung vom Metallzentrum in das leere bindende π -Orbital des Diborens wird dieses stabilisiert.^[76]



Schema 17: Synthese eines Diborens (**70**) in der Koordinationssphäre eines Pt(0)-Komplexes.

5 Reaktionen von Diborenen mit Münzmetallhalogeniden

2012 gelang *Braunschweig* die Synthese von Münzmetall- π -Diboren-Komplexen. Das Duryl-substituierte Diboren **54** wurde durch Umsetzung mit AgCl erfolgreich side-on an das Metallzentrum koordiniert (Schema 18).^[70] Der resultierende Komplex **71** offenbarte unerwartetes Lumineszenzverhalten bei Bestrahlung mit UV-Licht. **71** emittiert in THF-Lösungen mit einer Wellenlänge von 519 nm und weist eine Stokes-Verschiebung von 4900 cm^{-1} , sowie eine exzellente Quantenausbeute von 95% auf. Die kurze Lebensdauer von 6.96 ns weist auf Fluoreszenz hin. In weiteren Studien wurde das Duryl-substituierte Diboren an Cu(I)Cl koordiniert und die photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[77] **72** luminesziert mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 578\text{ nm}$ und besitzt einen Stokes-Shift von 6900 cm^{-1} . Die Quantenausbeute und die Lebensdauer wurden zu 11% bzw. zu 1.11 ns bestimmt.



Schema 18: Synthese der Münzmetall- π -Diboren-Komplexe **71** und **72** durch Umsetzung des Diborens **54** mit den Münzmetallhalogeniden.

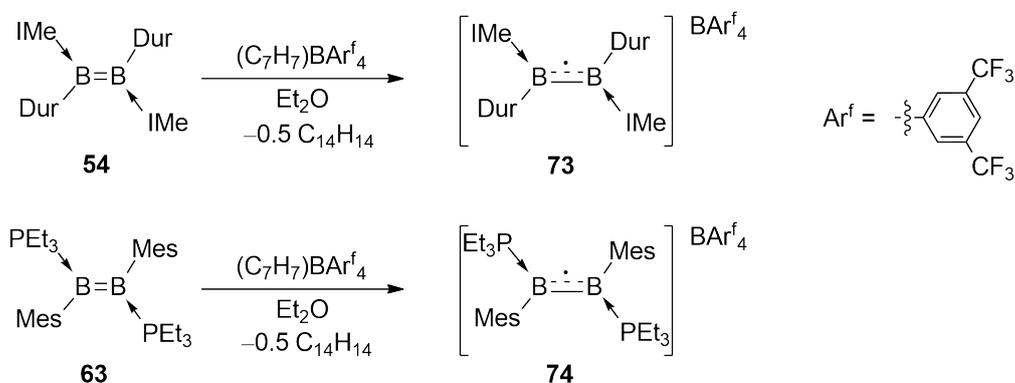
Da die verwandten isoelektronischen Münzmetall- π -Olefin-Komplexe im Gegensatz zu den Silber- π -Diboren- und Kupfer- π -Diboren-Komplexen nicht lumineszieren, war Ursachenforschung von fundamentalem Interesse. Laut TD-DFT-Rechnungen^[77] beruht die Bindung in Münzmetall- π -Diboren-Komplexen hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der B=B-Doppelbindung des Diborens und dem Metallzentrum und unterscheidet sich damit maßgeblich von den Münzmetall- π -Olefin-Komplexen, deren Bindungssituation am besten durch das Dewar-Chatt-Duncanson-(DCD)-Modell beschrieben werden kann.^[78-79] Demnach fußt die Bindung in solchen Komplexen auf einer σ -Hinbindung vom π -Orbital des Alkens in ein symmetrieeignetes unbesetztes d-Orbital des Metalls und einer π -Rückbindung zwischen besetzten d-Orbitalen des Metalls und dem antibindenden π^* -Orbital des Alkens.

6 Diborene als Reduktionsmittel

Aufgrund seines inhärent elektronenarmen Charakters ist Bor als Elektronenakzeptor prädestiniert. Literaturbeispiele, bei denen Bor als Elektronendonator oder nucleophiles Bor reagiert, stellen Ausnahmen dar.^[80-90] Umso bemerkenswerter sind die Erkenntnisse aus cyclovoltammetrischen Messungen, die Diborenen die Fähigkeit als Reduktionsmittel zu fungieren, bescheinigen. Für die Diborene **54** und **63** wurden die ersten reversiblen Oxidationsprozesse, die zur Bildung der entsprechenden Monoradikalkationen führen, bei $E_{1/2} = -1.55$ V (**54**) und $E_{1/2} = -1.05$ V (**63**) gegen Fc/Fc⁺ ermittelt.^[74] Die Diborene **54** und **63** sind demnach prinzipiell leicht zu oxidieren. Das negativere Redoxpotential des NHC-stabilisierten Diborens **54** im Vergleich zu dem Phosphan-stabilisierten Diboren **63**, kann anhand der stärkeren σ -Donorstärke des NHCs begründet werden. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit DFT-Rechnungen überein, die den Diborenen energetisch hochliegende HOMOs bescheinigen.

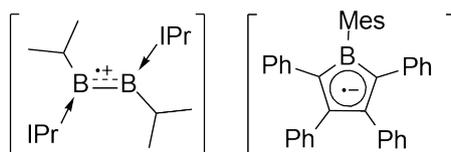
In Reaktivitätsstudien wurde die elektrochemisch ermittelte leichte Oxidierbarkeit der Diborene und ihre Verwendbarkeit als Reduktionsmittel durch deren Umsetzung mit dem milden Oxidationsmittel (C₇H₇)BAR^f₄ auf die Probe gestellt (Schema 19). Im Einklang zu den Ergebnissen aus der Cyclovoltammetrie konnten die Oxidationen der neutralen Diborene zu den korrespondierenden Monoradikalkationen festgestellt und die radikalischen Spezies mithilfe von EPR-Spektroskopie, Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen nachgewiesen werden.^[74]

Die B–B-Bindungslängen von **73** (1.636(4) Å) und **74** (1.631(6) Å) sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **54** (1.590(5) Å) und **63** (1.579(3) Å) signifikant verlängert, was aufgrund der Erniedrigung der Bindungsordnung auf 1.5 zu erwarten ist.



Schema 19: Oxidation der Diborene **54** und **63** zu den Monoradikalkationen **73** und **74**.

Wie beispielhaft an der reduktiven Kupplung des Tropyliumkations $(\text{C}_7\text{H}_7)^+$ zu $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ gezeigt wurde, sind Diborene durchaus für den Einsatz als Reduktionsmittel qualifiziert. In einer Publikation von *Braunschweig* 2014 wurde von einer weiteren erfolgreichen Verwendung eines Diborens als Reduktionsmittel berichtet.^[72] Unter Ausnutzung des Elektronenreichtums der B=B-Doppelbindung im *iso*Propyl-substituierten Diboren **56**, dessen Halbstufenpotenzial zu außergewöhnlichen $E_{1/2} = -1.95 \text{ V}$ bestimmt wurde und welches sich damit in die Gruppe der starken, neutralen, nichtmetallischen Elektronendonatoren einreicht,^[91-94] gelang der *Single Electron Transfer* (SET) eines Elektrons auf ein 1-Mesityl-substituiertes Borol (Schema 20). Das dadurch erhaltene Monoradikalkationen/Monoradikalanionen-Paar **75** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen strukturell charakterisiert werden. Die B–B-Bindungslänge in **75** (1.640(4) Å) ist bezogen auf das Diboren **56** (1.578(3) Å) demnach aufgeweitet, was der Erniedrigung der Bindungsordnung auf 1.5 durch Einelektronenoxidation Rechnung trägt. Im Umkehrschluss führt die Einelektronenreduktion des Borols und der damit einhergehende Verlust der Antiaromatizität erwartungsgemäß in einem gewissen Maß zur Angleichung der B–C- und C–C-Bindungslängen im Borolfragment.^[72, 95-96]

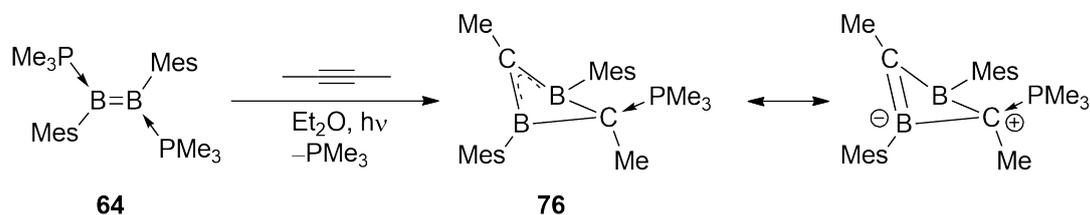


75

Schema 20: Monoradikalkation-Monoradikalanion Paar **75**, erhalten aus der Oxidation des Diborens **56** und Reduktion des 1-Mesityl-substituierten Tetraphenylborols.

7 Reaktion eines Phosphan-stabilisierten Diborens mit einem Alkin

Borhaltige, aromatische Verbindungen finden zunehmend Anwendung in pharmazeutischen Wirkstoffen^[97] und sind für den Einsatz in organischen, lumineszierenden Systemen^[98] interessant. Die Synthese von einfachen Bor-haltigen Aromaten greift zumeist auf Katalysatoren zurück und erfolgt in mehreren Stufen.^[99] Eine einfache Synthesemöglichkeit wurde von *Braunschweig* und Mitarbeitern publiziert. Die Umsetzung des Phosphan-stabilisierten Diborens **64** mit 2-Butin führt durch photolytische Aktivierung zur Bildung des Phosphan-stabilisierten, 2π -homoaromatischen 1,3-Dihydro-1,3-diborets **76** (Schema 21).^[100]



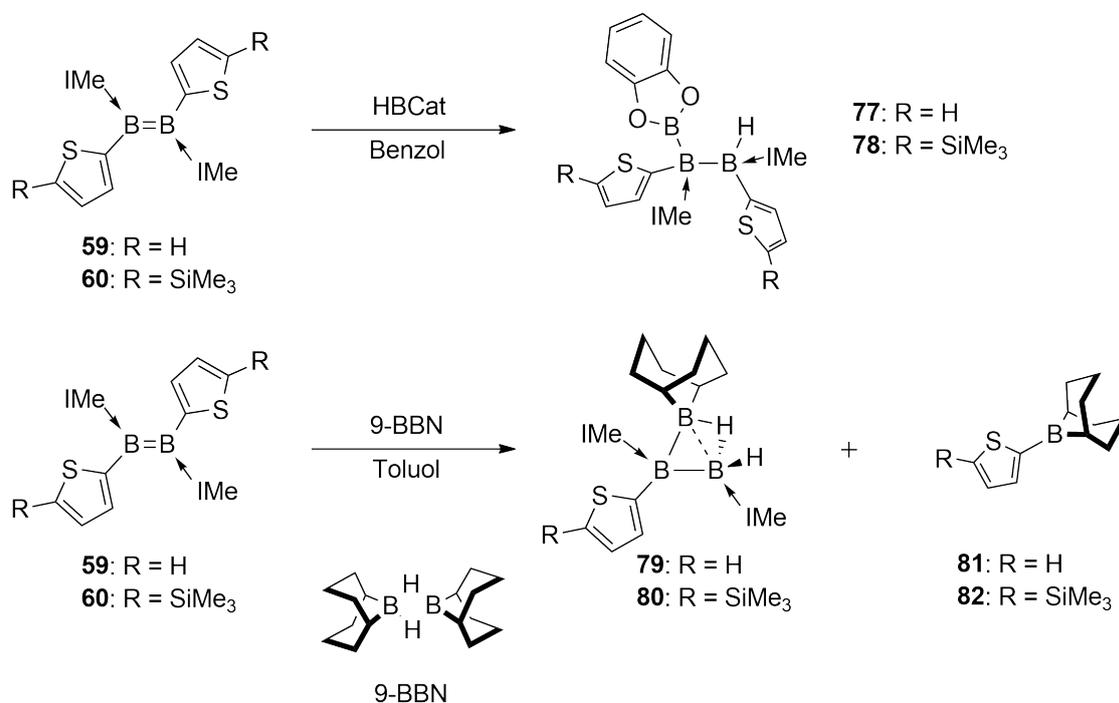
Schema 21: Darstellung des phosphanstabilisierten, 2π -homoaromatischen 1,3-Dihydro-1,3-diborets **76**.

Während das Phosphan-stabilisierte Diborene **64** mit 2-Butin unter Spaltung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung und der $B=B$ -Doppelbindung reagiert, so zeigen äquivalente Umsetzungen der NHC-stabilisierten Diborene (**53**, **54**, **59**, **60**) keine Reaktion, was der im Vergleich zum NHC schwächer gebundenen Phosphan-Base eine entscheidende Rolle hierbei zukommen lässt.

8 Hydroborierungsreaktionen an NHC-stabilisierten Diborenen

Hydroborierungsreaktionen sind klassische Reaktionen zur Modifizierung von Alkenen und zählen damit zum Repertoire der organischen Chemie. Bereits in den 1950er Jahren entdeckten *Brown* und Mitarbeiter die Hydroborierung von Alkenen zur Funktionalisierung von organischen Substraten.^[101] Seitdem konnten zahlreiche Hydroborierungsreagenzien etabliert und beispielsweise die enantioselektive Hydroborierung durch Übergangsmetallkatalyse entwickelt werden.^[102-105] Die klassische Hydroborierung erfolgt typischerweise in einer *syn*-Addition der jeweiligen H–B-Bindung an die C=C-Doppelbindung.

Braunschweig und Mitarbeitern gelang die Übertragung der Hydroborierungsreaktion auf alkenanaloge Diborene und damit der selektive Aufbau von elektronenpräzisen B–B-Bindungen unter milden Reaktionsbedingungen. Die Triborane **77** und **78** konnten durch Umsetzung der Thienyl-substituierten Diborene **59** und **60** mit Catecholboran isoliert werden (Schema 22).^[73] Die Geometrie der erhaltenen Reaktionsprodukte entspricht der der klassischen Alken-Analoga und lässt auf eine *syn*-Addition der H–B-Bindung an die B=B-Doppelbindung schließen.



Schema 22: Hydroborierungsreaktionen der Thienyl-substituierten Diborene (**59**, **60**) mit Catecholboran bzw. 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan (9-BBN).

Die Diborene **59** und **60** konnten zudem mit 9-Borabicyclo-[3.3.1]nonan (9-BBN) unter Bruch einer B–C_{Thienyl}-Bindung hydroboriert werden (Schema 22). Dabei wurden

B₃-Cluster (**79**, **80**) erhalten, die gemäß den *Wade*-Regeln als *arachno*-Borane klassifiziert werden können (Schema 22).^[106] Bemerkenswert ist, dass die NHC-stabilisierten Diborene mit Aryl-substituenten (**53**, **54**) und die Phosphan-stabilisierten Diborene (**63**, **64**) keine Reaktionen mit Catecholboran oder 9-BBN eingehen, was vermutlich in der erhöhten Abschirmung der B=B-Doppelbindung durch die Aryl-substituenten begründet liegt.

II Ergebnisse und Diskussion

1 Synthese NHC-stabilisierter Diborene

Seit den Arbeiten von *Robinson et al.* zur Synthese des ersten, unter milden Bedingungen dargestellten, neutralen Diborens **43** konnte die Arbeitsgruppe um Braunschweig, wie bereits einleitend beschrieben, die Synthese der Diborene entscheidend voranbringen und die Klasse der neutralen Diborene um weitere Vertreter bereichern. Die Natur dieser elektronenreichen Diborene wurde in eingehenden Studien mittels UV-Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und TD-DFT-Rechnungen untersucht. Ebenso konnten bereits einige interessante Reaktionen der Diborene aufgeklärt werden.

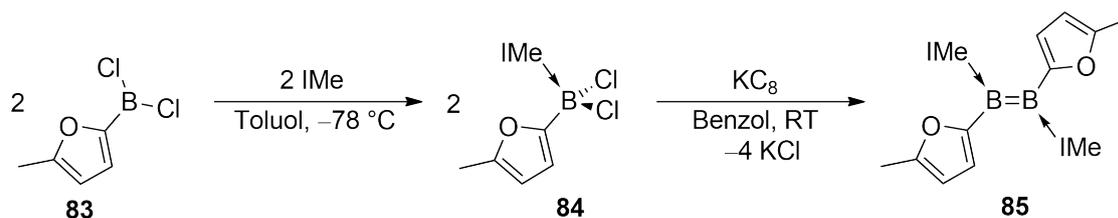
Da die Chemie der Diborene noch recht jung ist und genügend vielversprechende Ansatzpunkte zur Realisierung neuer interessanter Diborene bereithält, bleibt sie Gegenstand aktueller Forschung. Insbesondere die Modifikation der physikalischen Eigenschaften von Diborenen, sowie die Erweiterung des bisher bekannten Reaktivitätsmusters stehen nach wie vor im Fokus. Dazu bietet sich die Variation von Lewis-Basen (L) und/oder Substituenten (R) an. In der vorliegenden Arbeit wurden, basierend auf NHC-stabilisierten Diborenen, neue vielversprechende funktionelle Gruppen als Substituenten eingeführt, um insbesondere deren Einfluss auf die Eigenschaften der Diborene zu untersuchen. Darüber hinaus wurden Reaktivitätsstudien an den Diborenen durchgeführt.

1.1 Synthese NHC-stabilerter Diborene mit heteroaromatischen Substituenten

1.1.1 Furanyl-substituiertes Diboren

Elektronenreiche Heteroaromaten konnten bereits als Substituenten in Form von Thiophen und dessen Derivat 2-Trimethylsilylthiophen bei der Synthese der NHC-stabilisierten Diborene **59** und **60** durch *Braunschweig* etabliert werden. Um die Klasse der heteroaromatisch substituierten Diborene um weitere Vertreter zu ergänzen, wurde die Darstellung eines Diborens mit Furanylsubstituenten angestrebt. NHC-stabilisierte Diborene sind prinzipiell, wie in der Literatur beschrieben, durch Reduktion korrespondierender NHC-Boran-Addukte, die in äquimolaren Umsetzungen von Boranen mit einem NHC bei tiefen Temperaturen erhalten werden, zugänglich.^[70-71]

In Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Nöth*^[107] wurde zunächst das Boran **83** synthetisiert und mit einem Äquivalent IMe bei tiefen Temperaturen in Toluol zum NHC-Boran-Addukt **84** umgesetzt (Schema 23).



Schema 23: Synthese des Furanyl-substituierten Diborens **85**.

Die Isolierung von **84** als farbloser amorpher Feststoff gelang mit einer guten Ausbeute von 91%.^[73] Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde für **84** eine Resonanz bei $\delta = -3.7$ gefunden. Die starke Hochfeldverschiebung, verglichen mit der dreifach koordinierten Ausgangsverbindung (**83**: $\delta = -45$), spricht für die Quaternisierung des Borzentrums durch das NHC und ist somit charakteristisch für NHC-Boran-Addukte. Das Strukturmotiv von **84** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 1). Die Strukturparameter liegen im typischen Bereich für NHC-Boran-Addukte.^[70, 73-74]

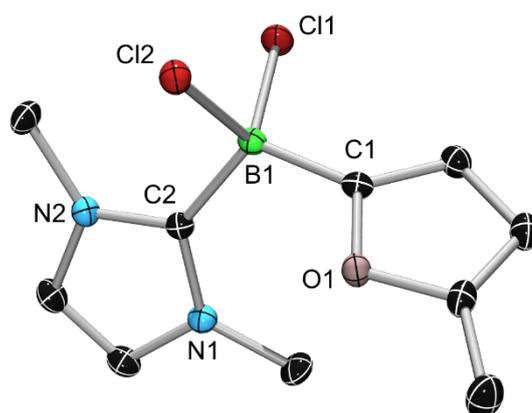


Abbildung 1. Molekülstruktur des NHC-Boran-Addukts **84** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.579(2), B1–C2 1.618(2), B1–Cl1 1.871(1), B1–Cl2 1.911(1); C1–B1–Cl1 108.91(8), C2–B1–Cl1 107.55(8), C1–B1–C2 116.6(1).

Zugabe von Benzol zu einem Gemisch aus NHC-Boran-Addukt **84** und einem Überschuss an KC_8 leitete die Reduktion zum Diboren ein, was augenscheinlich an der sofortigen Entstehung einer weinroten Suspension beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde durch Filtration von KC_8 abgetrennt und **85** durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum als analysenreiner weinroter Feststoff mit einer Ausbeute von 67% isoliert.^[73] Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist eine Resonanz bei $\delta = 18.7$ auf, die der B=B-Doppelbindung in **85** zugeschrieben werden kann. Im Vergleich mit bisher bekannten Diborenen ist die gemessene ^{11}B -NMR-Verschiebung geringfügig tieffeldverschoben.^[64-65, 70, 72-74] Die ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde zeigen die Rotationsfreiheit beider NHCs als auch beider Furanylsubstituenten auf und stehen damit im Einklang zu den Ergebnissen der Thienyl-substituierten Diborene **59** und **60** von *Braunschweig*. Den Furanylsubstituenten konnten ein Singulett-Signal für die Methyl-Protonen ($\delta = 2.25$) und ein Dublett-Signal ($\delta = 5.68$) mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, sowie ein Multiplett-Signal ($\delta = 6.09$) für die C–H-Protonen der Furanylringe zugeordnet werden. Die Protonen der Methylgruppen der NHCs ($\delta = 3.47$) und die C–H-Protonen im NHC-Rückgrat ($\delta = 6.07$) resonieren jeweils als Singulett.

Anhand geeigneter Kristalle, erhalten aus gesättigter Benzollösung, konnte die Festkörperstruktur von **85** mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 2).

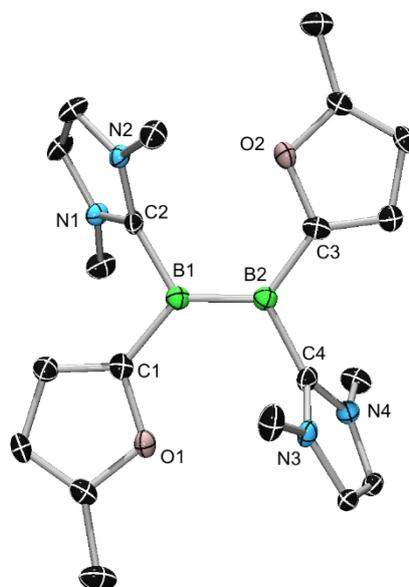


Abbildung 2: Molekülstruktur von **85** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.585(4), C1–B1 1.560(4), C3–B2 1.565(4), C2–B1 1.577(4), C4–B2 1.589(4); C1–B1–B2 126.7(2), C2–B1–B2 119.3(2), C1–B1–C2 113.7(2).

Der kurze B–B-Abstand in **85** (B1–B2 1.585(4)) weist auf das Vorhandensein einer B=B-Doppelbindung hin und liegt im erwarteten Bereich für Diborene.^[64-65, 70, 72-74] Die Winkelsumme um die Boratome ($\sum B1 = \sim 359.7^\circ$) bestätigt deren trigonale Koordinationsgeometrie. Die B–C_{Me}-Abstände betragen 1.577(4) Å bzw. 1.589(4) Å und sind bezogen auf das Addukt **84** verkürzt. Auffällig sind die noch kürzeren B–C_{Furanyl}-Abstände (C1–B1 1.560(4) Å, C3–B2 1.565(4) Å) im Vergleich mit dem literaturbekannten Durylsubstituierten-Diboren **54** (C_{aryl}–B ~ 1.609 Å). Anhand der Kristallstruktur wird zudem die koplanare Anordnung der B–B-Einheit und den Furanylsubstituenten ersichtlich. Die Furanylsubstituenten drehen lediglich um etwa 2.52° bzw. 5.08° aus der BBC-Ebene heraus. Zusammen mit den kurzen B–C_{Furanyl}-Abständen lässt dies eine π -Konjugation zwischen der B–B-Einheit und den Furanylsubstituenten vermuten. Koplanare Anordnungen zwischen Heteroaromaten und Bor-haltigen Verbindungen sind literaturbekannt.^[108] So wurde beispielsweise Koplanarität zwischen Borolen und Heteroaromaten, im Gegensatz zu Aromaten, wie beispielsweise Mesitylsubstituenten, gefunden. Dieses Wissen um die Tendenz zur Ausbildung koplanarer Strukturen zwischen Bor-haltigen Verbindungen und elektronenreichen Heteroaromaten könnte vielversprechend für den Aufbau konjugierter Bor-haltiger Systeme sein.

Zur genaueren Charakterisierung und Bestimmung der Eigenschaften von Diboren **85** wurden cyclovoltammetrische Messungen, TD-DFT-Rechnungen und Absorptionsmessungen im UV-Vis-spektralen Bereich durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Messungen ermittelten die erste teilweise chemisch reversible Oxidation zum Monoradikalkation bei $E_{1/2} = -1.71$ V, die sich damit im Bereich literaturbekannter Diborene befindet, deren reversible Oxidationsprozesse bei Potentialen zwischen -1.05 V und -1.95 V auftreten.^[72, 74] Wie einleitend beschrieben (vgl. Kap. I 6) ist Diboren **85** demnach ebenso in die Klasse der starken, neutralen nichtmetallischen Oxidationsmittel einzugliedern, wobei es als stärker einzustufen ist gegenüber den vergleichbaren heteroaromatisch substituierten Diborenen **59** ($E_{1/2} = -1.53$ V) und **60** ($E_{1/2} = -1.55$ V).^[109] Des Weiteren wurde für **85** eine zweite, allerdings irreversible Oxidation zum Dikation bei $E_{pa} = -0.99$ V gefunden (Abbildung 3).

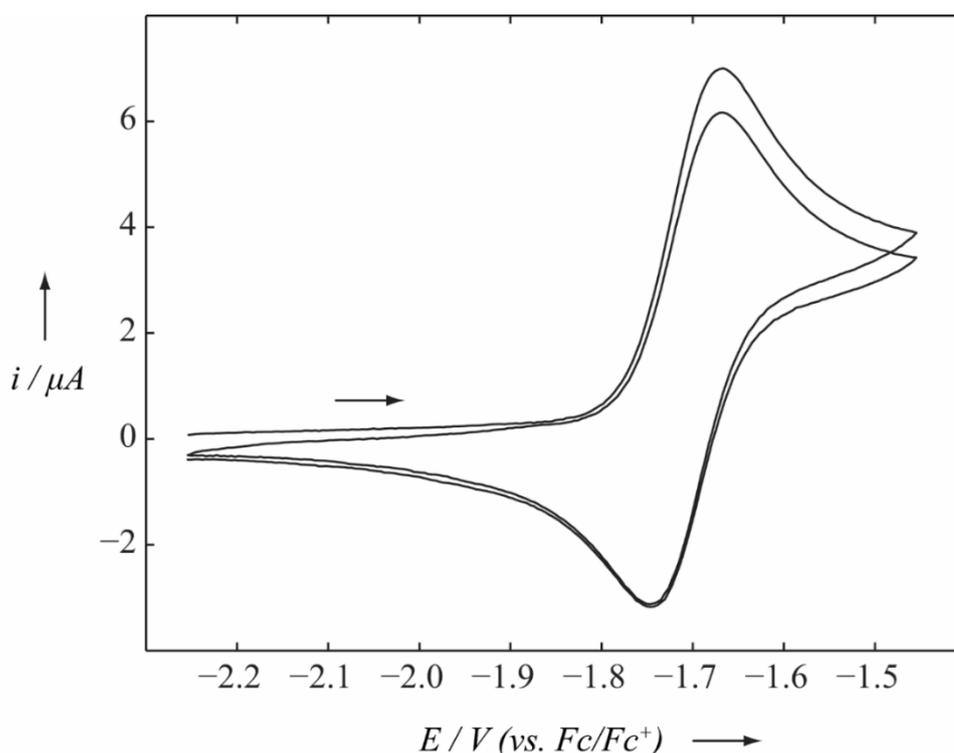


Abbildung 3: Cyclovoltammogramm von **85**, aufgenommen bei Raumtemperatur in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} , Pt/[Bu₄N][PF₆]/Ag. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard kalibriert.

Das UV-Vis-Absorptionsspektrum von **85** in Diethylether weist drei Absorptionsbanden auf, deren Maxima bei 289 nm, 409 nm und 547 nm liegen. Die Interpretation der Absorptionsbanden erfolgte auf Basis von TD-DFT-Rechnungen, durchgeführt in Zusammenarbeit mit *Ashwini K. Phukan*. Die theoretischen Werte stimmen gut mit den

experimentell gefundenen überein und ermöglichen demnach die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den jeweiligen, zugrunde liegenden elektronischen Übergängen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Berechnete und experimentell bestimmte Absorptionsmaxima von **85** in Et₂O bei Raumtemperatur, sowie deren Zuordnung zu den entsprechenden elektronischen Übergängen.

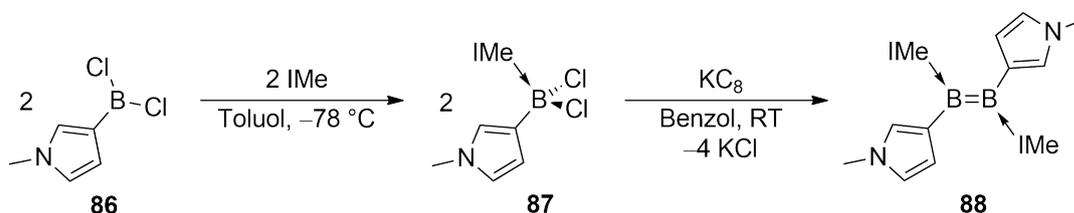
$\lambda_{\max \text{ exp.}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{exp.}}$ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\max \text{ ber.}}$ [nm]	Orbitalübergänge
289	2131	310	HOMO-2 → LUMO
409	2535	385	HOMO → LUMO+3
547	2824	567	HOMO → LUMO

Die mit 547 nm energieärmste Anregung entspricht dem HOMO-LUMO-Übergang, wohingegen die mit 289 nm energiereichste Anregung aus dem Orbitalübergang zwischen HOMO-2 und dem LUMO resultiert. Die Anregung bei 409 nm kann dem Übergang aus dem HOMO in das LUMO+3 zugeordnet werden. Im Einklang mit den Thienyl-substituierten Diborenen **59** und **60**, die ebenfalls drei Absorptionsbanden zwischen 293-562 nm besitzen, zeigt sich für **85**, dass das HOMO hauptsächlich auf der B=B-Doppelbindung lokalisiert ist, während das LUMO vornehmlich an den NHCs zentriert vorliegt. Zusätzlich dazu ist das LUMO+3 auf den Furanylsubstituenten lokalisiert. (vgl. Kap. V 5.1)

1.1.2 Pyrrolyl-substituiertes Diboren

Pyrrol erweist sich im Vergleich zu Thiophen und Furan als noch elektronenreicher. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft könnte Pyrrol als geeigneter Substituent zur Generierung eines außerordentlich elektronenreichen und damit besonders reaktiven Diborens fungieren. Zur Darstellung eines Pyrrolyl-substituierten Diborens wurde im ersten Schritt das 2-Trimethyl(*N*-Methylpyrrol-2-yl)silan gemäß der Literaturvorschrift von *Nöth* mit BCl₃ umgesetzt.^[107] Durch einen Silicium-Bor-Austausch bildete sich zunächst das Dichlor(*N*-Methylpyrrol-2-yl)boran, das, wie von *Braunschweig* dokumentiert, durch eine rasche, quantitative Wanderung der BCl₂-Gruppe von der 2-Position zur 3-Position zum Dichlor(*N*-Methylpyrrol-3-yl)boran (**86**) umlagert.^[109] Das in der Literaturvorschrift von *Nöth* angegebene Reaktionsprodukt Dichlor(*N*-Methylpyrrol-2-yl)boran wurde nicht erhalten.

Das Boran **86** wurde in einer anschließenden Reaktion stöchiometrisch mit einem Äquivalent IMe zum NHC-Boran-Addukt **87** umgesetzt (Schema 24). **87** konnte in Form eines farblosen Feststoffes mit einer Ausbeute von 74% isoliert werden. Die einzige Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 0.4$ deutet auf die Bildung des Adduktes hin.



Schema 24: Synthese des Pyrrolyl-substituierten Diborens **88**.

Kristallisation von **87** gelang aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung bei tiefen Temperaturen. Die durch Röntgenstrukturanalyse gewonnene Festkörperstruktur bestätigt die Adduktbildung zweifelsfrei, wobei die Strukturparameter jenen von literaturbekannten NHC-Boran-Addukten ähneln (Abbildung 4). [70, 73-74]

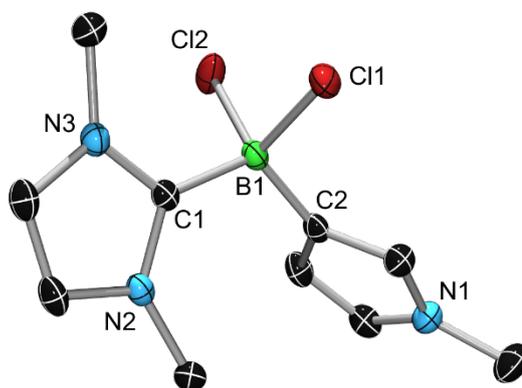


Abbildung 4: Molekülstruktur von **87** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.614(2), B1–C2 1.567(2), B1–Cl1 1.891(2), B1–Cl2 1.908(2); C1–B1–C11 105.3(1), C2–B1–Cl1 109.9(1), C1–B1–C2 118.3(1).

Die reduktive Kupplung des Adduktes **87** zum Diboren **88** gelang mit einem Überschuss an KC_8 in Benzol (Schema 24). Augenscheinlich konnte die Entstehung des Diborens durch Tiefblaufärbung der Reaktionsmischung beobachtet, sowie im ^{11}B -NMR-Spektrum durch Auftreten einer Resonanz bei $\delta = 22.9$ verifiziert werden. Die Isolierung von **88** als amorpher tiefblauer Feststoff gelang mit einer Ausbeute von 48%. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Singulett-Signale bei $\delta = 3.53$ und $\delta = 6.14$ den Methylgruppen der NHCs und

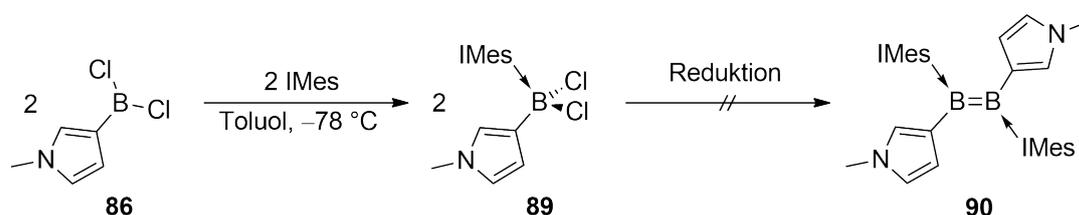
den C-H-Protonen im NHC-Rückgrat zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der heteroaromatischen Substituenten finden sich als Singulett-Signal für die Methylgruppen bei $\delta = 3.16$ und in Form von Multipletts für die C-H-Protonen bei $\delta = 6.04, 6.09$ und 6.56 . Beide NHCs und beide *N*-Methylpyrrolyl-Substituenten sind demnach chemisch und magnetisch äquivalent und lassen ebenso wie im Furanyl-substituierten Diboren **85** (vgl. Kap. II 1.1.1) auf eine ungehinderte Rotation um die jeweiligen B-C-Achsen schließen.

Die Charakterisierung mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegt die Bildung des Diborens, jedoch gelang die Kristallisation von **88** trotz Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Anwendung verschiedener Kristallisationstechniken nicht. Möglicher Grund hierfür ist die geringe Stabilität der Verbindung. **88** blieb zwar im Festkörper über einen längeren Zeitraum stabil, was durch NMR-Spektroskopie frisch zubereiteter Lösung nachgewiesen werden konnte, allerdings zersetzte sich Diboren **88** in Lösungen (Benzol, Toluol, THF) bereits nach wenigen Tagen. Visuell wurde die Zersetzung durch Verfärbung der vormals tiefblauen Lösungen ins Braune erkannt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum verschwand das Diboren-Signal und es wurden ausschließlich neue Signale undefinierter Bor-haltiger Abbauprodukte detektiert.

Im Gegensatz dazu erwies sich das Diboren **85** für mehrere Tage in Benzollösungen als stabil und zeigte keinerlei Veränderungen, weder optischer Art noch im ^{11}B -NMR-Spektrum. Ein Grund für die geringere Stabilität von **88** könnte im stark elektronenschiebenden Einfluss des Pyrrolyl-Substituenten begründet liegen, der gegenüber dem Furanylsubstituenten stärker ausgeprägt ist.^[110] Durch die Erhöhung der Elektronendichte des B=B-Fragments nimmt dessen Reaktionsbereitschaft zu und damit im Umkehrschluss die Stabilität des Diborens ab.

Ein Lösungsansatz zur erfolgreichen Darstellung eines Pyrrolyl-substituierten Diborens könnte in einer besseren kinetischen Stabilisierung der reaktiven B=B-Doppelbindung durch Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren NHCs liegen. Um die Realisierbarkeit eines solchen Diborens zu überprüfen, wurde IMes, das einen deutlich erhöhten Platzbedarf gegenüber IMe besitzt, exemplarisch gewählt. Das entsprechende NHC-Boran-Addukt **89** konnte aus der Reaktion des Borans **86** mit IMes als farblosener Feststoff mit einer Ausbeute von 92% isoliert und mit einer Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -1.0$ nachgewiesen werden (Schema 25).

Alle Reduktionsversuche mit diversen Reduktionsmitteln ($\text{KC}_8/\text{Benzol}$, Li/THF , $\{[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]\text{Mg}\}_2$, $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ph}\}_3]$) scheiterten jedoch. In den ^{11}B -NMR-Spektren konnten keine Anzeichen der Generierung einer $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung festgestellt, sondern durchweg Resonanzen von undefinierten Abbauprodukten erhalten werden. IMes ist demnach wahrscheinlich sterisch zu anspruchsvoll und verhindert infolgedessen die rasche Dimerisierung, die als essentiell zur Knüpfung einer $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung erachtet wird. An diesem Beispiel zeigt sich, dass relativ große NHC ungeeignet zur Realisierung von Pyrrolyl-substituierten Diborenen mittels reduktiver Kupplung von NHC-Boran-Addukten sind.

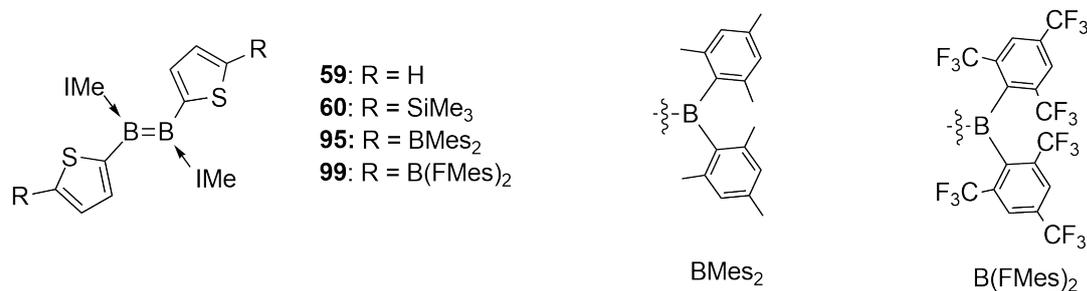


Schema 25: Darstellung des NHC-Boran-Adduktes **89** und Versuche zur reduktiven Kupplung zum Diboren **90**.

1.2 Synthese NHC-stabilsierter Diborene mit funktionalisierten Thiophensubstituenten

Braunschweig publizierte die Synthese der Thienyl-substituierten Diborene **59** und **60** und führte unter anderem deren Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie und UV-Vis-Spektroskopie durch.^[109] Dabei stellte sich heraus, dass kein nennenswerter Unterschied bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Diborene mit Thienylsubstituenten (**59**) und 5-Trimethylsilylthien-2-yl-Substituenten (**60**) besteht. Die Cyclovoltammogramme zeigen lediglich geringfügige Abweichungen der ersten chemisch reversiblen Oxidationsprozesse bei -1.55 V für **59** und -1.53 V für **60** auf. Zudem sind keine nennenswerten Unterschiede in den UV-Vis-Absorptionsspektren, die jeweils drei Absorptionsbanden zeigen, festzustellen. Die beiden Reste (H und SiMe_3) am Thienylsubstituenten beeinflussen folglich die energetische Lage der involvierten Grenzorbitale der Diborene nahezu gleichermaßen. Ein Unterschied der Trimethylsilyl-Gruppe ist demnach nur im erhöhten Platzanspruch gegenüber dem Proton zu sehen. Um den Einfluss von weiteren Thiophenderivaten auf die Eigenschaften von Diborenen zu untersuchen, wurde die Darstellung von Diborenen auf Basis von derivatisierten

Thiophensubstituenten mit dreifach koordinierten Bor-haltigen Gruppen zum Ziel gesetzt (Schema 26).



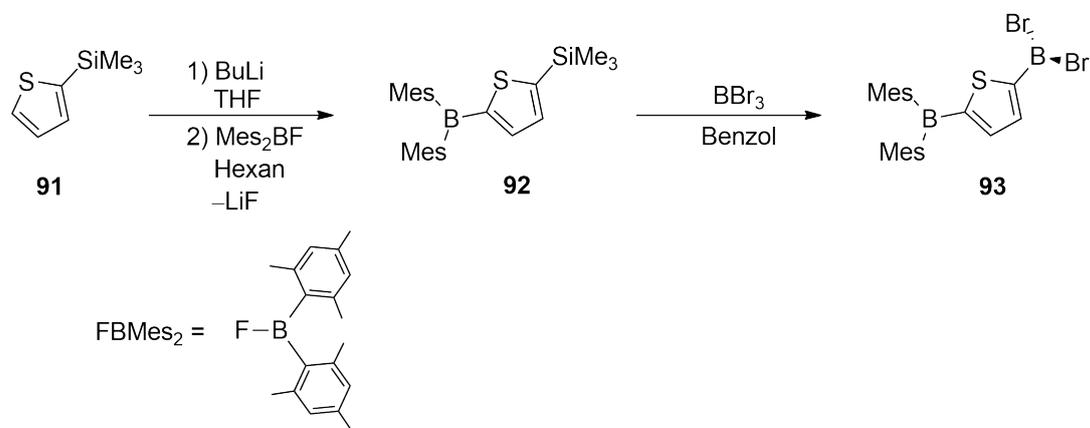
Schema 26: NHC-stabilisierte Diborene mit derivatisierten Thiophensubstituenten.

Konjugierte Systeme mit diesen Gruppen stellen interessante Bausteine für Funktionsmaterialien dar und besitzen ein breites Spektrum an potentiellen Anwendungsmöglichkeiten.^[111] So sind solche Systeme unter anderem für Anwendungen in OLEDs^[112-116], als Anionensensoren^[117-121] und der nichtlinearen Optik (NLO)^[122-126] interessant. Als adäquate Kandidaten kommen aufgrund ihrer stark elektronenziehenden Wirkung BMes₂- und B(FMes)₂-Substituenten infrage. Diese besitzen gegenüber chlorierten und bromierten BX₂-Verbindungen den Vorteil, Reduktionen mit starken Reduktionsmitteln zu tolerieren, die zur Darstellung von Diborenen erforderlich sind.

Die BMes₂- und B(FMes)₂-Gruppen konnten unter anderem von der Arbeitsgruppe um *Marder* erfolgreich bei der Synthese von konjugierten Systemen etabliert und vielversprechende optische Eigenschaften der resultierenden Verbindungen festgestellt werden.^[122-123, 127-137] Vor allem der letztgenannte Substituent stellt eine besonders interessante funktionelle Gruppe dar. Die stark elektronenziehenden Fluoratome können hochreaktiven Substanzklassen ein gewisses Maß an thermodynamischer Stabilisierung verleihen und verringern, wie beispielsweise am 1-FMes-substituierten Tetraphenylborol gezeigt wurde, deren Empfindlichkeit gegenüber Luft signifikant.^[135]

1.2.1 Die BMes_2 -Gruppe als Thiophensubstituent

In unmittelbarer Fortsetzung der Arbeiten von *Philipp Bissinger*, wurde an der Entwicklung eines Konzepts zum präparativen Zugang zu BMes_2 - bzw. $\text{B}(\text{FMes})_2$ -substituierten Thiophenen als adäquate Substituenten für Diborene gearbeitet und ein möglicher Syntheseweg erschlossen. Dieser sieht im ersten Schritt die Metallierung von 2-Trimethylsilylthiophen mit BuLi vor. Die Umsetzung der lithiierten Spezies mit FBMes_2 führt unter Salzeliminierung zur Darstellung von Verbindung **92**. Die Aufarbeitung von **92** erfolgte mittels Umkristallisation in Methanol und lieferte **92** in Form eines analysenreinen farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 84%. Die Charakterisierung gelang mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Die Darstellung des Borans **93** durch Umsetzung von **92** mit BBr_3 in Benzol verläuft selektiv über einen Silicium-Bor-Austausch (Schema 27). Nach Umkristallisation konnte **93** als analysenreiner Feststoff mit einer Ausbeute von 68% isoliert werden und anhand von NMR-spektroskopischen Messungen identifiziert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum weist **93** zwei Resonanzen bei $\delta = 72.9$ und 50.2 auf, die der BMes_2 - bzw. der BBr_2 -Gruppe zugeordnet werden können.

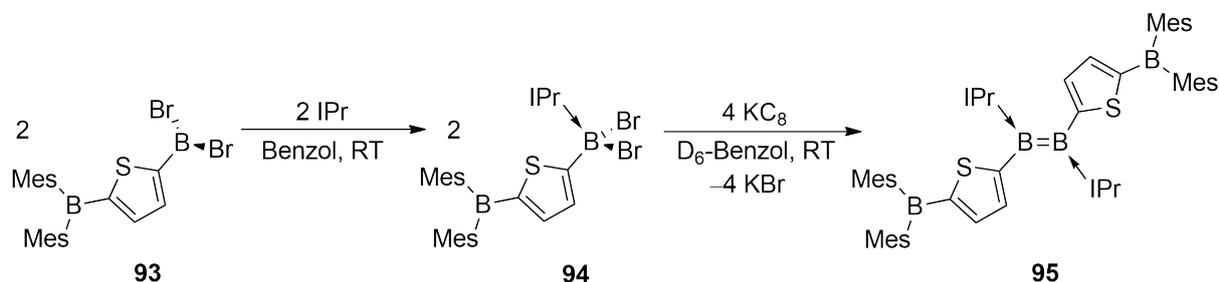


Schema 27: Funktionalisierung von 2-Trimethylsilylthiophen mit einer BMes_2 -Gruppe und Umsetzung zum Boran **93** als wichtige Zwischenstufe auf der Syntheseroute zum Diboren **95**.

Analog zu den Synthesen der Diborene **59** und **60**, die durch reduktive Kupplung der NHC-Boran-Addukte **57** und **58** realisiert wurden, sollte das Boran **93** durch ein geeignetes NHC stabilisiert werden und anschließend die reduktive Knüpfung der $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung durchgeführt werden.

Die Bildung des Adduktes **94**, herbeigeführt durch Zugabe eines Äquivalents IPr zu einer Lösung des Borans **93** in Benzol, verlief selektiv, so dass **94** mit einer guten Ausbeute von 92% erhalten werden konnte. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden zwei Signale erfasst. Das

Signal bei $\delta = 66.4$ entspricht dem dreifach koordinierten Boratom der BMes_2 -Gruppe, wohingegen die chemische Verschiebung bei $\delta = -8.4$ die Gegenwart eines tetraedrisch koordinierten Boratoms und somit die erfolgreiche Adduktbildung anzeigt (Schema 28).



Schema 28: Syntheseroute zum derivatisierten Thienyl-substituierten Diboren **95**.

Die Festkörperstruktur von **94**, erhalten durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an einem Einkristall, bestätigt die Bildung des NHC-Boran-Adduktes^[70, 74]. Die Strukturparameter stehen im Einklang zu literaturbekannten Addukten und zeigen keine Auffälligkeiten (Abbildung 5).^[70, 73-74]

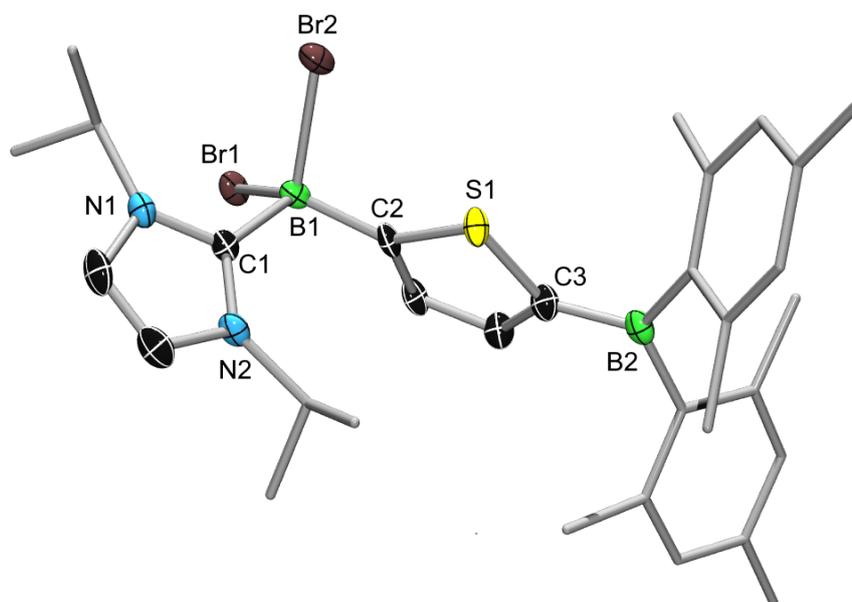


Abbildung 5. Molekülstruktur von **94** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, das Lösungsmittelmolekül (Diethylether), die Ellipsoide der *iso*Propyl- und Mesitylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br2–B1 2.077(4), B1–Br1 2.074(4), B1–C1 1.627(5), C2–B1 1.589(5), B2–C3 1.536(5), C1–B1–C2 118.7(3).

Die Reduktion des Adduktes **94** in Gegenwart von zwei Äquivalenten KC_8 in deuteriertem Benzol führt zu einer tiefgrünen Suspension. Mittels Filtration wurden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{11}B -NMR-

Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine Resonanz bei $\delta = 26.0$, die im Bereich typischer Diborene liegt. Ein zweites Signal, das für die BMes_2 -Gruppen zu erwarten wäre, wird nicht detektiert. Vermutlich ist dieses zu stark verbreitert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich neben den schwachen Signalen von nicht umgesetztem Addukt neue Resonanzen, die für eine erfolgreiche reduktive Kupplung zum Diboren sprechen. Obwohl alle Versuche das Produkt in größeren Mengen als analytisch reinen Feststoff zu isolieren erfolglos blieben, kann auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten von der selektiven Bildung des Diborens **95** ausgegangen werden. Der Einsatz eines Überschusses an KC_8 führte ausschließlich zur Zersetzung, wohingegen der Einsatz eines Überschusses an $[\text{Ti}\{\text{N}(\text{tBu})\text{Ph}\}_3]$ als Reduktionsmittel zielführend war. Anhand geeigneter Einkristalle konnte der Konnektivitätsbeweis für das Diboren **95** durch Röntgenstrukturanalyse erbracht werden (Abbildung 6). Analog zu den Thienyl-substituierten Diborenen **59** und **60** ordnen sich die Thienylsubstituenten im Diboren **95** koplanar zur B=B-Doppelbindung an, was eine π -Konjugation nahe legt. Aufgrund mangelnder Qualität der erhobenen Messdaten muss jedoch auf die Diskussion der relevanten Strukturparameter verzichtet werden.

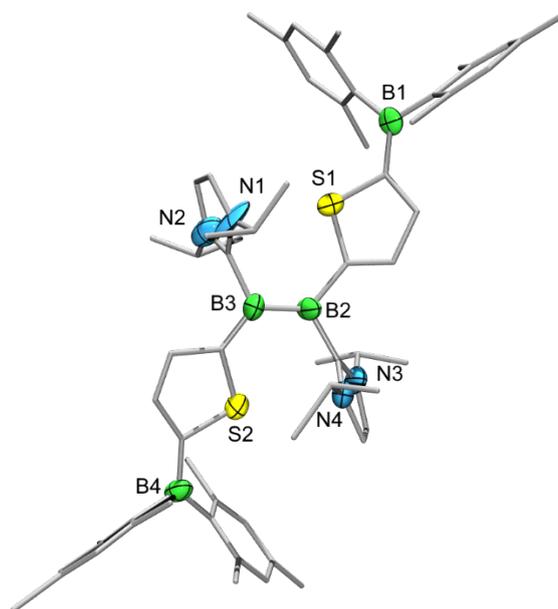
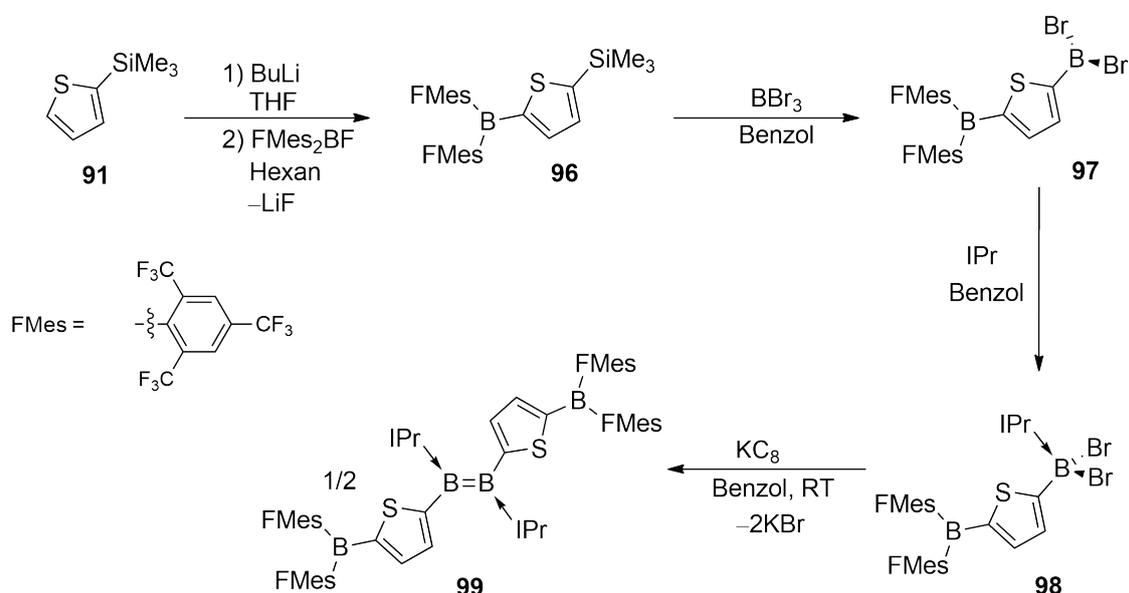


Abbildung 6. Molekülstruktur von **95** im Festkörper als Konnektivitätsbeweis. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Elementarzelle liegen zwei voneinander unabhängige Moleküle von **95** vor, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur eines abgebildet ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Thienyl-Ringe, der IPr-Basen und der Mesitylgruppen nicht dargestellt.

1.2.2 Die B(FMes)₂-Gruppe als Thiophensubstituent

In Analogie zur Synthese des verwandten Diborens **95**, wurde die Synthese des Diborens **99**, auf Basis des B(FMes)₂-substituierten Thiophens, realisiert (Schema 29). Im ersten Schritt wurde dazu das Thiophenderivat **91** lithiiert und mit FB(FMes)₂ unter Salzeliminierung zu Verbindung **96** umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde **96** in einer Ausbeute von 79% isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Verbindung **96**, welche ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 62.3$ besitzt, wurde über einen Silicium-Bor-Austausch durch Reaktion mit BBr₃ zum Boran **97** umgesetzt. Die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Bildung der bisborylierten Spezies **97**, die folglich zwei Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 62.8$ und $\delta = 49.4$ besitzt und mit einer Ausbeute von 59% isoliert werden konnte.



Schema 29: Syntheseroute zum B(FMes)₂-Thienyl-substituierten Diboren. Einführung einer B(FMes)₂-Gruppe am Thiophen und Verwendung als Substituent zur Synthese des Diborens **99**.

Die Bildung des NHC-Boran-Adduktes **98**, gelang durch Reaktion von **97** mit einem Äquivalent IPr. **98** wurde in einer Ausbeute von 72% isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die erfolgreiche Quaternisierung eines Boratoms durch das NHC wird im ¹¹B-NMR-Spektrum von einer erwarteten Hochfeldverschiebung des Signals des dibromierten Boratoms zu $\delta = -9.1$ begleitet. Das an zwei FMes-Gruppen gebundene Boratom verbleibt hingegen trigonal planar, was anhand einer zweiten Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 61$ ersichtlich wird. Diese Befunde konnten durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestätigt werden. Die Festkörperstruktur von

98 zeigt die Bildung des NHC-Boran-Adduktes, wobei das dibromierte Boratom durch ein IPr-Molekül stabilisiert wird (Abbildung 7).

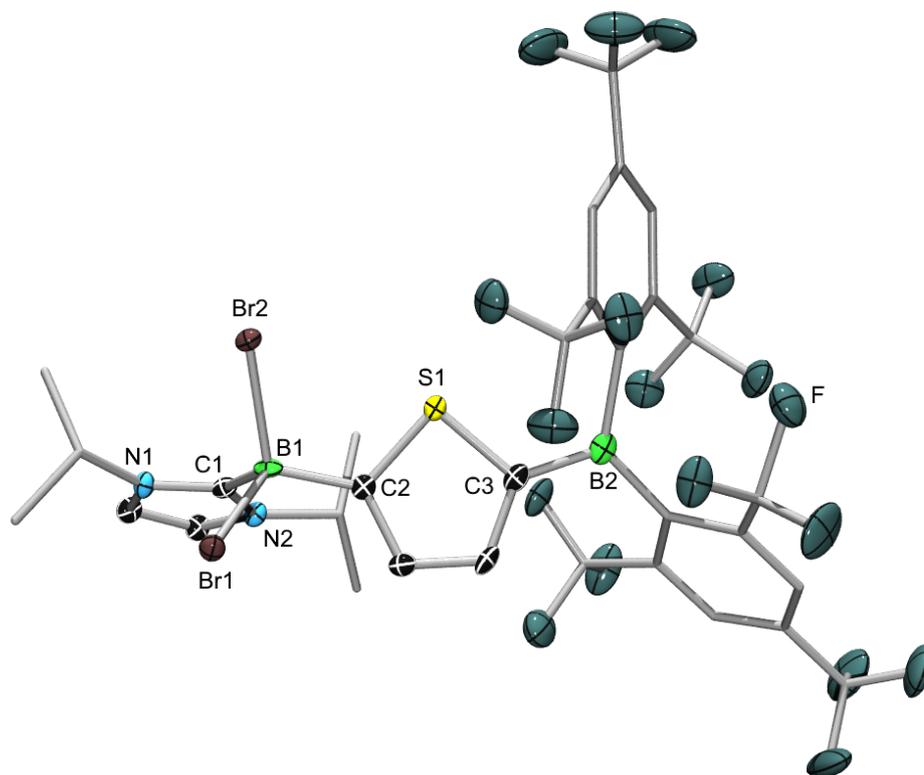


Abbildung 7. Molekülstruktur von **98** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der *iso*Propyl- und Mesitylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–B1 2.073(4), B1–Br2 2.068(4), C2–B1 1.604(5), B1–C1 1.626(5), B2–C3 1.525(5); C1–B1–C2 119.0(3).

Die Reduktion des NHC-Boran-Adduktes **98** mit zwei Äquivalenten KC_8 führte zur Entstehung einer tiefenfarbigen Suspension, was als erstes Anzeichen zur Bildung eines Diborens gewertet werden kann. Selbst bei Einsatz eines Überschusses an Reduktionsmittel (KC_8) bleibt die violette Farbe der Reaktionslösung bestehen. Die Präsenz einer radikalischen Spezies konnte mittels EPR-Experimenten ausgeschlossen werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält eine Resonanz bei $\delta = 28.5$, die im typischen Bereich vergleichbarer Diborene liegt. Eine der $\text{B}(\text{FMes})_2$ -Gruppe korrespondierende Resonanz wird allerdings nicht gefunden. Wahrscheinlich ist das Signal zu stark verbreitert.

Nach Aufarbeitung wurde **99** in Form eines analytisch reinen violetten Feststoffs isoliert. Aufgrund der geringen Löslichkeit gelingt die Charakterisierung *via* $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie allerdings nicht. Versuche, **99** zu kristallisieren und die Festkörperstruktur durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären, misslingen.

Um den Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften der erhaltenen Diborene beurteilen zu können, wurden die Diborene **95** und **99** mittels UV-Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie qualitativ untersucht und den bekannten Diborenen **59** und **60** mit derivatisierten Thiophensubstituenten gegenübergestellt.

Cyclovoltammetrische Messungen von **95** und **99** in THF zeigten vier bzw. drei Redoxprozesse. Für **95** wurde die erste chemisch reversible Oxidation zum Monoradikalkation bei $E_{1/2} = -1.20$ V erkannt und eine zweite irreversible Oxidation zu $E_{1/2} = -0.37$ V bestimmt. Des Weiteren wurden zwei Reduktionsprozesse $E_{1/2} = -2.60$ V und $E_{1/2} = -3.02$ V festgestellt. Hierbei handelt es sich vermutlich um die einfache bzw. die zweifache Elektronenübertragung auf die beiden BMes₂-Gruppen und der damit verknüpften Bildung einer monoradikalanionischen bzw. dianionischen Verbindung. Für **99** wurde die erste chemisch reversible Oxidation zum Monoradikalkation bei $E_{1/2} = -0.81$ V ermittelt und eine zweite Oxidation zum Dikation bei $E_{1/2} = -0.06$ V beobachtet. Im Gegensatz zu **95** konnte für **99** nur die einfache Reduktion zum Monoradikalanion bei $E_{1/2} = -1.74$ V detektiert werden, nicht aber die Reduktion zum Dianion. Im Vergleich mit den Thienyl-substituierten Diborenen **59** und **60**, die ihre ersten chemisch reversiblen Oxidationsprozesse bei $E_{1/2} = -1.55$ V (**59**) und $E_{1/2} = -1.53$ V (**60**) finden, wird ersichtlich, dass eine drastische Veränderung der Redoxpotentiale durch Einführen der elektronenziehenden BMes₂- bzw. B(FMes)₂-Gruppen von bis zu 0.74 V zu höherem Potential bewirkt wird. Dies lässt darauf schließen, dass die elektronenziehenden Gruppen, das HOMO absenken und die B=B-Doppelbindung somit thermodynamisch stabilisieren. Die Fähigkeit der entsprechenden Diborene **95** und **99** als Reduktionsmittel zu fungieren, wird im Umkehrschluss herabgestuft.

Auch in der grafischen Gegenüberstellung der UV-Vis Absorptionsspektren von **95** und **99** in THF mit dem Thienyl-substituierten Diboren **59**, wird der starke Einfluss der elektronenziehenden Substituenten erkennbar (Abbildung 8). Während die Hauptabsorptionsbande des Thienyl-substituierten Diborens **59** im sichtbaren Spektralbereich bei 543 nm liegt, sind für **95** und **99** starke bathochrome Verschiebungen der Hauptabsorptionsbanden auf 839 nm (**95**), sowie 1114 nm (**99**) festzustellen. Am stärksten ausgeprägt ist diese für das Thienyl-B(FMes)₂-substituierte Diboren **99**, dessen Hauptabsorptionsbande um 569 nm gegenüber **59** verschoben ist. Dies impliziert im Umkehrschluss eine starke energetische Verkleinerung des HOMO-LUMO-Gaps durch den Einfluss der elektronenziehenden BMes₂- und BFMes₂-Gruppen. Dieser Befund steht im

Einklang mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Messungen, die höhere Redoxpotentiale der Diborene mit BMes₂- und BFMes₂-Gruppen zeigen. In der Literatur ist die Verwendung von elektronegativen fluorierten funktionellen Gruppen zur Absenkung der energetischen Lage der Orbitale, wobei das LUMO dabei stärker betroffen ist, ausführlich dokumentiert.^[136-137] In diesem Kontext erklärt sich demnach die Lage der Hauptabsorptionsbande von **99** im nahinfraroten (NIR) Wellenlängenbereich.

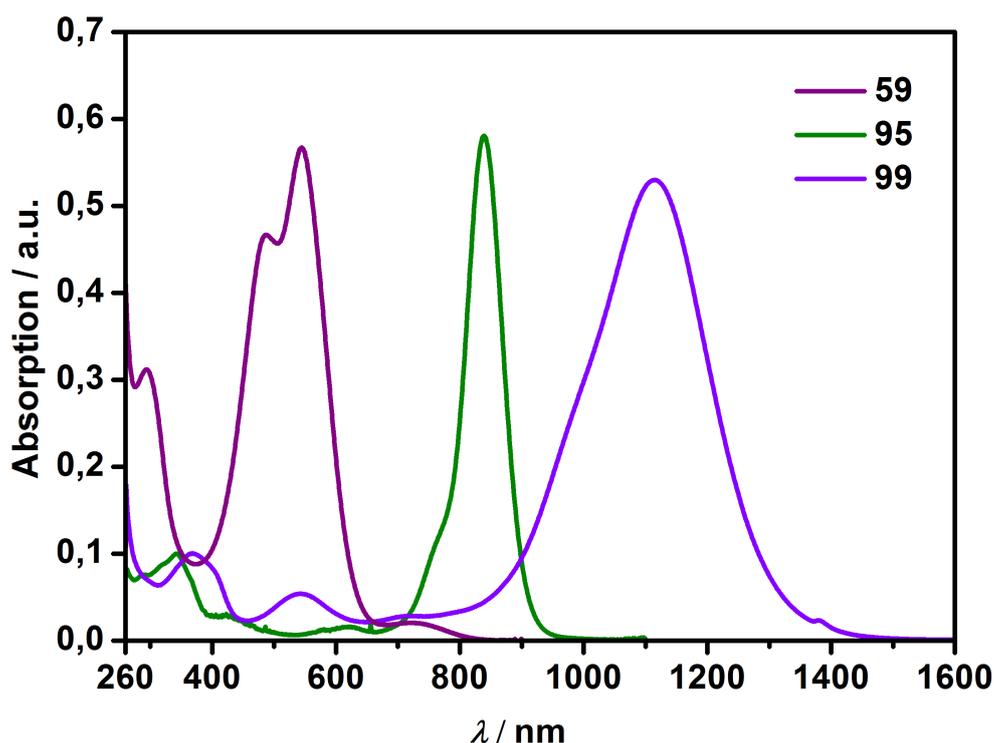


Abbildung 8: UV-Vis Absorptionsspektren der Diborene **59**, **95** und **99**, aufgenommen in THF.

Anhand der angefertigten UV-Vis-spektroskopischen Messungen und der CV-Messungen lässt sich somit ein maßgeblicher Einfluss des Substituenten auf die Elektronik ableiten. Die B(FMes)₂-Gruppe erhöht demnach die Stabilität und verringert das HOMO-LUMO-Gap des korrespondierenden Diborens signifikant.

TD-DFT-Rechnungen der Diborene **59**, **95** und **99** zufolge, die in Zusammenarbeit mit Dr. *Mehmet Ali Celik* durchgeführt wurden, sind die Grenzorbitale des Diborens **95** (HOMO: -3.6 eV, LUMO: -1.6 eV) und des Diborens **99** (HOMO: -4.2 eV, LUMO: -2.8 eV) gegenüber dem Thienyl-substituierten Diboren **59** (HOMO: -3.2 eV, LUMO: -0.7 eV) energetisch deutlich abgesenkt (vgl. Kap. V 5.2). Dies spiegelt sich in den experimentellen Befunden der UV-Vis-spektroskopischen Messungen und der CV-Messungen sehr gut wider.

Aufgrund der präparativ schweren Zugänglichkeit von **95** und **99** gestaltet sich jedoch deren vollständige Charakterisierung durch Aufklärung der Festkörperstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse schwierig. Nichtsdestotrotz ist die Isolierung derartiger Diborenverbindungen in analysenreiner Form wegen des vielversprechenden Potentials von **95** und **99** aktueller Bestandteil weiterer Arbeiten der Gruppe um *Braunschweig*, um im Besonderen die photophysikalischen Eigenschaften solcher Diborene und möglicher Folgeprodukte zu analysieren.

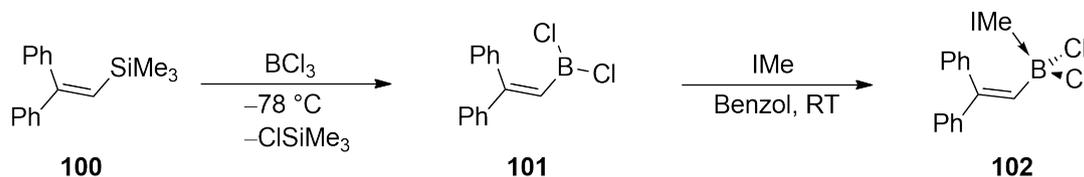
1.3 Synthese NHC-stabilsierter Diborene mit vinylogenen Substituenten

Ein aktuelles Ziel der Forschung der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* ist die Einführung funktioneller Gruppen als Substituenten in Diborenen, die nicht nur interessante physikalische Eigenschaften verleihen, sondern ebenfalls die Modifizierung des Substitutionsmusters auf Stufe des Diborens erlauben. Eine derart interessante Funktionalität stellen vinyloge Substituenten dar. Diese könnten über ihre C=C-Doppelbindung in Konjugation zur B=B-Doppelbindung treten und damit deren physikalische Eigenschaften beeinflussen. Darüber hinaus könnten sie durch Reaktionen an der C=C-Doppelbindung ein gewisses Maß an Modifizierung des Diborens zulassen, was für alle bis dato synthetisierten Diborene nicht möglich ist. So können einfach zugängliche Ethen-Derivate beispielsweise Oligomerisierungs- bzw. Polymerisationsreaktionen^[3, 138] oder Metathesereaktionen^[15, 139-143] eingehen.

Deshalb wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, ein Diboren mit vinylogenen Substituenten zu realisieren. Da die Diboren-Synthese typischerweise durch Reduktion von NHC-stabilisierten Dihalogenboranen erfolgt, wurde zunächst ein adäquates Vinylboran dargestellt. Vinylborane sind zwar in der Literatur zahlreich zu finden und stellen eine wichtige Stoffklasse in der organischen Synthese dar, die unter anderem ihr Potential in *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungen^[144] unter Beweis stellt, jedoch erscheinen nur Dihalogenvinylborane als Ausgangsverbindungen geeignet. Exemplarisch sollte demnach zunächst ein Dichlorvinylboran über mehrere Reaktionsschritte dargestellt und dessen mögliche Umsetzung zum Diboren geprüft werden.

Im ersten Schritt von mehreren Reaktionssequenzen wurde 1,1-Diphenylethen gemäß der Literaturvorschrift mit elementarem Brom zum 1-Brom-2,2-Diphenylethen umgesetzt.^[145] Über einen Halogen-Metall Austausch mit BuLi und anschließender

Reaktion mit Chlortrimethylsilan wurde das gewünschte Silan **100** dargestellt, was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden konnte.^[146] Durch einen Silicium-Bor-Austausch infolge der Umsetzung des Silans mit BCl_3 wurde das Boran **101** erhalten und mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 52.9$ im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen (Schema 30).



Schema 30: Darstellung des NHC-Boran-Adduktes **102** mit vinylogem Substituenten.

Die Reaktion wurde allerdings von der Bildung von nicht näher ermittelten Nebenprodukten begleitet, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts offenbart. Nach mehrfacher Destillation wurde **101** als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 54% isoliert und mittels $^1\text{H-}$ und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

Die Adduktbildung gelang mit IMe bei RT in Benzol. Nach Umkristallisation in Toluol bei tiefen Temperaturen wurde **102** als analysenreiner, farbloser Feststoff isoliert und mittels $^1\text{H-}$ und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie, sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die Resonanz im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = -1.0$ liegt im erwarteten Bereich und belegt die Präsenz des NHC-Boran-Addukts **102**. Die Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen bestätigt das Strukturmotiv (Abbildung 9).

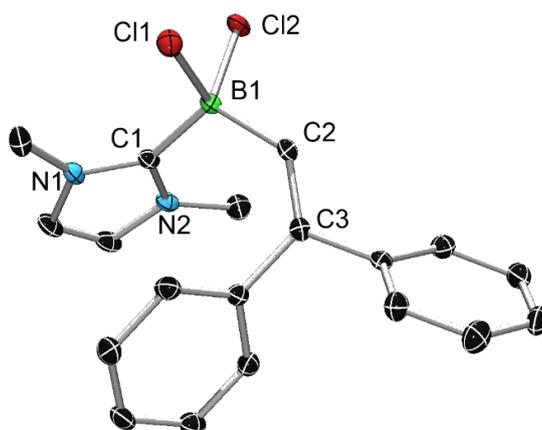
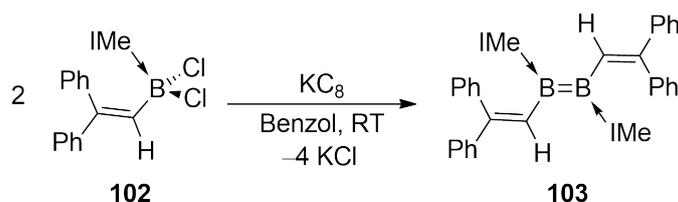


Abbildung 9. Molekülstruktur von **102** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.627(2), B1–C2 1.593(2), B1–Cl2 1.924(2), B1–Cl1 1.879(2); C2–C3 1.343(2), C2–C3 1.343(2), C1–B1–Cl1 113.6(1), C2–B1–Cl1 107.75(9), C1–B1–C2 115.3(1).

Die Strukturparameter sind wenig auffällig und vergleichbar mit literaturbekannten NHC-Boran-Addukten.^[70, 73-74] Die C=C-Doppelbindung der Vinyl-Einheit (C2–C3 1.343(2) Å) liegt im typischen Bereich^[1] und belegt damit die erfolgreiche Darstellung eines NHC-stabilisierten Vinylborans.

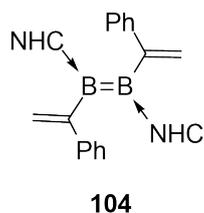
Zur Darstellung des Diborens war die reduktive Kupplung zweier NHC-Boran-Addukte **102** erforderlich. Hierfür wurde das Addukt mit einem Überschuss KC_8 in Benzol umgesetzt (Schema 31). Auffallend war die sofortige Türkisfärbung der Suspension, die sich nach zehnmütigem Rühren intensivierte. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnte eine Resonanz bei $\delta = 29.4$ detektiert werden, die im Vergleich mit literaturbekannten Diborenen leicht tieffeldverschoben ist. Die intensive Farbe, sowie das ^{11}B -NMR-Signal könnten Indizien der erfolgreichen Bildung des gewünschten Diborens **103** sein. Das Vorliegen einer radikalischen Spezies konnte anhand von EPR-Experimenten ausgeschlossen werden.



Schema 31: Versuch der reduktiven Kupplung des NHC-Boran-Adduktes **102** zum Diboren **103**.

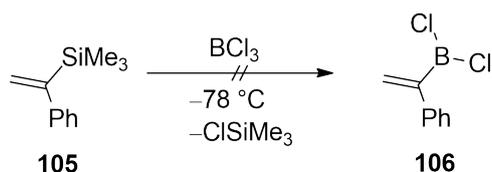
Die Isolierung des Produktes in Form eines analytisch reinen Feststoffs und die zweifelsfreie Identifizierung als Diboren **103** gelang jedoch aufgrund der hohen Empfindlichkeit nicht. Bereits nach wenigen Stunden in Lösung konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein hochfeldverschobenes Dublett-Signal bei $\delta = -19.2$ ($J_{B-H} = 86$ Hz), das auf eine B–H-Bindung hinweist und demnach für die Entstehung von Abbauprodukten spricht, detektiert werden. Visuell konnte eine mit der Zeit voranschreitende Farbänderung der Reaktionslösung von türkis nach braun beobachtet werden. Die Variation der Versuchsparameter (Reduktionsmittel, Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit) lieferte keine isolierbaren, definierten Verbindungen.

Da nicht auszuschließen ist, dass das α -Proton in unmittelbarer Nachbarschaft zur B=B-Doppelbindung zur Destabilisierung bzw. Zersetzung des Diborens beiträgt, wurde die Synthese eines Diborens (**104**) mit vinylogenen Substituenten, bei dem die α -Position der Vinyl-Einheit von einer Phenylgruppe besetzt ist, angestrebt (Schema 32).



Schema 32: Modellverbindung eines Diborens mit vinylogem Substitutionsmuster.

Ausgehend von 1-Brom-1-Phenylethen wurde gemäß Literaturvorschrift^[147] über eine Grignard-Reaktion das entsprechende Silan **105** dargestellt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als gewünschtes Produkt identifiziert. **105** wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 44% erhalten. *Via* Silicium-Bor-Austausch sollte im nächsten Schritt das Boran **106** zugänglich gemacht werden, indem das Silan **105** mit BCl₃ zur Reaktion gebracht wurde (Schema 33). Nach Aufarbeitung wurde die isolierte farblose Flüssigkeit NMR-spektroskopisch untersucht. Das gefundene Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 31.1$ lässt zwar auf das Vorhandensein eines Borans schließen, allerdings sind die chemischen Verschiebungen von Dichlorboranen im Vergleich dazu typischerweise deutlich tieffeldverschoben, weshalb nicht von der Darstellung des gewünschten Produkts ausgegangen werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt mehrere teilweise überlagerte Signale, die keinen spezifischen Verbindungen zugeordnet werden konnten. Die erhaltenen ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten weisen somit nicht auf das gewünschte Produkt **106** hin.



Schema 33: Umsetzung des Silans **105** mit BCl₃.

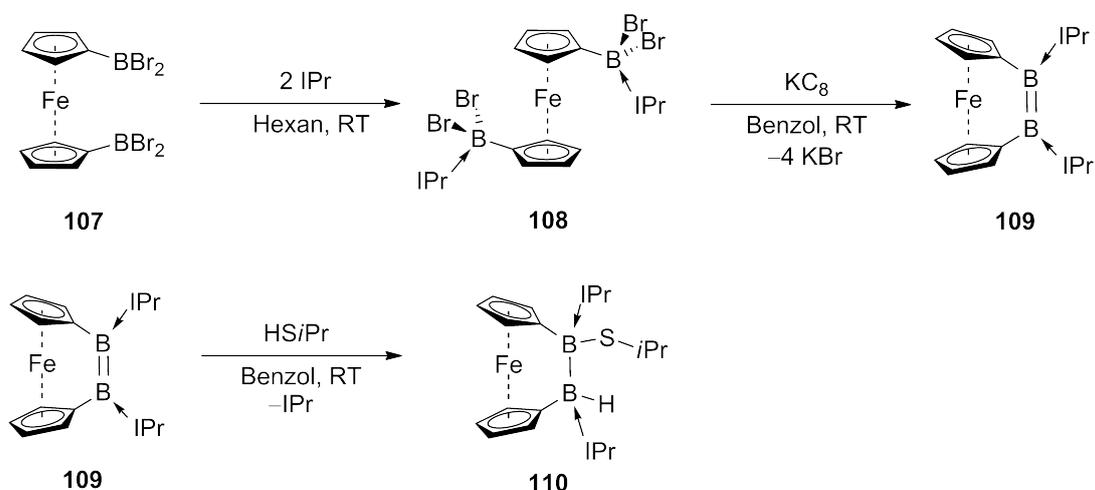
1.4 Synthese eines NHC-stabilisierten [2]Diboraferrocenophans mit Diborenbrücke

Ferrocen $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ zählt zu der Substanzklasse der Metallocene, auch als Sandwichkomplexe bezeichnet, und besteht aus einem Eisen(II)-Zentrum, an das zwei Cyclopentadienylnringe koordinieren. Seit seiner Entdeckung^[148-149] im Jahr 1950 und der Aufklärung der Struktur in den Folgejahren wurde die Synthese von Ferrocen-Derivaten stetig vorangetrieben und deren Reaktivitäten gut erforscht.^[150-157] Neben Acylierungen, Friedel-Crafts-Alkylierungen, Mannich-Reaktionen, Aminierungen, sowie Dibromierungen ist vor allem die zweifache Metallierung der Cp-Liganden als die Bedeutendste zu nennen, da sie die Möglichkeit zur vielschichtigen Funktionalisierung von Ferrocenen eröffnet.^[158-165] So können beispielsweise über die Salzmetathese-reaktion oder durch Kupplungsreaktionen geeigneter ringsubstituierter Ferrocene gespannte einfach- bzw. mehrfach-verbrückte Ferrocenophane realisiert werden.^[166-171] Aufgrund der hohen Ringspannung in den Ferrocenophanen ist deren Ringöffnung thermodynamisch begünstigt, was als Triebkraft in ringöffnenden Polymerisationen (ROPs) genutzt wird. Als Brückenatome können diverse Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente fungieren.^[172-185] So konnten unter anderem einfach verbrückende Borane^[172-175] und zweifach verbrückende Diborane^[186-191] etabliert werden.

Neue Ergebnisse von *Thomas Steffenhagen* zeigen, dass darüber hinaus auch die Einführung eines *cis*-konfigurierten Diborens als Brücke in Ferrocenophanen gelingt.^[192] Die selektive Bildung des [2]Diboraferrocenophans **109** konnte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. **109** zeigt eine chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 28.4$, die im typischen Bereich von Diborenen liegt. Die Aufklärung der Molekülstruktur im Festkörper gelang bisher jedoch nicht. Die Präsenz einer B=B-Doppelbindung in **109** konnte indirekt in einer Abfangreaktion durch Umsetzung von **109** mit HSiPr bestätigt werden.^[193] Dabei stellte sich heraus, dass die H-S-Bindung des Thiols an die B=B-Doppelbindung addiert wurde. Das dadurch gebildete 1,2-Additionsprodukt **110** wurde mittels NMR-Spektroskopie identifiziert und dessen Konnektivität mittels Röntgenstrukturanalyse im Festkörper bestätigt.

In Fortführung der aussichtsreichen Arbeiten wurde das [2]Diboraferrocenophans **109** in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Thomas Steffenhagen* synthetisiert^[192, 194-196]

und Anstrengungen unternommen, Einkristalle von **109** für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten, sowie weitere Reaktivitätsstudien an **109** durchzuführen (vgl. Kap. II 2).



Schema 34: Synthese des ersten Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** und dessen Umsetzung mit HSiPr zum 1,2-Additionsprodukt **110** nach *Thomas Steffenhagen*.^[192-193]

Aus einer gesättigten Benzollösung von **109** konnten Einkristalle erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden. Die erhaltenen Daten belegen zweifelsfrei die erfolgreiche reduktive Knüpfung der $\text{B}=\text{B}$ -Doppelbindung als Brücke zwischen den zwei Cp-Liganden des Ferrocens (Abbildung 10). Verbindung **109** stellt damit das erste [2]Diboraferrocenophan mit Diborenbrücke dar. Der $\text{B}=\text{B}$ -Abstand beträgt $1.602(2) \text{ \AA}$ und liegt im typischen Bereich von Diborenen.^[64-65, 70, 73-74] Die Verbrückung führt zur Bildung eines *cis*-konfigurierten Diborens in einem gespannten System, in dem die Cp-Liganden aus der idealen parallelen Anordnung ausgelenkt sind.

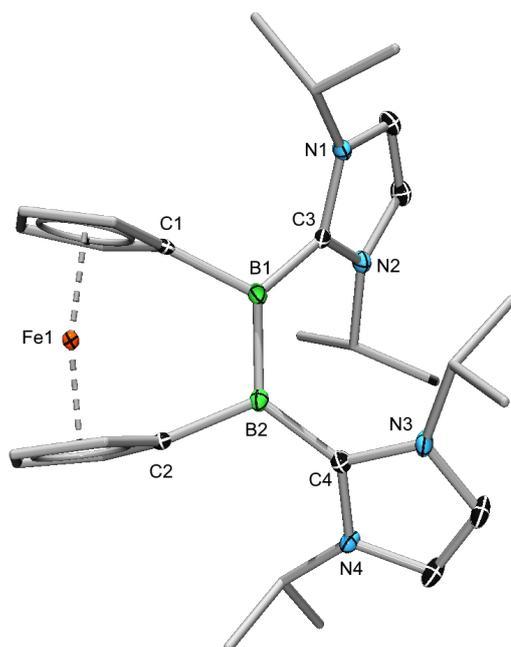
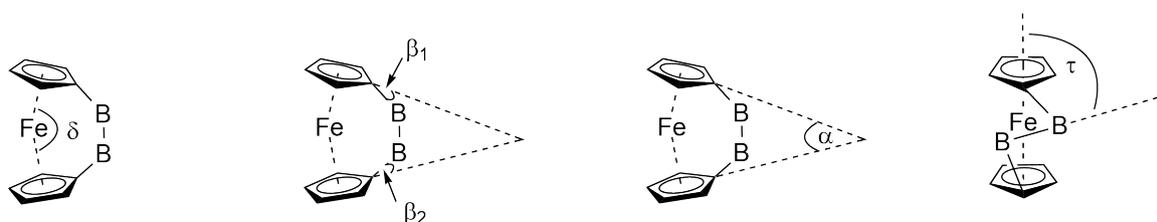


Abbildung 10. Molekülstruktur von **109** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.602(2), B1–C1 1.627(2), B1–C3 1.559(2), B2–C2 1.616(2), B2–C4 1.574(2); B2–B1–C1 111.7(1), B1–B2–C2 114.8(1).

Die relevanten Winkel zur Evaluierung der Ringspannung in Ferrocenophanen sind in Schema 35 veranschaulicht. Der Kippwinkel $\alpha = 18.2^\circ$, der Deformationswinkel $\delta = 165.4^\circ$, die β -Winkel ($\beta_1 = 15.6^\circ$, $\beta_2 = 10.2^\circ$) und der Winkel $\tau = 59.2^\circ$ zeugen von der Ringspannung in Verbindung **109**, die gegenüber den vergleichbaren literaturbekannten Diboranverbrückten [2]Diboraferrocenophanen ($\alpha \sim 10.5\text{-}12.8^\circ$, $\delta \sim 170\text{-}173^\circ$)^[189, 191] stärker ausgeprägt ist. Die erhöhte Spannung ist vor allem auf den um etwa 0.1 Å kürzeren B–B-Abstand im Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophanen (B1–B2 1.602(2) Å) bezogen auf Diboran-verbrückte [2]Diboraferrocenophanen zurückzuführen.

Zum Abbau der Ringspannung könnte **109** demnach ebenso wie seine Diboranverbrückten Verwandten die Spaltung der B–B-Bindung der Diborenbrücke favorisieren.



Schema 35: Schematische Darstellung der relevanten Winkel im [2]Diboraferrocenophan **109** zur Beschreibung der Deformation und Ringspannung. Der Übersichtlichkeit wegen sind die NHCs nicht abgebildet.

2 Reaktivität von Diborenen

2.1 Reaktivität gegenüber Münzmetallkomplexen

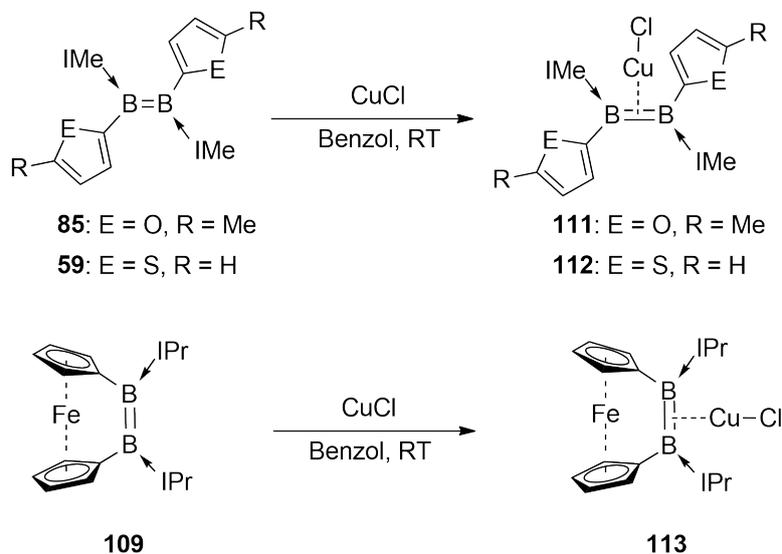
Wie bereits einleitend (vgl. Kap. I 5) beschrieben, gelang *Braunschweig* und Mitarbeitern die erstmalige Koordination des Duryl-substituierten Diborens **54** an Münzmetallhalogenide. Die resultierenden Münzmetall- π -Diboren-Komplexe **71** und **72** weisen faszinierende photophysikalische Eigenschaften auf. Nach Bestrahlung mit UV-Licht fluoreszieren die Komplexe im sichtbaren Bereich mit zum Teil exzellenten maximalen Quantenausbeuten von bis zu 95%.^[77] Inspiriert von diesen vielversprechenden Ergebnissen wurde in dieser Arbeit versucht, verschiedene Diborene mit unterschiedlichen Substitutionsmustern an Münzmetallhalogenide sowie Münzmetallalkine zu koordinieren und gegebenenfalls die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe zu untersuchen. Als Diborene wurden die heteroaromatisch substituierten Diborene **59** und **85** sowie das Diboren-verbrückte [2]Diboraferrocenophan **109** herangezogen. Die verwendeten Münzmetallsubstrate waren CuCl, AgCl und Cu(η^1 -C₂SiMe₃).

2.1.1 Münzmetallhalogenide

Zugabe von CuCl zu einer entsprechenden Lösung eines Diborens (**59**, **85** und **109**) bewirkt einen Farbumschlag der typischen Farbe des jeweiligen Diborens nach orange, einhergehend mit einer Hochfeldverschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum (**111**: 11.3, **112**: 14.8, **113**: 21.5). Die chemischen Verschiebungen von literaturbekannten Münzmetall- π -Diboren-Komplexen im ¹¹B-NMR-Spektrum (**72**: 18.3, **71**: 18.1) sind gegenüber den Ausgangsverbindungen ebenfalls hochfeldverschoben. Die erhaltenen ¹¹B-NMR-Verschiebungen können somit als Indiz für die erfolgreiche Bildung der η^2 -Komplexe (**111**, **112** und **113**) herangezogen werden (Schema 36).

Die Komplexbildung verläuft jedoch nicht quantitativ, was durch die Bildung eines schwarzen Niederschlags ersichtlich wurde. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Synthese des Komplexes **72** in der Literatur beschrieben und als Grund für die geringe Ausbeute angeführt. Variation des Lösungsmittels sowie die Verwendung der besser löslichen Kupfer-Substrate [Me₂S·CuCl] oder [Ph₃P·CuCl] erbrachten keine Verbesserung. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und anschließender Isolierung der orangefarbenen Komplexe aus der Lösung zeigte sich die mangelnde Selektivität an den dementsprechend geringen Ausbeuten (<10% für **111** und **112**). Für weitere NMR-spektroskopische

Charakterisierungen wurden die isolierten Komplexe in amorpher oder kristalliner Form in deuterierten Solvenzien gelöst. In beiden Fällen konnte wieder nach einigen Stunden die Bildung eines schwarzen Niederschlags beobachtet werden, was auf eine langsame Zersetzung der Komplexe in Lösung schließen und somit die einwandfreie NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe in Lösung unmöglich werden lässt.



Schema 36: Darstellung der Diboren- π -Kupfer(I)chlorid-Komplexe **111-113** durch Umsetzung der entsprechenden Diborene mit Kupfer(I)chlorid.

Des Weiteren konnte aufgrund der geringen Ausbeuten (< 10%) an analytisch reinen Komplexen keine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe im Festkörper erfolgen. Durch Eindiffundieren von Hexan in Benzollösungen der Komplexe konnten allerdings mitunter Einkristalle der Komplexe **111** und **112** erhalten und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Festkörperstrukturen geben Aufschluss über die Konstitution der Komplexe und zeigen allesamt das Strukturmotiv einer η^2 -Koordination der Diborene an das Cu(I)-Zentrum unter Bildung von T-förmigen Komplexen, analog zu den literaturbekannten Komplexen **71** und **72**, auf (Abbildung 11). Es zeigte sich, dass selbst bei Einsatz eines Überschusses an CuCl nur die Koordination eines Diboren-Moleküls an das Cu(I)-Zentrum gelang, was im Einklang zu den Komplexen **71** und **72** steht und sich von Kupfer-Olefin-Komplexen, die an mehrere Cu(I)-Zentren koordinieren, unterscheidet.^[197]

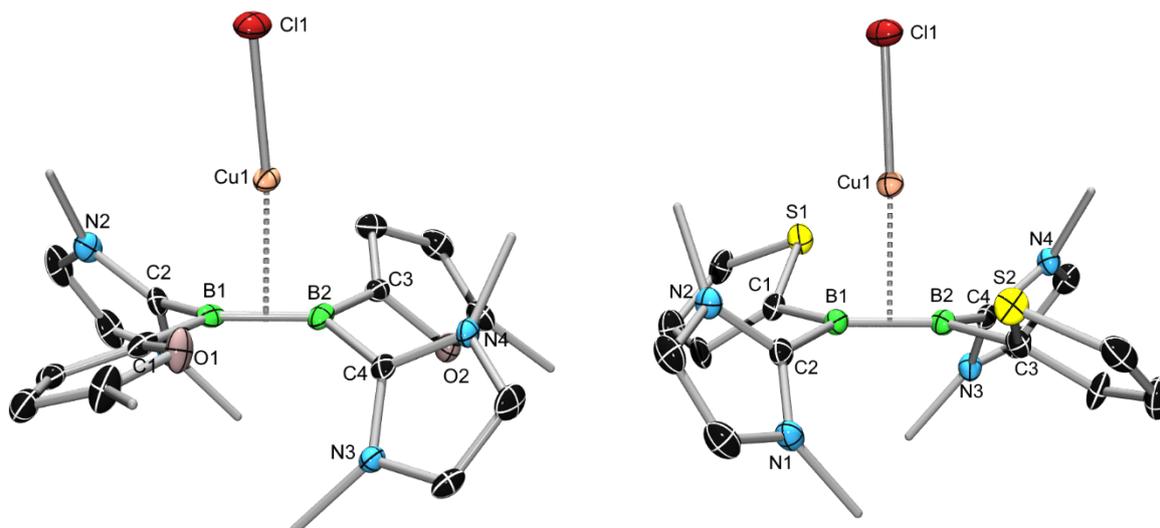


Abbildung 11. Molekülstrukturen der Diboren- π -Kupfer(I)chlorid-Komplexe **111** und **112** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen nicht dargestellt. Zudem sind die Lösungsmittelmoleküle (Benzol), von denen sich jeweils eines in den Elementarzellen von **111** und **112** befindet, nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **111**: B1–B2 1.611(5), Cu1–B2 2.129(3), Cu1–B1 2.129(3), Cu1–Cl1 2.140(1), B1–C1 1.562(4), B1–C2 1.590(5), B2–C3 1.578(4), B1–C4 1.581(5); C3–B2–C4 111.7(3), C3–B2–B1 124.0(3), C4–B2–B1 123.0(3), C1–B1–C1 110.8(3), C1–B1–B2 127.1(3), C2–B1–B2 121.5(3). **112**: B1–B2 1.624(4), Cu1–B1 2.147(3), Cu1–Cl1 2.1500(7), Cu1–B2 2.163(2), C1–B1 1.594(3), B2–C3 1.593(3), B2–C4 1.599(3), B1–C2 1.596(3); C3–B2–C4 109.5(2), C3–B2–B1 128.3(2), C4–B2–B1 121.6(2), C1–B1–C2 111.3(2), C1–B1–B2 124.7(2), C2–B1–B2 123.3(2).

Die Strukturparameter der Komplexe **111** und **112** zeigen, dass die Koordination der Diborene an das Cu(I)-Zentrum kaum die trigonal planare Geometrie der Boratome beeinflusst. Die entsprechenden Winkelsummen in **111** ($\Sigma_{B1} = \sim 358.7^\circ$, $\Sigma_{B2} = \sim 359.4^\circ$) als auch in **112** ($\Sigma_{B1} = \sim 359.4^\circ$, $\Sigma_{B2} = \sim 359.3^\circ$) weichen von den idealen 360° einer trigonal planaren Umgebung nur marginal ab. Die koplanare Anordnung der Heteroarylsubstituenten zur B=B-Doppelbindung ist nach der Koordination an CuCl aufgehoben und demnach ist keine π -Konjugation anzunehmen. Die B–B-Bindungen der Komplexe (**111**: 1.611(5) Å, **112**: 1.624(4) Å) sind gegenüber den freien Diborenen (**85**: 1.585(4) Å) nur geringfügig aufgeweitet.

Die T-förmige Geometrie der Komplexe sowie die dazugehörigen Strukturparameter stehen im Einklang zu den literaturbekannten Komplexen **71** und **72**, die das gleiche Strukturmotiv und jeweils eine geringfügige Verlängerung des B–B-Abstands gegenüber dem freien Diboren aufweisen. Die Komplexe **111** und **112** zeigen, ebenso wie **71** und **72**, in qualitativen Tests durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe Lumineszenzverhalten. Allerdings wurde auf eine detaillierte Untersuchung dieses photophysikalischen Phänomens mittels Anrege- und Emissionsspektroskopie verzichtet, da die Reinheit an

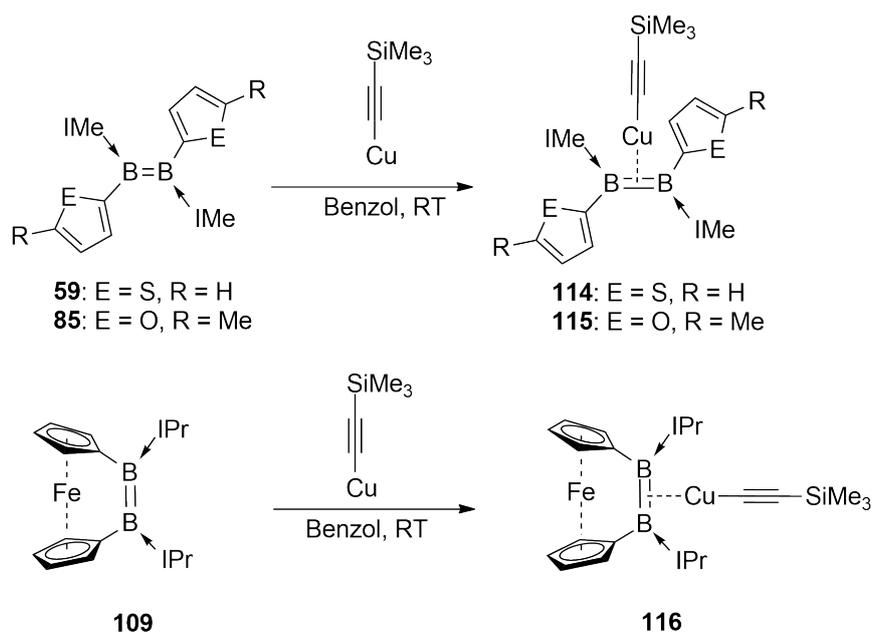
ausreichender Substanzmengen an den isolierten Komplexen **111** und **112** nicht gewährleistet werden konnte. Bemerkenswert ist, dass der Komplex **113** bei qualitativen Tests durch Bestrahlung mit UV-Licht kein Lumineszenzverhalten zeigt.

Es bleibt festzuhalten, dass die heteroaromatisch substituierten Diborene sowie das [2]Diboraferrocenophan mit Diborenbrücke **109** als geeignete Liganden zur Koordination an Münzmetalle mäßig geeignet sind, da die Komplexbildung unselektiv abläuft und die resultierenden Komplexe in Lösung instabil sind und somit eine vollständige Charakterisierung schwierig werden lässt.

Die Koordinationsbereitschaft der heteroaromatisch substituierten Diborene **85** und **59** gegenüber AgCl und AuCl wurde in weiteren Umsetzungen geprüft. Es konnten keine belastbaren Nachweise für die erfolgreiche Darstellung von Münzmetall- π -Diboren-Komplexen erhalten, sondern ausschließlich die Bildung nicht näher definierter Abbauprodukte festgestellt werden. Auch die Modifizierung der Reaktionsbedingungen (Lichtausschluss, tiefe Temperaturen, verschiedene Lösungsmittel) war nicht zielführend.

2.1.2 Reaktionen mit Kupferalkinen

Um die Koordination von Diborenen an Münzmetallkomplexe selektiver zu gestalten, wurden weniger oxidationsanfällige und besser lösliche Kupferalkine herangezogen und deren Reaktivität gegenüber Diborenen untersucht (Schema 37). Hierzu wurden Lösungen der Diborene **59**, **85** und **109** hergestellt und stöchiometrisch mit dem Kupferorganyl $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$ umgesetzt. Die Farbe der Reaktionslösungen wechselte hierbei in allen Fällen von der jeweiligen typischen Farbe des entsprechenden Diborens zu orangerot, begleitet von neuen Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum (**114**: 16.3, **115**: 13.6, **116**: 23.0). Diese hochfeldverschobenen Signale weisen auf die Bildung der Komplexe **114**, **115**, **116** hin, die in Ausbeuten von 56% (**114**) bzw. 46% (**116**) isoliert werden konnten.



Schema 37: Darstellung der Diborene- π -Kupfer(I)Alkin-Komplexe **114-116** durch Umsetzung entsprechender Diborene mit Kupfer(I)chlorid.

Die gegenüber den CuCl-Komplexen gesteigerten Ausbeuten sprechen für die erhöhte Selektivität der Komplexbildung. Zudem zeigen die Komplexe **114-116** auch nach mehreren Tagen in Lösung keinerlei Anzeichen der Zersetzung, was auf ihre erhöhte Stabilität schließen lässt. Die Abnahme der Redoxempfindlichkeit von CuCl, das bekanntermaßen zur Disproportionierung tendiert, zu Kupfer(I)alkinen scheint damit ursächlich für die Stabilitätszunahme.

Einkristalle, geeignet zur Röntgenstrukturanalyse, konnten durch Eindiffundieren von Hexan in gesättigte Benzollösungen erhalten werden (Abbildung 12). Die erhaltenen Festkörperstrukturen zeigen vergleichbare Konstitutionen wie die analogen CuCl-Komplexe, nämlich eine η^2 -Koordination der Diborene an das $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$ -Fragment unter Bildung T-förmiger Komplexe, wobei die trigonale Geometrie der Boratome durch die Koordination nahezu unverändert bleibt. So betragen die Winkelsummen um die Boratome $\Sigma_{\text{B1}} = \sim 358.9^\circ$ bzw. $\Sigma_{\text{B2}} = \sim 357.7^\circ$. Der B–B-Abstand (B2–B1 1.614(4) Å) ist gegenüber der Ausgangsverbindung (**109**: B1–B2 1.602(2) Å) nur geringfügig verlängert, was im Einklang zu den vergleichbaren CuCl-Komplexen **111-112** steht.

Obwohl sich wegen mangelnder Qualität der röntgenkristallographisch erhobenen Daten für **114** die Diskussion der Bindungslängen und -winkel verbietet, kann die Konnektivität, sowie die T-förmige Struktur des Komplexes jedoch zweifelsfrei daraus abgeleitet werden.

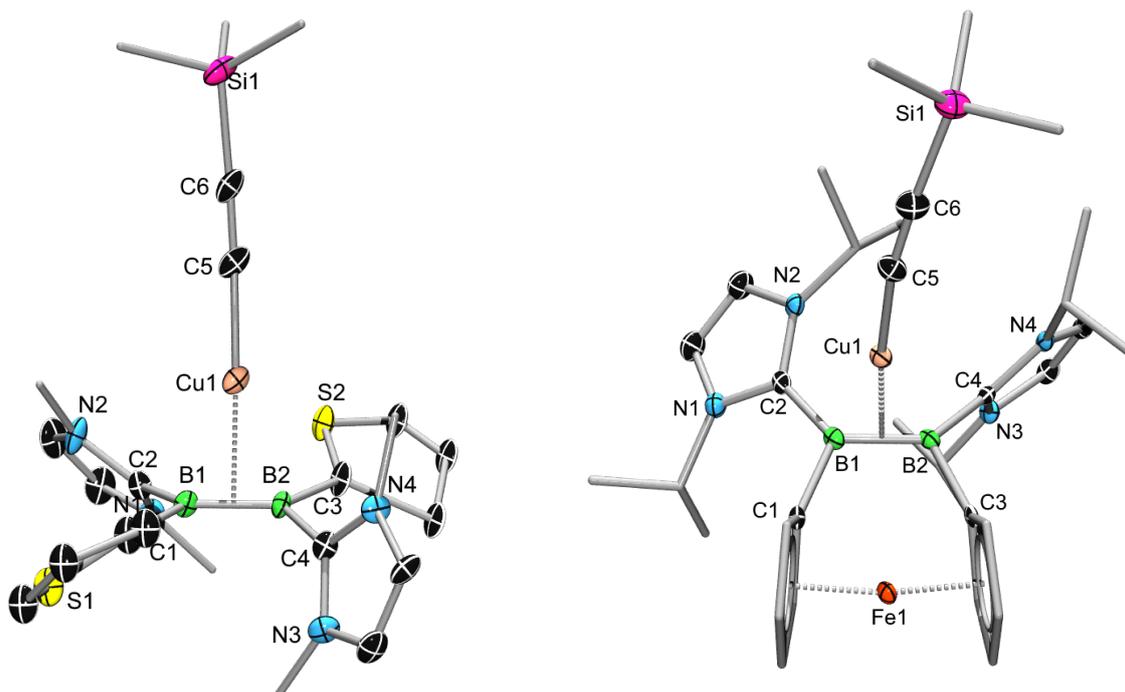


Abbildung 12. Molekülstruktur der Diboren- π -Cu(η^1 -C₂SiMe₃)-Komplexe **114** (links) und **116** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der *iso*Propyl- und Methylsubstituenten, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Cp-Ringe mit Ausnahme der *ipso*-Kohlenstoffe nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **116**: B2–B1 1.614(4), Cu1–C5 1.890(3), Cu1–B1 2.160(3), Cu1–B2 2.194(3), C4–B2 1.597(4), C1–B1 1.635(4), B1–C2 1.586(4), C3–B2 1.622(4), C5–C6 1.211(4); C2–B1–B2 125.6(2), C2–B1–C1 121.9(2), B2–B1–C1 111.4(2), C4–B2–B1 129.1(2), C4–B2–C3 113.3(2), B1–B2–C3 115.3(2).

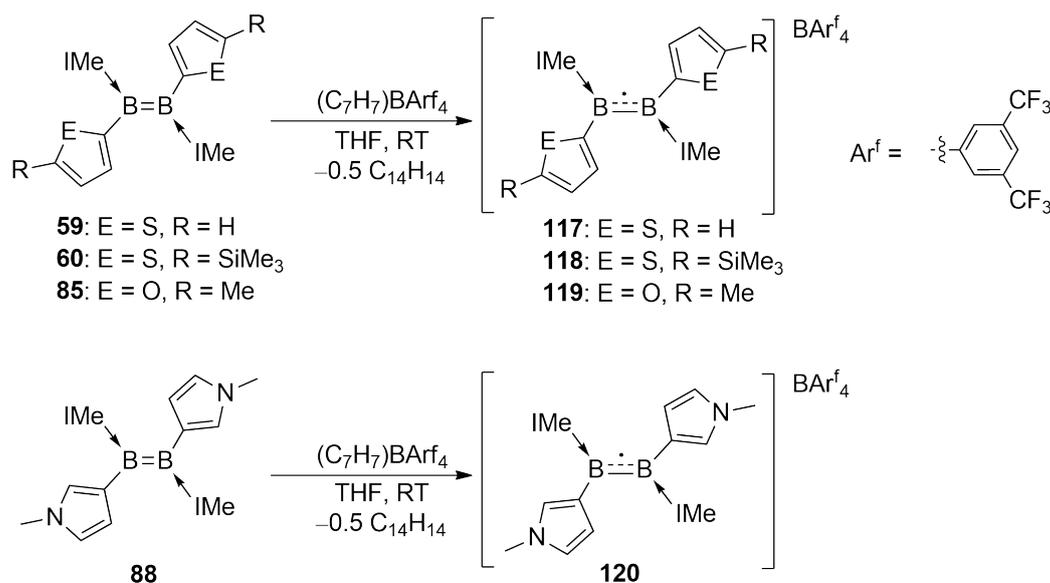
Die Komplexe **114** und **116** wurden mittels UV-Licht qualitativ auf ihr Lumineszenzverhalten hin überprüft. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen augenscheinlich nicht lumineszieren und sich folglich gegensätzlich zu den lumineszierenden CuCl-Komplexen **111** und **112** verhalten. Eine Erklärung dieser Befunde anhand quantenchemischer Studien steht im aktuellen Fokus der Gruppe um *Braunschweig*.

2.2 Oxidationen der Diborene

2.2.1 Oxidationen zu Monoradikalkationen

Wegen der energetisch hochliegenden HOMOs ist die Bereitschaft von Diborenen zur leichten Abgabe von Elektronen gegeben. Die Aryl-substituierten Diborene **53** und **54** wurden bereits, wie in der Einleitung (vgl. Kap I 6) beschrieben, erfolgreich als Reduktionsmittel in einer Redoxreaktion mit dem milden Oxidationsmittel $(C_7H_7)BAr^f_4$ eingesetzt, wobei tieffarbige Monoradikalkationen erhalten und charakterisiert werden konnten. In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden in der vorliegenden Arbeit die heteroaromatisch substituierten Diborene (**59**, **60**, **85** und **88**) auf Oxidierbarkeit mit $(C_7H_7)BAr^f_4$ überprüft. Wie cyclovoltammetrische Messungen ergaben, sollten die Oxidationen der Diborene zu den Monoradikalkationen generell aufgrund der hohen Redoxpotentiale (**59**: $E_{1/2} = -1.55$ V, **60**: $E_{1/2} = -1.53$ V, **85**: $E_{1/2} = -1.71$ V) der Diborene unter milden Bedingungen realisierbar sein. Die Reversibilität der Oxidationen zu den Monoradikalkationen, weist zudem auf eine gewisse Stabilität der radikalischen Spezies hin.

Bei den Umsetzungen entsprechender farbiger Diborenlösungen in THF mit einem $(C_7H_7)BAr^f_4$ konnte jeweils ein charakteristischer Farbumschlag der Reaktionslösungen festgestellt werden (Schema 38). Für das Furanyl-substituierte Diboren **85** wurde ein Farbumschlag von weinrot nach grün, für die beiden Thienyl-substituierten Diborene **59** und **60** von violett nach rotbraun und für das Pyrrolyl-substituierte Diboren **88** von blau nach rot augenscheinlich beobachtet. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigten in allen Fällen nur eine dem Gegenion $[BAr^f_4]^-$ zugehörige Resonanz. Diese Befunde sind deckungsgleich zu den literaturbekannten Monoradikalkationen **73** und **74**.



Schema 38: Oxidation der Diborene **59**, **60**, **85** und **88** zu den Monoradikalkationen **117-120**.

Anhand von EPR-Spektroskopie an den jeweiligen Reaktionslösungen konnten die Verbindungen **117** als Radikale identifiziert werden. Die für die Monoradikalkationen **117-119**, nicht für **120**, gefundenen Hyperfeinstrukturaufspaltungen, die aus der Kopplung des Elektronenspins mit Kernspins resultieren, zeigen die teilweise Delokalisierung des Radikals zwischen den Heteroarylsubstituenten und der B–B-Einheit (Abbildung 13). Die simulierten Spektren wurden den experimentellen durch geeignete Wahl der Hyperfeinstruktur-Konstanten A nachempfunden. Demnach entsteht die Hyperfeinstrukturaufspaltung in **117** aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Kernspins der beiden Boratome (A (¹¹B) = 3.20 MHz), sowie den Kernspins der Protonen am Thienyl-Ring (A (¹H) = 4.09 MHz / 6.92 MHz / 7.56 MHz).

Die erhaltene Hyperfeinstrukturaufspaltung in **118** wird gut durch die Kopplung zu den beiden Boratomen (A (¹¹B) = 3.47 MHz) und den beiden Protonen am Thienyl-Ring (A (¹H) = 3.93 MHz / 7.20 MHz) wiedergegeben. Eine Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins der SiMe₃-Gruppen und damit die Delokalisierung des Radikals auf selbige ist nicht festzustellen.

Das simulierte Spektrum mit den Hyperfeinstruktur-Konstanten für die beiden Boratome von A (¹¹B) = 3.65 MHz, der Furanylprotonen von A (¹H) = 5.0 MHz / 7.9 MHz und der Methylgruppe von A (¹H) = 6.9 MHz stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum von Verbindung **119** überein.

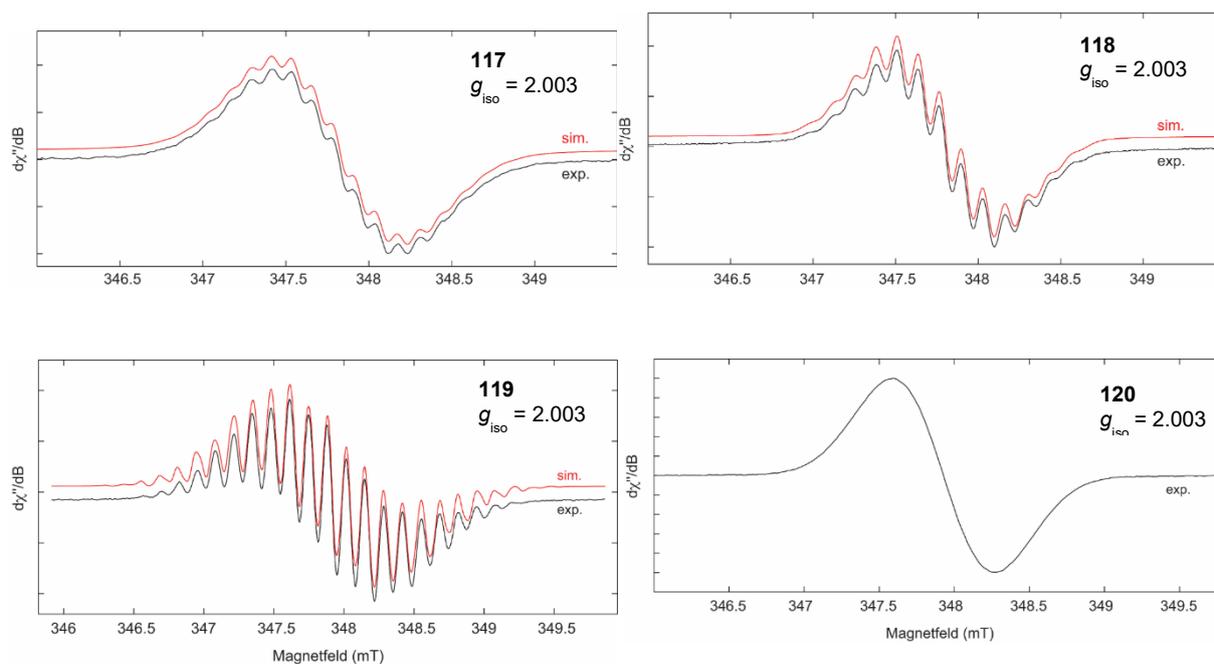


Abbildung 13. Experimentelle (schwarz) und simulierte (rot) EPR-Spektren (X-Band) der Monoradikalkationen **117-120** in Diethylether bei 295 K.

An **119** wurde exemplarisch die Spindichteverteilung mittels DFT-Rechnungen und Mulliken-Spinpopulation berechnet. Den Rechnungen zufolge ist das Radikal nicht am Boratom lokalisiert, sondern über die B–B-Bindung und die Furanylringe delokalisiert, was im Einklang zu den experimentellen Befunden steht. Die höchste Spindichte ist entlang der B–B-Bindung verteilt und nur ein kleinerer Anteil auf den Furanylsubstituenten lokalisiert (Abbildung 14).

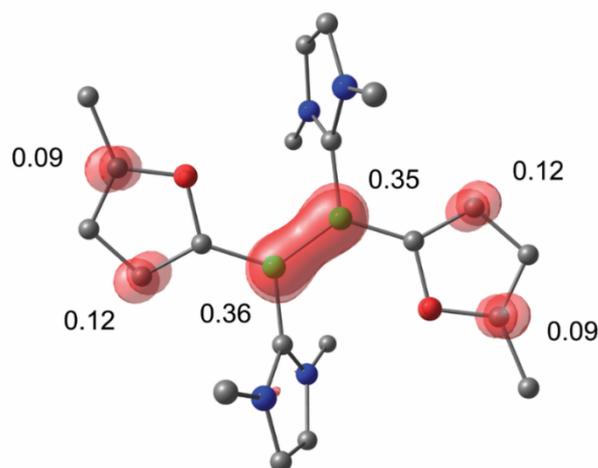


Abbildung 14. Spindichteverteilung des Monoradikalkations **119** mit entsprechender Mulliken-Spinpopulation.

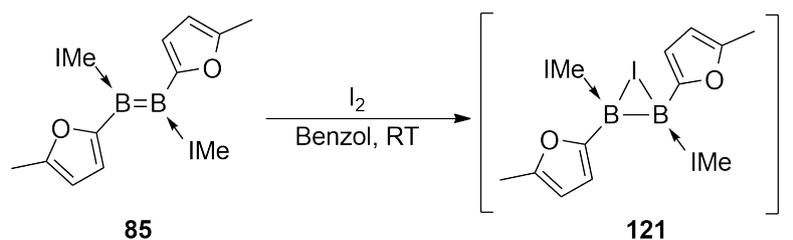
Während **120** nur wenige Stunden in Lösung stabil ist, sind die Monoradikalkationen **117-119** über einige Tage in Lösung stabil. Dennoch gelang die Isolierung analytisch reiner Feststoffe und deren Charakterisierung mittels Elementaranalyse nicht. Das Entfernen des Lösungsmittels führte in allen Fällen zur Zersetzung des jeweiligen Monoradikalkations. Die Monoradikalkationen **117-120** konnten in verschiedenen Lösungsmitteln wie THF und Benzol generiert werden, wobei auch hier Versuche zur Isolierung der Radikale durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen bzw. RT scheiterten.

Im Vergleich zu den literaturbekannten Monoradikalkationen **73** und **74**, deren Charakterisierung sowohl durch EPR-Spektroskopie als auch durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen gelang, konnten die Monoradikalkationen **117-120** nicht kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Somit können keine Aussagen bezüglich der Molekülstrukturen getroffen werden.

2.2.2 Oxidationen zu Dikationen

Iod ist ein bekanntes anorganisches Oxidationsmittel und reagiert mit Alkenen typischerweise in einer 1,2-Addition, wobei die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung formal um je „+1“ oxidiert werden. Um die Anwendbarkeit als Oxidationsmittel gegenüber den alkenanalogen Diborenen zu untersuchen, wurde **85**, gelöst in Benzol, mit elementarem Iod umgesetzt (Schema 39). Dabei konnte ein unmittelbarer Farbumschlag der Reaktionslösung von weinrot über grün zu hellgelb und die simultane Bildung eines schwarzen Niederschlags festgestellt werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum des hellgelben Filtrats konnte kein Signal detektiert werden. Da keine Aktivität in EPR-spektroskopischen Untersuchungen gefunden wurde, konnte die Bildung eines Monoradikalkations ausgeschlossen werden.

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile konnte ein brauner Feststoff isoliert werden, der im ^{11}B -NMR-Spektrum mehrere Signale zeigt, die aus undefinierten Abbauprodukten resultieren. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung war unübersichtlich und bot deswegen keinerlei verwertbare Ergebnisse über die Konstitution möglicher Produkte. Wurde der Reaktionsansatz mehrere Tagen in Lösung gerührt, so konnte eine Intensivierung des braunen Farbtons der Reaktionslösung beobachtet werden, was ebenfalls die teilweise Zersetzung der Verbindung **121** signalisierte und im ^{11}B -NMR-Spektrum anhand mehrerer Resonanzen von Abbauprodukten ersichtlich wurde.



Schema 39: Oxidation des Diborens **85** mit elementarem Iod.

Nichtsdestotrotz gelang die Isolierung eines Einkristalls von **121** und die daran anknüpfende röntgenstrukturanalytische Charakterisierung. Das zentrale Strukturmotiv eines Iodoniumions besteht aus einem positiv polarisierten Iodatome, das sich nahezu mittig auf der B–B-Bindung befindet, so dass ein Dreiring gebildet wird. Als Gegenion fungiert ein Iodanion ohne gerichtete Bindungswechselwirkungen zur zentralen B₂I-Einheit (Abbildung 15). Der B–B-Abstand beträgt 1.697(5) Å, was der Bindungslänge einer typischen B–B-Einfachbindung entspricht, und sich gegenüber dem Diboren (**85**: B–B 1.585(4) Å) als deutlich verlängert erweist.

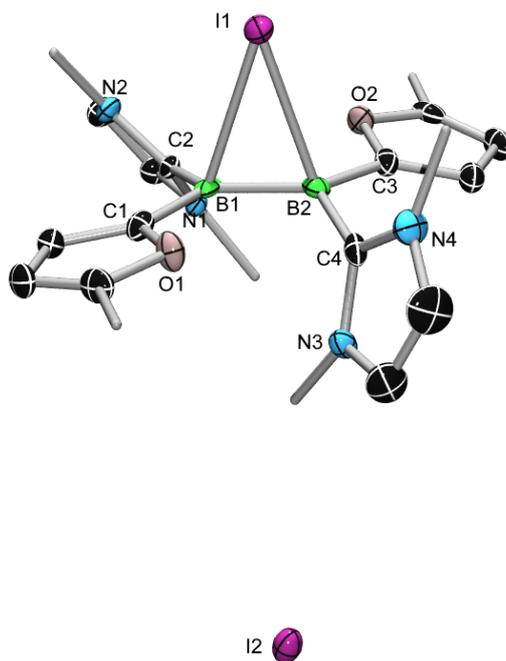


Abbildung 15. Molekülstruktur von **121** im Festkörper. In der Elementarzelle liegen zwei hier nicht gezeigte Lösungsmittelmoleküle (Benzol), sowie zwei voneinander unabhängige Moleküle von **121** vor, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur eines abgebildet ist. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.697(5), B2–I1 2.611 (3), B1–I1 2.547(4), B1–C1 1.564(5), B1–C2 1.596(5), B2–C3 1.539(5), B2–C4 1.615(4); C1–B1–C2 111.8(3), C1–B1–B2 127.2(3), C2–B1–B2 117.8(3), C3–B2–C4 114.8(3), C3–B2–B1 122.9(3), C4–B2–B1 121.3(3), B2–B1–I1 72.9(2), B1–B2–I1 68.8(2).

Das Iodatome ist nahezu symmetrisch an die beiden Boratome gebunden was anhand der ähnlichen Bindungswinkel ($B2-B1-I1$ $72.9(2)^\circ$, ($B1-B2-I1$ $68.8(2)^\circ$) und der ähnlich langen B-I-Abstände ($B2-I1$ $2.611(3)$ Å, $B1-I1$ $2.547(4)$ Å), ersichtlich wird. Die Winkelsummen um die Boratome ($\sum B1 = \sim 356.8^\circ$ und $\sum B2 = \sim 359$) zeigen, trotz der Bindung der Boratome an das Iodatome, lediglich eine geringfügige Pyramidalisierung der Boratome. **121** ist demnach strukturell den Cu-Komplexen **111**, **112**, **114** und **116** stark ähnlich.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **121** und der Neigung zur Zersetzung in Lösung, wie auch, wenngleich abgeschwächt, im Festkörper, gelangen die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **121** und die Bestimmung der Ausbeute nicht.

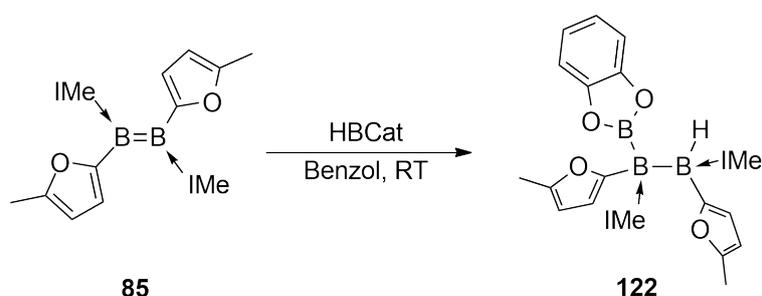
Verbindung **121** kann in Anbetracht der Bindungsverhältnisse auf zwei Weisen beschrieben werden. Zum einen bietet sich die Formulierung als Diboran-Dikation an, respektive der Oxidation beider Borzentren um je „+1“ durch die Bindung zum elektronegativen Iod. Weil das Strukturmotiv von Verbindung **121** dem Intermediat einer Halogen-Addition an ein Alken ähnelt, trifft die Beschreibung von **121** als Iodoniumion ebenso zu. Das wirft die Frage auf, warum keine Weiterreaktion zum 1,2-Additionsprodukt beobachtet werden konnte, so wie es in Additionen von Halogenen an Alkenen die Regel ist. Ein möglicher Grund hierfür findet sich in der Literatur.^[198-199] Demnach bleiben Reaktionen an einem Adamantylidenadamantan-substituierten Alken mit elementarem Iod bzw. Brom auf der Stufe des entsprechenden Haloniumions stehen. Die sterische Abschirmung durch den großen Substituenten scheint demnach den Rückseitenangriff des Halogenids zum jeweiligen 1,2-Additionsprodukt auszuschließen. Parallel dazu könnte im Falle des Iodoniums **121** der Rückseitenangriff aufgrund einer gewissen sterischen Überfrachtung der Borzentren gehemmt sein.

2.3 Hydroborierungen an Diborenen

Wie einleitend (vgl. Kap. I 8) beschrieben, konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter die Hydroborierung an den alkenanalogen Thienyl-substituierten Diborenen (**59**, **60**) zur Generierung von Triboranen durchführen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Hydroborierungsreaktionen auf weitere Diborene zu übertragen. Dafür wurden Lösungen der Diborene **85** und **109** vorbereitet und mit äquimolaren Mengen des jeweiligen Hydroborierungsreagenz versetzt. Für einige Hydroborierungsreagenzien, wie beispielsweise Pinakolboran, $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ konnten bei Umsetzungen bei Raumtemperatur keine Reaktionen beobachtet werden. Versuche zur Initiierung einer gezielten Reaktion teils unter thermischen Bedingungen mit Erhitzen der Reaktionslösungen auf bis zu $80\text{ }^\circ\text{C}$, Ultraschallbad oder Photolyse führten zur Zersetzung der Diborene **85** und **109**. Im folgenden Kapitel sind die erfolgreichen Umsetzungen mit Catecholboran (HBCat) und Durylboran (H_2BDur) beschrieben.

2.3.1 Hydroborierungen mit Catecholboran

Die Zugabe eines Äquivalentes Catecholboran zu einer Lösung von **85** in Toluol führte zum sofortigen Farbumschlag von weinrot nach gelb. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden drei Resonanzen ($\delta = 44.2$ (br), $\delta = -24.0$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 79.4$ Hz), $\delta = -28.1$) detektiert, die Verbindung **122** zuzuordnen sind. Die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 44.2$ (br) entspricht einem dreifach koordinierten Boratom, das Dublett-Signal bei $\delta = -24.0$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 79.4$ Hz), ebenso wie die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -28.1$ vierfach koordinierten Boratomen, wobei das letztgenannte einem Boratom mit gebundenen Hydrid zugeordnet werden kann. Die Selektivität der Reaktion zeigt sich in der hohen Ausbeute von 72% mit der **122** als analytisch reiner gelber Feststoff isoliert werden konnte.



Schema 40: Hydroborierung von Diboren **85** mit Catecholboran durch 1,2-Addition der H–B-Bindung an die B=B-Doppelbindung.

122 konnte aus gesättigter Toluollösung kristallisiert und anhand röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen charakterisiert werden (Abbildung 16). Die Festkörperstruktur offenbart die Addition der B–H-Bindung des Catecholborans an die B=B-Doppelbindung des Diborens **85** unter Ausbildung des Triborans **122**. Die Boratome der ursprünglichen B=B-Doppelbindung liegen vierfach koordiniert vor, wohingegen das Boratom des Catecholborans trigonal planar koordiniert verbleibt, was im Einklang zu den gefundenen ^{11}B -NMR-Resonanzen steht. Der $\text{B}(\text{sp}^3)\text{--B}(\text{sp}^3)$ -Abstand (B1--B2 1.838(2) Å) ist verglichen zum Diboren (B--B 1.585(4) Å) deutlich verlängert. Die Bindung ist länger als typische B–B-Einfachbindungen in Diboranen(4), was auf die sp^3 -Hybridisierung der quartären Boratome in **122** beruht. Der $\text{B}(\text{sp}^2)\text{--B}(\text{sp}^3)$ -Abstand ist hingegen mit 1.676(2) Å erwartungsgemäß kürzer. Die B– C_{IME} -Abstände (C1--B1 1.611(2) Å, B2--C2 1.616(2) Å) sind gegenüber dem Diboren **85** verlängert, was auf eine Abnahme der π -Delokalisierung zwischen Carbenkohlenstoff und dem Boratom und einer Zunahme der Koordinationszahl zurückgeführt werden kann. Vergleichbare strukturelle Befunde wurden für Thienyl-substituierten Triborane **77** und **78**, erhalten durch Hydroborierung der korrespondierenden Diborene mit Catecholboran, gesammelt.

Die Festkörperstruktur von **122** und die Tatsache, dass im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signalsatz erhalten wurde, lassen darauf schließen, dass die Reaktion in einer *syn*-Addition erfolgt, wobei ein Racemat der beiden Enantiomere vorliegt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die *syn*-Addition von Catecholboran an die B=B-Doppelbindung des Diborens **85** der klassischen Hydroborierung von Alkenen folgt. Ein alternativer Reaktionsmechanismus, der einen Bindungsbruch einer B– C_{IME} -Bindung voraussetzt, gefolgt von einer anschließenden Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen Diastereomer, scheint unwahrscheinlich, kann aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

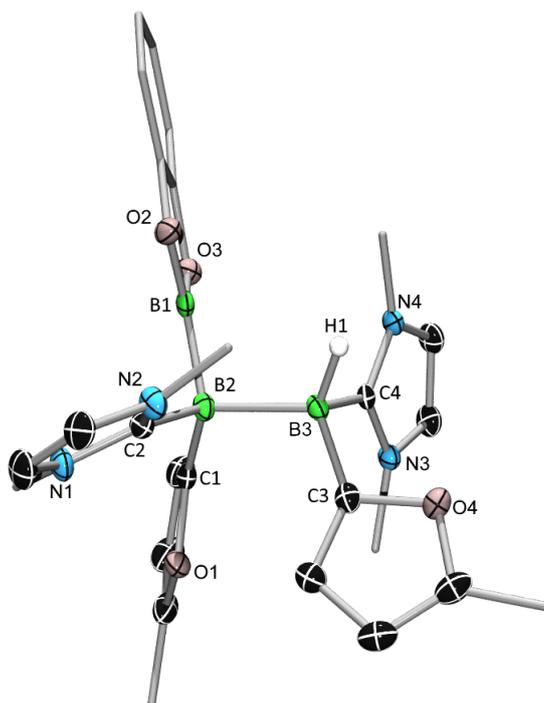
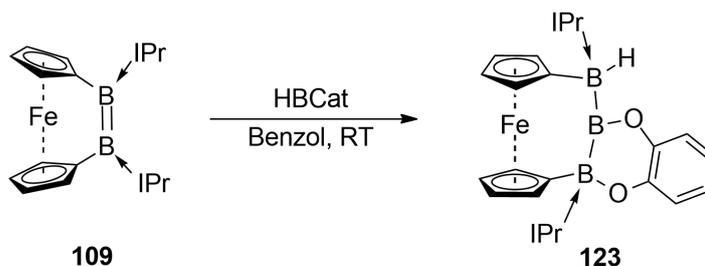


Abbildung 16. Molekülstruktur von **122** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Catecholboran-Einheit nicht dargestellt. Zudem ist ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das sich in der Elementarzelle befindet, nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3–B3 1.607(2), B3–C4 1.611(2), B3–B2 1.838(2), B2–C1 1.594(2), B2–C2 1.616(2), B2–B1 1.676(2); B1–B2–B3 103.9(1).

Die Reaktivität von Catecholboran mit Diborenen ist nicht den heteroaromatisch substituierten Diborenen vorbehalten. So konnte in einer äquivalenten Reaktion das [2]Diboraferrocenophan **109** mit Catecholboran hydroboriert werden (Schema 41).

Die Umsetzung des [2]Diboraferrocenophans **109** mit Catecholboran hat einen Farbwechsel der Reaktionslösung, bedingt durch die Bildung von **123**, zur Folge. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen von $\delta = 94.7$ (br), -8.3 , -26.9 (br) sprechen für die Präsenz eines dreifach koordinierten Boratoms, sowie zwei vierfach koordinierten Borzentren, wobei eines davon ein Wasserstoffatom bindet.



Schema 41: Hydroborierung des [2]Diboraferrocenophans **109** mit Catecholboran unter 1,2-Addition der H–B-Bindung an die B=B-Doppelbindung und Ringverweiterung des Catecholborans.

Aufschluss über die Konnektivität von **123** konnte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen, gewonnen durch Eindiffundieren von Hexan in eine Benzollösung von **123**, erlangt werden (Abbildung 17). Das Strukturmotiv entspricht dabei nicht dem klassischen Hydroborierungsprodukt, wie für **122** erhalten, obwohl das gebildete Produkt zwar ähnlich wie **122** aus einer B₃-Einheit besteht. Allerdings ist die Erweiterung des Catecholboran-Fünfrings zum Sechsring durch Insertion eines Boratoms in eine B–O-Bindung unter deren Spaltung, offensichtlich. Um den Mechanismus im Detail zu verstehen, sind quantenchemische Rechnungen erforderlich.

Die B–B-Bindungslängen (B1–B2 1.738(3) Å, B2–B3 1.720(3) Å) liegen im typischen Bereich von Einfachbindungen.^[64-65, 200-201]

123 weist eine signifikant verringerte Ringspannung ($\alpha = \sim 3.52^\circ$, $\delta = \sim 175.66^\circ$) im Vergleich zum [2]Diboraferrocenophan **109** auf, was möglicherweise die Triebkraft für die Bildung von **123** liefert.

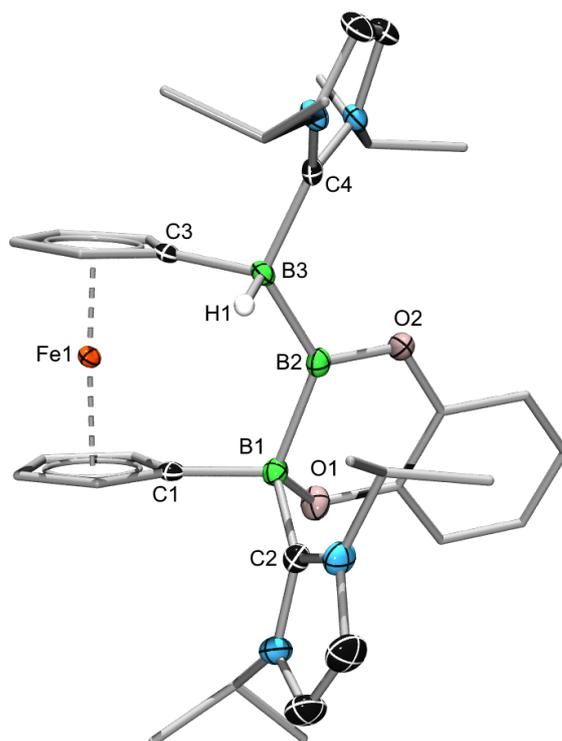
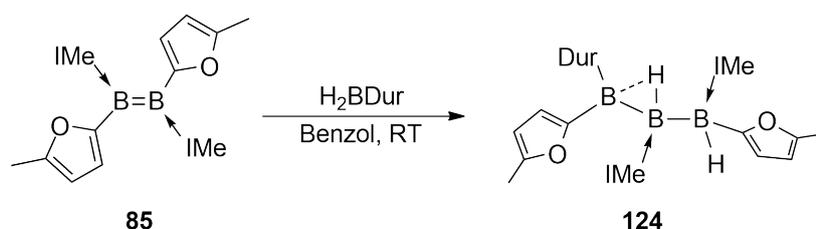


Abbildung 17: Molekülstruktur von **123** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methyl- und *iso*Propylgruppen, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Catecholboran-Einheit und die Cp-Ringe, ausgenommen der *ipso*-Kohlenstoffe, nicht dargestellt. Zudem ist ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das sich in der Elementarzelle befindet, nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–O1 1.531(3), B1–C1 1.615(3), B1–C2 1.650(3), B1–B2 1.738(3), B2–O2 1.406(3), B2–B3 1.720(3), B3–C3 1.618(3), B3–C4 1.622(3); B3–B2–B1 124.8(2), C1–B1–B2 113.6(2), C3–B3–B2 112.0(2).

2.3.2 Hydroborierungen mit Durylboran

Wie in Kapitel II. 2.3.1 gezeigt werden konnte, reagieren das Furanyl-substituierte Diboren **85** und das Diboren-verbrückte [2]Diboraferrocenophan **109** mit Catecholboran unter Hydroborierung der B=B-Doppelbindung zu den Triboranen **122** und **123**. Ein weiteres gängiges Hydroborierungsreagenz stellt Durylboran dar. Durylboran reagiert typischerweise mit Alkenen unter zweifacher Addition der B–H-Bindungen an zwei C=C-Doppelbindungen und eröffnet damit die Möglichkeit, Olefine miteinander zu verknüpfen bzw. zu funktionalisieren. Um eine potentielle Übertragbarkeit auf alkenanalogue Diborene zu untersuchen, wurden **85** und **109** mit Durylboran zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte untersucht (Schema 42). Zugabe von einem Äquivalent Durylboran zu einer Benzollösung von **85** bewirkte einen Farbwechsel nach gelb, der die Reaktion der B=B-Doppelbindung andeutete.



Schema 42: Hydroborierung des Furanyl-substituierten Diborens **85** mit Durylboran.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ein Bor-gebundenes Hydrid mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.13$ detektiert. Die Resonanz eines zweiten Bor-gebundenen Hydrids wurde nicht erkannt. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung wurden drei chemische Verschiebungen ($\delta = 74.6$ (br), -18.0 , -27.6 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 75$ Hz)) detektiert, die die Existenzen eines trigonalen Boratoms und von zwei vierfach koordinierten Boratomen, eines an ein Wasserstoffatom gebunden, signalisieren.

Die Festkörperstruktur von **124** bestätigt die NMR-spektroskopischen Befunde und legt die Generierung einer B_3 -Einheit durch Addition einer B–H-Bindung an die B=B-Doppelbindung offen (Abbildung 18). Auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel muss an dieser Stelle aufgrund der mangelnden Qualität der erhaltenen Messdaten verzichtet werden.

In Anbetracht der Konnektivität in **124** muss für dessen Bildung ein anderer Reaktionsmechanismus als für die Hydroborierung des Diborens **85** mit Catecholboran stattfinden. Dabei muss zwangsläufig eine B–C_{Furanyl}-Bindung gespalten werden und eine

Migration des Furanylsubstituenten erfolgen. Um den Mechanismus dieser Insertion aufzudecken, bedarf es quantenchemischer Berechnungen.

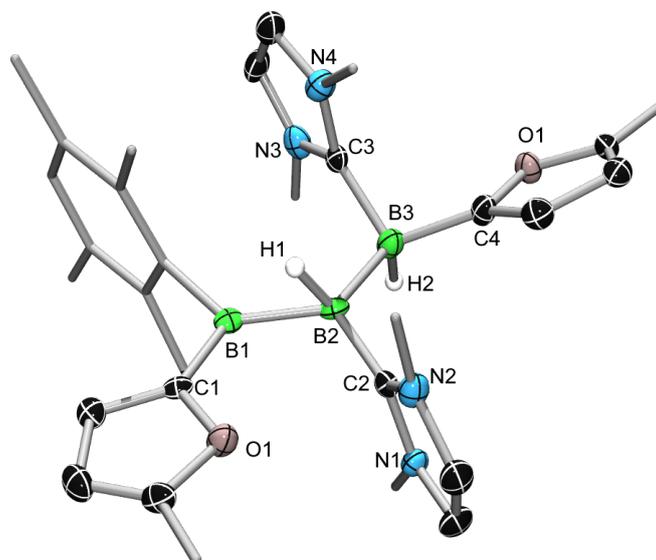
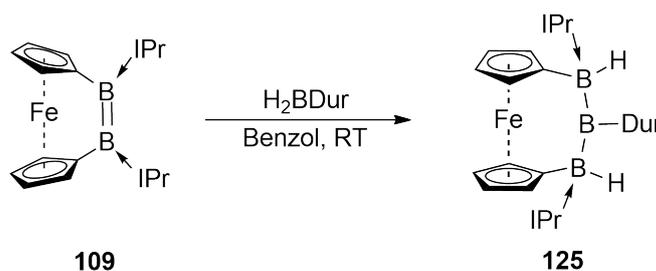


Abbildung 18. Molekülstruktur von **124** im Festkörper als Konnektivitätsbeweis. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Durylgruppen nicht dargestellt.

Die Reaktion des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** mit Durylboran, begleitet von einem Farbumschlag nach orange, führte zum Entstehen neuer Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 106.3$ (br), -15.5 (br), die auf eine Verbindung (**125**) mit einem vierfach koordinierten und einem dreifach koordinierten Boratom hindeuten (Schema 43).



Schema 43: Hydroborierung des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** mit Durylboran.

Diese NMR-spektroskopischen Befunde erscheinen zunächst verwunderlich in Hinblick auf die drei Resonanzen, die stets bei allen bisher beschriebenen Hydroborierungsprodukte (**122-124**) gefunden wurden, können aber anhand der Festkörperstruktur von **125**, die durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen erhalten wurde, erklärt werden.

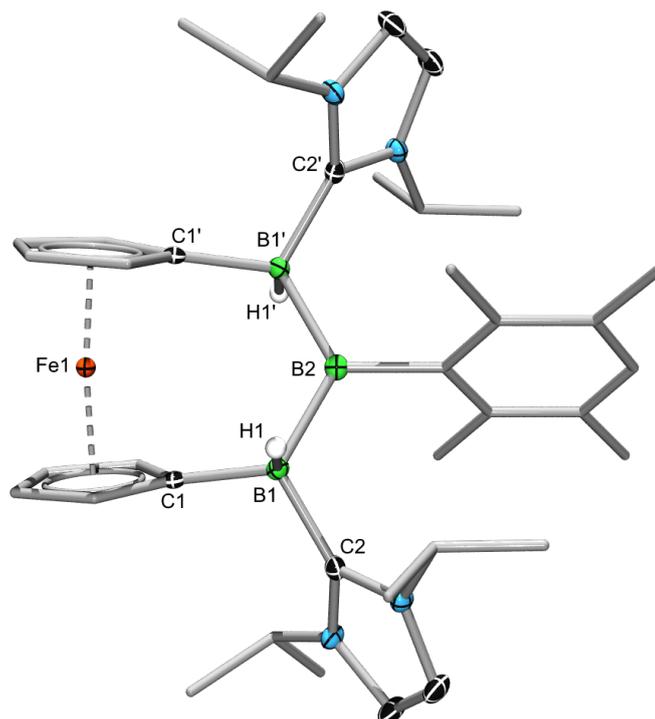


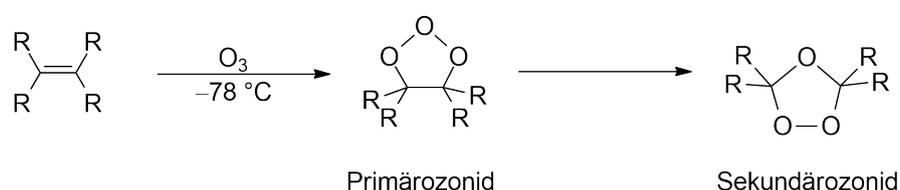
Abbildung 19. Molekülstruktur von **125** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die Ellipsoide der *iso*Propyl- und Phenylsubstituenten, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Cp-Ringe mit Ausnahme der *ipso*-Kohlenstoffe, nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.724(2), B1–C1 1.613(2), B1–C2 1.615(2); C1–B1–B2 119.2(1).

Aufgrund der Symmetrie im Triboran **125**, das eine C_2 -Rotationsachse (Drehung um 180°) aufweist, sind die zwei vierfach koordinierten Boratome (B1, B1'), im Unterschied zu denen der beschriebenen Hydroborierungsprodukten **122-124** chemisch äquivalent und besitzen daher im ^{11}B -NMR-Spektrum eine gemeinsame Resonanz. Das dritte Boratom (B2) ist dreifach koordiniert und bedingt somit die ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = 106.3$ (br). Wie die Festkörperstruktur zudem zeigt, wird **125** durch Insertion eines [BDur]-Fragments in die B=B-Doppelbindung gebildet, wobei die Ringspannung deutlich reduziert wird ($\alpha = \sim 7.2^\circ$, $\delta = \sim 173.4^\circ$). Die B–B Bindungslänge (B1–B2 1.724(2) Å) befindet sich im Bereich der beschriebenen Hydroborierungsprodukte **122-124**.

2.4 Reaktionen von Diborenen mit Chalkogenen

2.4.1 Insertionen von Chalkogenen in die B=B-Doppelbindung

Die Fähigkeit von elementaren Chalkogenen, allen voran O₂, S₈ und Se, als Oxidationsmittel zu fungieren, wurde in der Literatur an Metall-Metall-Einfachbindungen, und Mehrfachbindungen,^[202-203] Metall-Element-Mehrfachbindungen,^[204] sowie an homoleptischen und heteroleptischen Hauptgruppenelementbindungen^[205-207] demonstriert. Besonders interessant erscheint die Ozonolyse von Alkenen, bei der Sauerstoffatome in die C=C-Doppelbindung in einer Redoxreaktion insertieren und die starke C=C-Doppelbindung (602 kJmol⁻¹)^[208] aufbrechen (Schema 44).^[209-211]



Schema 44: Ozonolyse von Alkenen und die dabei intermediär auftretenden Primär- und Sekundärozonide.

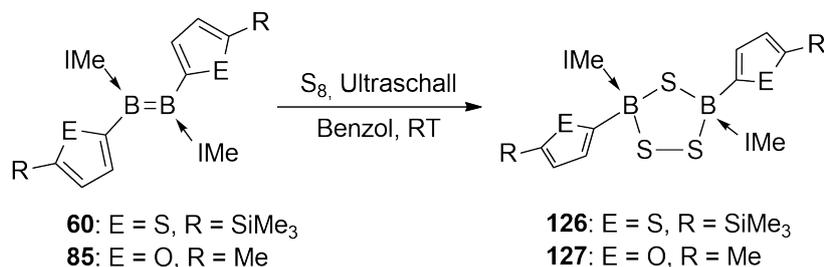
Vergleichbare Reaktionen mit Alkenen sind für die höheren Homologen der Gruppe 16 unbekannt, was darin begründet liegt, dass deren Elektronegativitäten nur geringfügig von der des Kohlenstoffs ($\chi_{\text{Pauling}} = 2.55$) abweichen und somit die Triebkraft zur reduktiven Insertion in die C=C-Doppelbindung nicht ausreicht. Da die alkenanalogen Diborene im Gegensatz dazu aufgrund der niedrigeren Elektronegativität des Bors ($\chi_{\text{Pauling}} = 2.04$) und der formalen Oxidationsstufe des Bors im Diboren von +1 leicht zur bevorzugten Oxidationsstufe von +3 zu oxidieren sind,^[74] wurde in der vorliegenden Arbeit deren potentielle Reaktivität gegenüber elementaren Chalkogenen untersucht.

2.4.1.1 Reaktionen mit elementarem Schwefel

Während Reaktionen der Diborene mit Sauerstoff- bzw. sauerstoffhaltigen Reagenzien wie Alkoholen oder Peroxiden allesamt zur Zersetzung führten, konnten Diborene mit elementarem Schwefel erfolgreich zu definierten Produkten umgesetzt werden. Diese weisen Parallelen zu den alkenanalogen sauerstoffhaltigen Gegenparts auf.

Die Umsetzung von Diboren **60** mit einem leichten Überschuss an elementarem Schwefel im Ultraschallbad konnte augenscheinlich durch Farbwechsel nach gelb beobachtet und durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Schema 45). Die Reaktion verläuft

selektiv, was sich an der Bildung eines einzigen ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -1.6$, das auf ein tetraedrisch koordiniertes Boratom hinweist, zeigt.



Schema 45: Synthese der Trithiadiborolane **126** und **127** durch Reaktion der Diborene **60** und **85** mit elementarem Schwefel im Ultraschallbad.

Nähere Aufschlüsse über die Konnektivität ergaben sich aus der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **126**. Das Reaktionsprodukt, ein Trithiadiborolan, weist eine Disulfidbrücke und eine Monosulfidbrücke auf, die durch Insertion von insgesamt drei Schwefel-Atomen in die B=B-Doppelbindung unter deren vollständiger Spaltung gebildet wird. Es handelt sich dabei um eine Redoxreaktion, bei der vier Elektronen aus der B=B-Doppelbindung auf drei Schwefelatome übertragen werden. ^[212]

Die B–C-Abstände sind verglichen mit dem heteroaromatisch substituierten Diboren **85** verlängert (B1–C1 1.607(8) Å, B1–C2 1.647(7) Å), was auf die sp³-Hybridisierung der Boratome und dem damit bedingten Wegfall der partiellen π-Bindung zwischen dem Bor und den Carbenkohlenstoff des NHC bzw. dem Kohlenstoff am Thienylsubstituenten zurückzuführen ist. Die B–S-Bindungslängen (B1–S4 1.942(6) Å, B1–S2 1.935(6) Å) liegen ebenso wie die S–S-Bindungslängen (S2–S3 2.085(2) Å) im erwarteten Bereich literaturbekannter Trithiadiborolane^[213] bzw. organischer Disulfidbrücken.^[214]

Während das Strukturmotiv des fünfgliedrigen heterocyclischen Rings literaturbekannter Trithiadiborolane^[213] annähernd planar ist, ähnelt **126** aufgrund seiner Abweichung von der Planarität dem Cyclopentan.

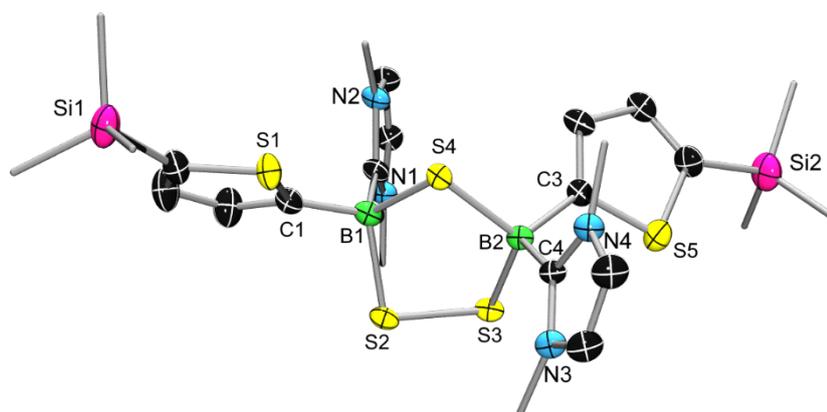


Abbildung 20. Molekülstruktur von **126** im Festkörper. In der Elementarzelle befinden sich zwei hier nicht gezeigte Lösungsmittelmoleküle (Benzol), sowie zwei voneinander unabhängige Moleküle von **126**, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur eines abgebildet ist. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.607(8), B1–C2 1.647(7), B1–S4 1.942(6), B1–S2 1.935(6), C3–B2 1.622(7), B2–C4 1.642(7), B2–S4 1.923(6), B2–S3 1.939(6), S2–S3 2.085(2); S4–B1–S2 104.6(3), B1–S4–B2 102.2(2).

Eine äquivalente Reaktion des Furanyl-substituierten Diborens **85** mit einem Überschuss an Schwefel im Ultraschallbad mündete ebenfalls in der Bildung eines Trithiadiborolans. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte Verbindung **127** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -4.2$ erfasst werden. Anhand der Festkörperstruktur, erhalten durch Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen, konnte das Strukturmotiv von **127** zweifelsfrei als Trithiadiborolan identifiziert werden. Die mangelnde Qualität der Messdaten erlaubt jedoch keine Diskussion der Strukturparameter.

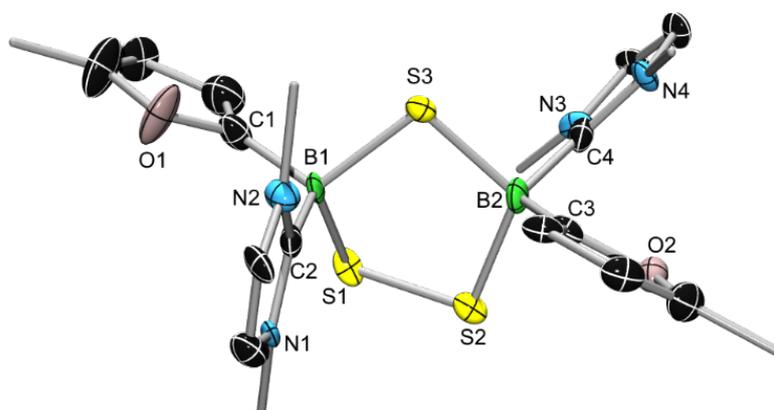


Abbildung 21. Molekülstruktur von **127** im Festkörper als Strukturbeweis. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Elementarzelle liegen ein hier nicht gezeigte Lösungsmittelmolekül (Benzol), sowie zwei voneinander unabhängige Moleküle von **127** vor, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur eines abgebildet ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt.

Neben dem Primärozonid, das ein Intermediat der Ozonolyse von Alkenen darstellt und strukturelle Ähnlichkeit mit den hier gezeigten Trithiadiborolanen **126** und **127** besitzt, sind letztgenannte keine Unbekannten in der Literatur.^[213] Beispielsweise wurde ein Trithiadiborolan durch UV-Bestrahlung eines sterisch anspruchsvollen Di(methylseleno)arylborans realisiert. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Bildung des Trithiadiborolans geht zunächst von der intermediären Bildung von freien Borylenen aus, die zu Diborenen dimerisieren. In Gegenwart von Dimethyldisulfid als Schwefelquelle erfolgt unmittelbar die Insertion von Schwefel in die B=B-Doppelbindung, was zur Bildung des Trithiadiborolans führt.^[215] In einer vergleichbaren Reaktion konnte durch Insertion von in situ erzeugtem Selen ein Triselenadiborolan erhalten werden.^[215] Der postulierte Mechanismus, der eine intermediäre Bildung eines Diborens mit sterisch anspruchsvollen Substituenten vorhersagt, kann durch die in dieser Arbeit eindeutig nachgewiesene Insertion von elementarem Schwefel in die B=B-Doppelbindung eines NHC-stabilisierten Diborens gestützt werden.

2.4.1.2 Reaktion mit Schwefel-übertragenden Reagenzien

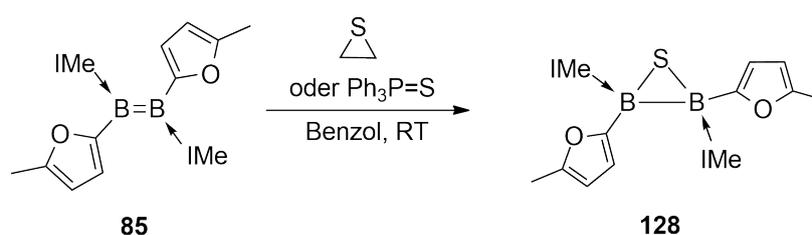
Wurde die Umsetzung des Thienyl-substituierten Diborens **60** mit elementarem Schwefel ohne Einwirkung von Ultraschall bei RT durchgeführt, auch bei hohem Überschuss an Schwefel und mehreren Tagen Reaktionszeit, so konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = -1.6$, -17.3 im etwaigen Verhältnis von 1:1 detektiert werden. Dies bedeutet, dass für Umsetzungen bei RT neben Verbindung **126**, die mit der ¹¹B-NMR-Verschiebung von $\delta = -1.6$ als Trithiadiborolan identifiziert werden konnte, ein weiteres Produkt ($\delta = -17.3$) gebildet wurde. Reaktionen bei tiefen Temperaturen oder mit einem Unterschuss an Schwefel lieferten die gleichen Ergebnisse, nämlich ein Produktgemisch. Alle Versuche, die beiden Produkte aus dem Gemisch durch fraktionierende Kristallisation voneinander zu trennen, misslangen. Die Einwirkung von Ultraschall auf das Reaktionsgemisch bewirkt jedoch die gezielte Umwandlung zum Trithiadiborolan **126**. Die Reaktion von Diboren **85** mit elementarem Schwefel, durchgeführt bei RT, zeigt klare Parallelen dazu auf. Es wurde ebenfalls die Präsenz eines Produktgemisches aus zwei separaten Verbindungen mit chemischen Verschiebungen bei $\delta = -4.2$ und -19.8 im ¹¹B-NMR-Spektrum nachgewiesen. Da sich die Anwendung von Ultraschall selektiv zur Generierung der Trithiadiborolane **126** und **127** erweist, wurde gefolgert, dass die ¹¹B-NMR-Resonanzen von $\delta = -17.3$ bzw. $\delta = -19.8$ von jeweiligen Zwischenprodukten

der Reaktionen zu den korrespondierenden Trithiadiborolanen **126** und **127** stammen. Diese werden möglicherweise durch eine einfache Insertion eines Schwefel-Atoms in die B=B-Doppelbindung gebildet. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde, inspiriert durch die Episulfidierung von Alkenen, versucht, derartige Verbindungen gezielt zu synthetisieren.

Die gängige Methode zur Episulfidierung von Alkenen geht von den entsprechenden Epoxiden aus, die durch Umsetzung mit Schwefelnukleophilen zum Thiiran austauschen.^[216-217] Die Thiirane weisen selbst eine gewisse Tendenz zur Abspaltung des Schwefels auf,^[218-219] die sich aus deren thermodynamischer Triebkraft durch das Freisetzen von Ethen speist und sie zur Übertragung von Schwefel auf Substrate befähigt.^[220] Neben dieser gebräuchlichen Methode finden sich in der Literatur einige Beispiele zur direkten Übertragung von Schwefel auf Alkene, wie beispielweise die Übergangsmetall-katalysierte Episulfidierung.^[216, 221-222]

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, durch den Einsatz von Thiirane ein Äquivalent Schwefel auf Diborene zu übertragen und somit dreigliedrige Ringe zu bilden.

Die Reaktion von Diboren **85** mit Ethylensulfid führte selektiv zur Bildung des Diborathiirans, was durch die Detektion einer ¹¹B-NMR-Resonanz bei $\delta = -19.8$ erkannt wurde (Schema 46). Die beobachtete Resonanz wurde, wie bereits beschrieben, ebenfalls bei der Reaktion von Diboren **85** mit elementarem Schwefel bei RT als zweites Borhaltiges Produkt gefunden.



Schema 46: Synthese des Diborathiirans durch Schwefelübertragung vom Triphenylphosphansulfid bzw. Ethylensulfid auf das Diboren **85**.

Durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen konnte das Reaktionsprodukt **128** als Diborathiiran bestätigt werden. Allerdings genügt die Qualität der erhobenen Messdaten nicht zur Diskussion von Bindungslängen und -winkel (Abbildung 22).

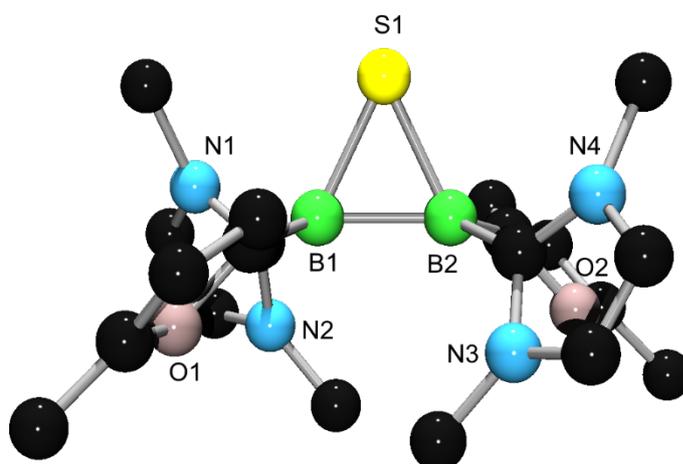


Abbildung 22. Molekülstruktur von **128** im Festkörper als Konnektivitätsbeweis. Aufgrund der mangelnden Qualität der Messdaten wurde keine anisotrope Verfeinerung vorgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

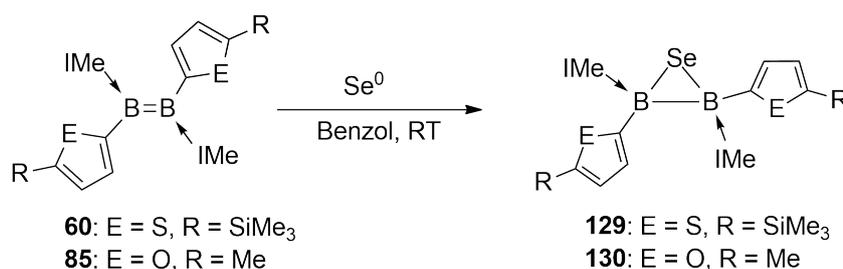
Schwefel-übertragende Reagenzien sind somit prinzipiell zur selektiven Darstellung von Diborhiiranen, ausgehend von Diborenen, die in einer Redoxreaktion mit Schwefel oxidiert werden, befähigt. Um die Leichtigkeit des Schwefeltransfers beurteilen zu können, wurde exemplarisch Triphenylphosphansulfid als Schwefelquelle herangezogen und mit Diborenen umgesetzt. Es konnte bestätigt werden, dass Triphenylphosphansulfid ebenfalls zur Übertragung von Schwefel auf das Diboren qualifiziert ist. Allerdings verläuft der Schwefeltransfer vergleichsweise langsam. Der vollständige Umsatz des Diborens **85** zum Trithiadiborolan **128** konnte nur mit einem Überschuss an Phosphansulfid nach drei Tagen Reaktionszeit in Lösung herbeigeführt werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum spricht die einzige Resonanz bei $\delta = -19.8$ für die selektive Darstellung von **128**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal für die im Überschuss eingesetzte Ausgangsverbindung bei $\delta = 42.8$, sowie ein, dem Triphenylphosphan zugehöriges Signal bei $\delta = -5.3$. Röntgenstrukturanalytische Messungen erhaltener Einkristalle bestätigen Verbindung **128** im Festkörper. Jedoch kann aufgrund mangelnder Qualität der Messdaten keine Diskussion der Strukturparameter stattfinden.

Da das Diboren **85** als potentes Oxidationsmittel im Stande war das Triphenylphosphansulfid zum Triphenylphosphan zu reduzieren, wurde in weiteren Umsetzungen das verwandte Triphenylphosphanoxid als potentieller Sauerstoff-

Überträger untersucht. Es konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden, auch nicht bei erhöhten Temperaturen (80 °C) oder durch Behandlung mit Ultraschall. Die P=O-Bindung (544 kJ·mol⁻¹)^[208] ist gegenüber der P=S-Bindung (335 kJ·mol⁻¹)^[208] thermodynamisch stabiler und somit schwerer zu spalten, weswegen womöglich kein Sauerstofftransfer auf das Diboren realisiert werden konnte. Der Einsatz anderer, etablierter Sauerstoffquellen zur Sauerstoffübertragung auf Diborene, wie Peroxide oder elementarer Sauerstoff führten zur sofortigen Zersetzung der Diborene.

2.4.2 Reaktionen mit elementarem Selen

Die Umsetzung des Diborens **60** mit einem leichten Überschuss an elementarem Selen resultiert in der Bildung einer gelben Suspension. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Selen und Umkristallisation in Acetonitril konnte Verbindung **129** in analysenreiner Form mit einer Ausbeute von 31% isoliert werden (Schema 47).^[223]



Schema 47: Darstellung der Diboraselenirane **129** und **130** durch Umsetzung der Diborene **60** und **85** mit elementarem Selen.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum findet sich eine chemische Verschiebung bei $\delta = -14.1$, ähnlich dem Diborathiiran **128** ($\delta = -17.3$), die auf die Bildung des Diboraselenirans **129** hindeutet. Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum der C₆D₆-Lösung von **129** konnte keine Resonanz gefunden werden, was auf die Quadrupolverbreiterung der Signale, aufgrund der Nachbarschaft des Selen zu zwei Boratomen zurückgeführt werden kann.

Der finale Beweis zur Bildung von **129** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen erbracht werden (Abbildung 23). Die Festkörperstruktur offenbart einen dreigliedrigen Heterocyclus, bestehend aus zwei quartären Boratomen und einer Se²⁻-Brücke. Der B–B-Abstand (1.707(3) Å) ist verglichen mit Diborenen (1.58–1.61 Å)^[64-65, 70-74] verlängert, aber kürzer als B–B-Abstände in basenstabilisierten, neutralen Diboranen (1.72–1.84 Å).^[64-65, 200-201] Ähnliche Befunde wurden für Oxirane erhalten, deren C–C-Abstände (1.438(4) Å in Ethylenoxid)^[224] zwischen denen von Ethan (1.532 Å)^[225]

und Ethen (1.314(3) Å)^[226] liegen. Selbiges trifft für Aziridine (in etwa 1.48 Å) und Thiirane (1.49 Å) zu.^[227] Der B–Se-Abstand (2.115(2) Å) erweist sich gegenüber der gemittelten Bindungslänge im literaturbekannten Triselenadiborolan (~1.933 Å) als signifikant verlängert.^[215] Die B–C-Abstände in **129** (B1–C_{Thienyl} 1.586(2) Å, B1–C_{Me} 1.604(2) Å) befinden sich im Bereich tetraedrisch koordinierter Boratome in NHC-Boran-Addukten, wie im vergleichbaren IMe-stabilisierten 2-Dichlor(5-trimethylsilylthien-2-yl)boran (B–C_{Thienyl} 1.594(4) Å, B–C_{Me} 1.611(4) Å)^[73]. Demzufolge erweisen sie sich als leicht verlängert gegenüber denen im Furanyl-substituierten Diboren **85** (B–C_{Furanyl} 1.560(4) Å, B1–C_{Me} 1.577(4) Å), was auf die Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom zurückzuführen ist.

Auffallend ist die nur leichte Pyramidalisierung der Boratome im Diboraseleniran **129** ($\Sigma B1 = \sim 355.8^\circ$), die an die trigonale Anordnung der Boratome in den Münzmetall- π -Diboren-Komplexe **111** und **112** erinnert.

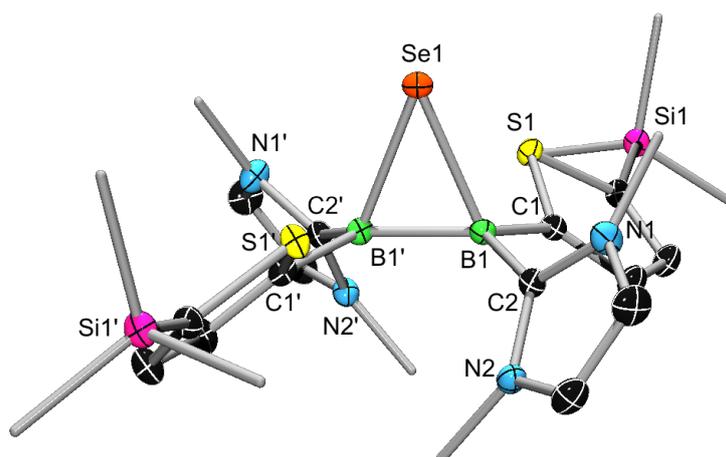


Abbildung 23. Molekülstruktur von **129** im Festkörper. Symmetrieeerzeugte Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (Acetonitril), das nicht abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Se1 2.115(2), B1–C1 1.586(2), B1–C2 1.604(2), B1–B1' 1.707(3); C1–B1–C2 112.9(1), C1–B1–B1' 123.1(1), C2–B1–B1' 119.8(1).

Eine äquivalente Reaktion des Furanyl-substituierten Diborens **85** mit elementarem Selen führte zu den gleichen Beobachtungen (Schema 47). Die Verfärbung der Reaktionslösung von rot nach gelb und das Auftreten einer gegenüber der Ausgangsverbindung hochfeldverschobenen Resonanz im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = -17.1$, die die Bildung einer vierfach koordinierten Bor-Spezies anzeigt, sind konsistent mit den ¹¹B-NMR-spektroskopischen Befunden für **129**. Wie bereits für **129** konnte auch für **130** keine Resonanz im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum detektiert werden, was

vermutlich der zugrunde liegenden Quadrupolverbreiterung durch die benachbarten Boratome zuzuschreiben ist. Die endgültige Strukturaufklärung gelang durch Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen. Das Strukturmotiv von **130** ist dasselbe wie für **129**, nämlich ein Diboraseleniran.

Der B–B-Abstand (1.703(3) Å) sowie die B–C-Abstände in **130** (B1–C_{Furanyl} 1.585(2) Å, B1–C_{IMe} 1.602(2) Å) stimmen mit denen in **129** sehr gut überein. Es resultieren jeweils eine signifikante Verlängerung der B–B-Bindungslänge und eine Verlängerung der B–C-Bindungslängen bezogen zum Diboren **85** (B–B 1.585(4) Å, B–C_{Furanyl} 1.560(4) Å, B–C_{IMe} 1.577(4) Å), bedingt durch die Quaternisierung der Boratome. Der B–Se-Abstand (2.115(2) Å) liegt im Bereich des verwandten Diboraselenirans **129** und ist verglichen zu dem literaturbekannten Triselenadiborolan mit einer gemittelten B–Se-Bindungslänge von ~1.933 Å verlängert.^[215]

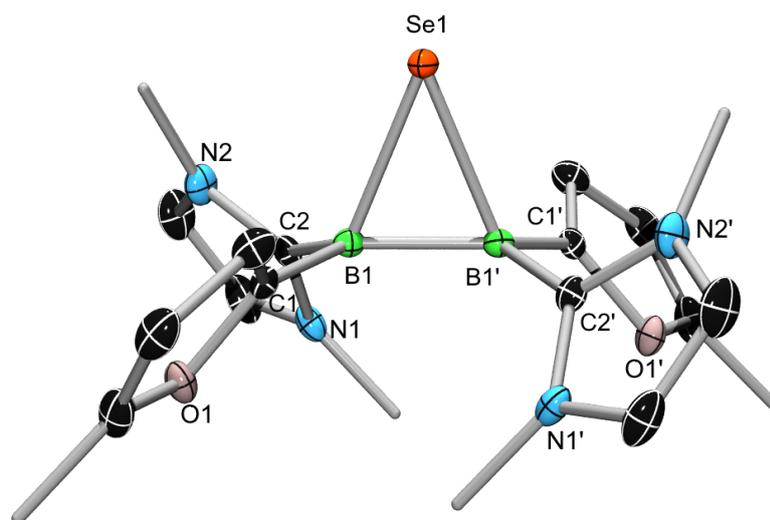


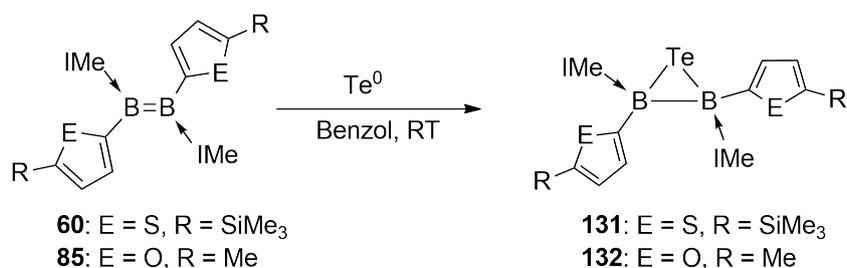
Abbildung 24. Molekülstruktur von **130** im Festkörper. Symmetrieezeugte Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Se1 2.115(2), B1–C1 1.585(2), B1–C2 1.602(2), B1–B1' 1.703(3); C1–B1–C2 113.3(1), C1–B1–B1' 122.9(1), C2–B1–B1' 120.3(1).

Während wie in Kapitel 2.3.1.1 demonstriert, die reduktive Insertion von drei Schwefel-Atomen in die B=B-Doppelbindungen von **60** und **85** unter Einwirkung von Ultraschall erfolgte, gelang unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (Überschuss an Chalkogen, Ultraschallbad) stets die Insertion eines einzigen Selenatoms in die B=B-Doppelbindung unter Bildung des gespannten Heterocyclen **129** und **130**. Die Insertion von weiteren zwei Selenatomen unter Ausbildung einer Diselenidbrücke zum Triselenadiborolan war

keinesfalls zu beobachten. Die dreigliedrigen Heterocyclen **129** und **130** stellen damit die ersten strukturell gesicherten Diboraselenirane dar.

2.4.3 Reaktionen mit elementarem Tellur

Die Umsetzung von Diboren **60** mit einem Überschuss an elementarem Tellur resultierte in einer gelben Reaktionslösung, deren ^{11}B -NMR-Spektrum die selektive Bildung eines neuen Produkts mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = -12.9$ aufdeckt (Schema 48). Die Charakterisierung mittels ^{125}Te -NMR-Spektroskopie gelang aufgrund der Quadrupolverbreiterung der Signale, hervorgerufen durch die Nachbarschaft des Telluratoms zu den zwei Boratomen, nicht. Nach Abtrennen des überschüssigen Tellurs wurde **131** mit einer Ausbeute von 57% aus gesättigter Acetonitrillösung kristallisiert.^[223]



Schema 48: Darstellung der Diboratellurane **131** und **132** durch Umsetzung der Diborene **60** und **85** mit elementarem Tellur.

Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen offenbarte die Bildung eines gespannten Heterocyclus, eines sogenannten Diboratellurans, bestehend aus einer Tellur-Brücke über zwei Boratomen, die durch eine reduktive Insertion eines Telluratoms in die B=B-Doppelbindung entsteht (Abbildung 25). Das Strukturmotiv ähnelt dem der Diboraselenirane **129** und **130**, bei denen jeweils ein Selenatom in die B=B-Doppelbindung insertiert. Der B–B-Abstand (1.713(5) Å) liegt im Bereich der zuvor untersuchten Diboraselenirane (**129**, **130**) und befindet sich zwischen dem einer Doppelbindung und dem einer Einfachbindung.^[64-65, 70-74, 77, 200-201]

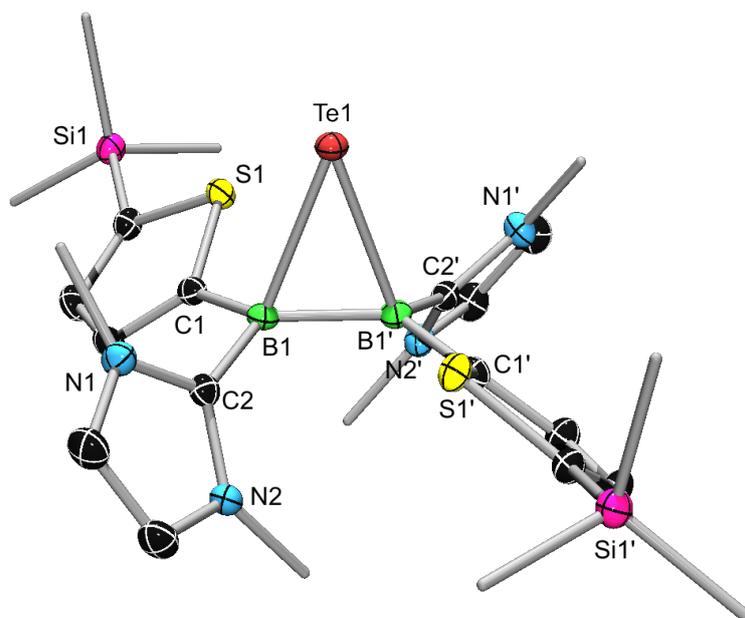


Abbildung 25. Molekülstruktur von **131** im Festkörper. Symmetrieerzeugte Positionen sind mit ' gekennzeichnet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (Acetonitril), das nicht abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Te1 2.360(3), B1–C1 1.584(4), B1–C2 1.598(4), B1–B1' 1.713(5), C1–B1–C2 112.8(2), C1–B1–B1' 123.6(3), C2–B1–B1' 119.8(3).

Da die dargestellten Diboratellurirane die ersten ihrer Art und verwandte Kohlenstoff-Tellur-Heterocyclen nicht bekannt sind, können an dieser Stelle die Strukturparameter lediglich mit denen der heterocyclischen Oxirane und Thiirane verglichen werden. Hierbei können deutliche Parallelen zu Oxiranen und Thiiranen erkannt werden, deren C–C-Bindungslängen im jeweiligen C₂E-Ring zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungen liegen.^[225-226]

Versuche das Furanyl-substituierte Diboren **85** mit elementarem Tellur zum korrespondierenden Diboratelluriran umzusetzen, verliefen unselektiv, was sich anhand einer beträchtlichen Menge an schwarzen Feststoff, die bei der Reaktion entsteht, äußerte (Schema 48). Der Feststoff wurde durch Filtration, ebenso wie unreaktiertes Tellur, von der Reaktionslösung abgetrennt. Nach Entfernen der volatilen Bestandteile wurde ein nicht analytisch reines Öl erhalten. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte eine im Bereich des Diboratellurirans **131** befindliche Resonanz bei $\delta = -15.3$, was zur Annahme der unselektiven aber erfolgreichen Darstellung von **132** veranlasst. Die Heterokern-NMR-spektroskopische Charakterisierung von **132** konnte nicht durchgeführt werden, da sämtliche Versuche **132** analytisch rein und in hinreichenden Mengen durch Modifizierung der Versuchsparameter (Lösungsmittel, Temperatur,

Ultraschall) und der anschließenden Aufarbeitung (Umkristallisation in gängigen Lösungsmitteln) zu erhalten, scheiterten. Lediglich die Isolierung einiger weniger Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus gesättigter Acetonitrillösung isoliert werden konnten, war zielführend. Der abschließende Beweis zur Darstellung des Diboratellurirans **132** konnte demnach durch Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse erbracht werden (Abbildung 26).

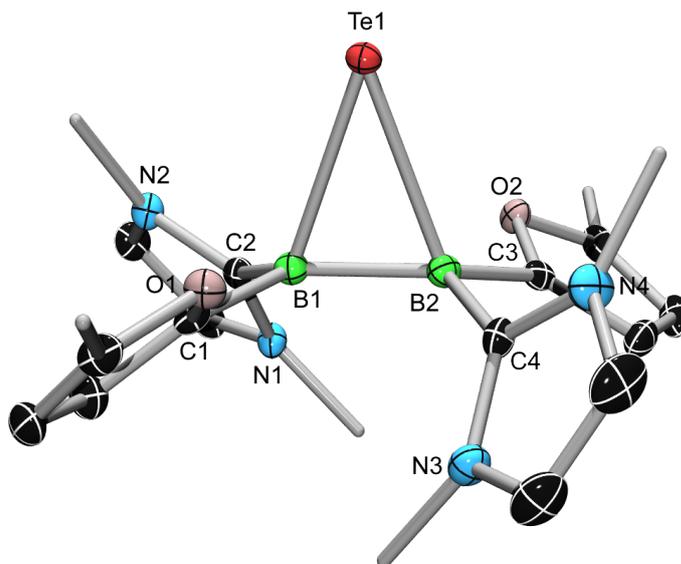
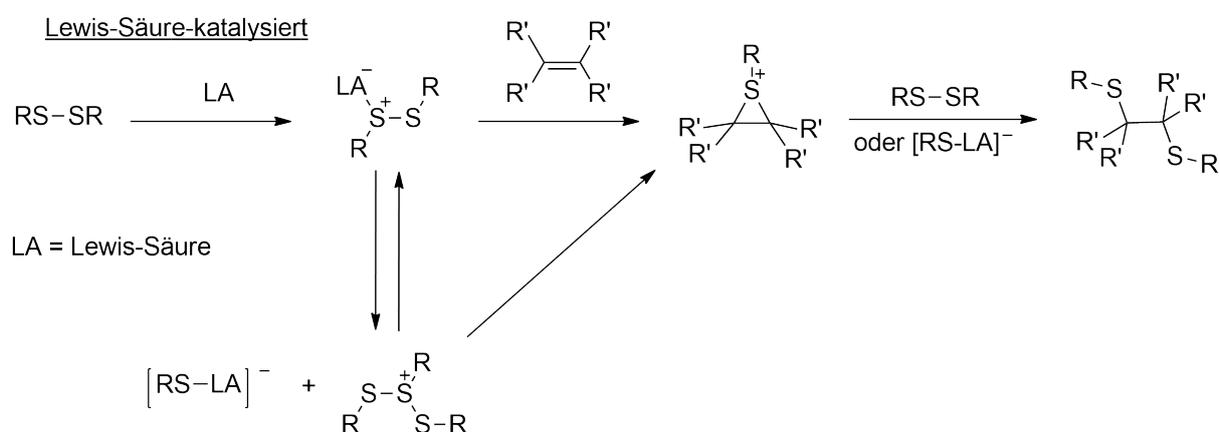


Abbildung 26. Molekülstruktur von **132** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methylgruppen nicht dargestellt. In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das nicht abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.698(4), B1–Te1 2.359(3), B2–Te1 2.366(3), B1–C1 1.576(4), B1–C2 1.598(4), B2–C3 1.571(4), B2–C4 1.604(4); C3– B2–C4 110.5(2), C3–B2–B1 121.9(3), C4–B2–B1 123.3(3), C1–B1–C2 110.6(2), C1–B1–B2 126.1(3), C2–B1–B2 117.8(3).

Die B–C- und B–B-Bindungslängen in **132** stimmen mit den für **131** gefundenen gut überein. Die Vierfachkoordination der Boratome bedingt eine Verlängerung der B–B-Bindungslänge in **132** (B1–B1 1.698(4) Å) gegenüber dem Diboren **85** (B–B 1.585(4) Å), wobei die Bindungslänge dennoch kürzer als eine typische B–B-Einfachbindung bleibt.^[64-65, 200-201] Die B–C-Abstände (B1–C_{Furanyl} 1.576(4) Å, B1–C_{IMe} 1.598(4) Å) sind trotz Quaternisierung der Boratome nur geringfügig gegenüber dem Diboren (B–C_{Furanyl} 1.560(4) Å, B–C_{IMe} 1.577(4) Å) verlängert.

2.5 Reaktionen mit chalkogenhaltigen Verbindungen

Alkene gehen eine Vielzahl an Reaktionen mit diversen chalkogenhaltigen Verbindungen ein. Mit Dichalkogeniden reagieren sie typischerweise in katalysierten Reaktionen unter Addition der E–E-Bindung (E = S, Se) an die C=C-Doppelbindung zum entsprechenden 1,2-Additionsprodukt.^[228-235] Da die Reaktionen zumeist selektiv und in sehr guten Ausbeuten verlaufen, wird in der Literatur ein radikalischer Mechanismus ausgeschlossen. Ein Reaktionsmechanismus, der die intermediäre Generierung eines Sulfoniumions beschreibt, findet hingegen großen Zuspruch (Schema 49).^[231-232]



Schema 49: Lewis-Säure-katalysierte Disulfidierung von Alkenen.^[231]

Da Diborene isoelektronisch zu Alkenen sind und wie in den Kapiteln II. 2.1-II. 2.3 beschrieben, teilweise ähnliche Reaktivitäten zeigen, wurde die Erforschung ihres Reaktionsverhaltens gegenüber Dichalkogeniden als Ziel gefasst.

2.5.1 Reaktionen mit Diphenyldisulfid

Die Umsetzung von Diboren **85** mit einem Überschuss an Diphenyldisulfid führte zu einem Farbumschlag der Diborenlösung, bedingt durch die Bildung der Verbindung **133** (Schema 50). Eine Reaktionskontrolle der Reaktionslösung mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie offenbarte eine einzige Resonanz bei $\delta = -13.5$. Verbunden mit der guten Ausbeute von 74% weist dies auf die hohe Selektivität der Reaktion hin. Verbindung **133** konnte demnach bereits durch Entfernen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung in analysenreiner Form erhalten werden.

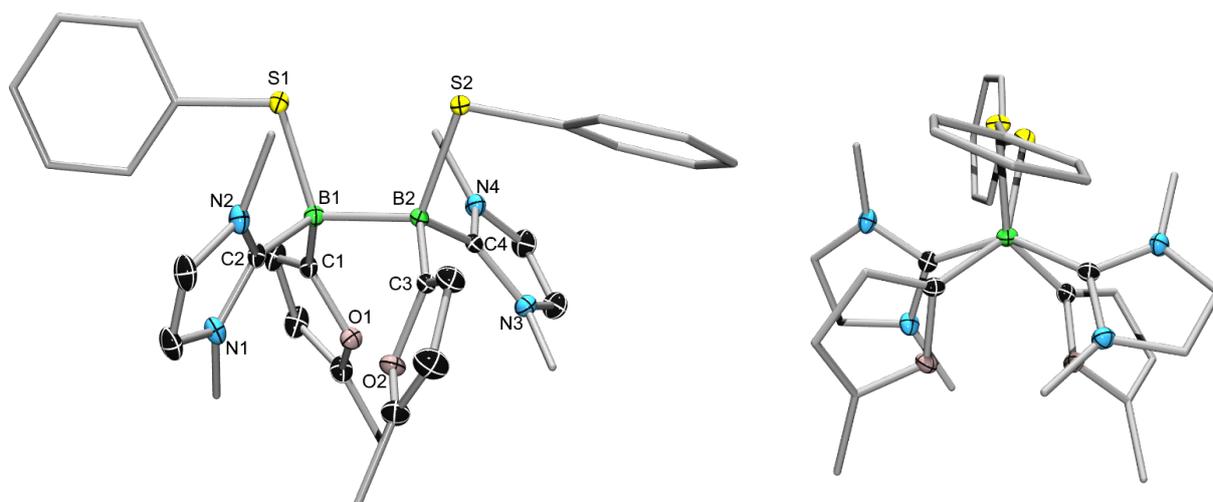
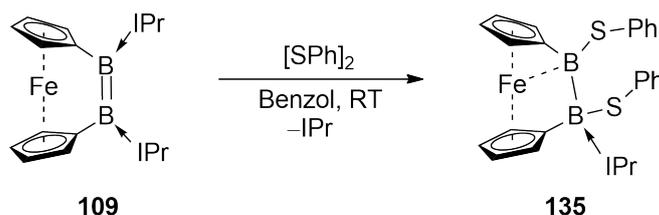


Abbildung 27. Molekülstruktur von **133** im Festkörper und Frontansicht (rechts). In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das nicht abgebildet ist. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylgruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.848(2), S1–B1 1.954(2), S2–B2 1.980(2), C1–B1 1.608(2), B1–C2 1.633(2), B2–C3 1.605(2), B2–C48 1.631(2); S1–B1–B2–S2 16.66.

Die äquivalente Reaktion des Diborens **60** mit Diphenyldisulfid verlief im Gegensatz dazu unselektiv und ergab ein Produktgemisch (Schema 50). Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden mehrere Resonanzen bei $\delta = -4.3, -10.2, -16.3, -21.1$ gefunden. Die Isolierung der einzelnen Komponenten, auch durch Veränderung der Versuchsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, Versuchszeit), gelang nicht.

Um die Reaktivität weiterer Diborene gegenüber Diphenyldisulfid zu untersuchen, wurde das Diboren-verbrückte [2]Diboraferrocenophan **109** herangezogen. Die Zugabe von Diphenyldisulfid zur Diborenlösung bewirkte einen Farbumschlag von violett nach gelb. Nach Aufarbeitung wurde Verbindung **135** als gelber Feststoff isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Besonders auffällig ist das ^{11}B -NMR-Spektrum, das zwei Resonanzen bei $\delta = 52.8, -13.8$ aufweist und damit die Gegenwart eines sp^2 - und eines sp^3 -hybridisierten Boratoms anzeigt (Schema 51).



Schema 51: Addition der S–S-Bindung des Diphenyldisulfids an die B=B-Doppelbindung des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** unter Abspaltung eines Äquivalents IPr.

Die Festkörperstruktur bestätigt die NMR-spektroskopischen Befunde und zeigt ein tetraedrisch koordiniertes und ein dreifach koordiniertes Boratom die miteinander über eine $B_{sp^2}-B_{sp^3}$ -Einfachbindung ($B1-B2$ 1.741(3) Å) verknüpft sind. Beide Boratome binden jeweils einen Cp-Ring und eine [SPh]-Einheit, wobei die B-C-Bindungslängen des dreifach koordinierten Boratoms ($C3-B2$ 1.549(3) Å) konsequenterweise gegenüber denen des tetraedrisch koordinierten Boratoms ($C1-B1$ 1.637(3) Å, $C2-B1$ 1.620(3) Å) verkürzt sind. Sie unterscheiden sich aber dahingehend, dass nur eines zusätzlich ein IPr bindet. Folgerichtig ist zur Bildung von **135** der Bruch einer B-C_{IPr}-Bindung erforderlich. Das abgespaltene IPr konnte in Form eines Imidazoliumsulfids auskristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse als solches identifiziert werden (Abbildung 28).

Das für **135** gefundene Strukturmotiv eines sp^2-sp^3 hybridisierten Diborans stellt ein Novum für Reaktionen von B=B-Doppelbindungen mit Dichalkogeniden dar. Es unterscheidet sich eindeutig vom Produkt **133** aus der Reaktion des Diborens **85** mit Diphenyldisulfid, das zwei tetraedrisch koordinierte Boratome besitzt. Ausschlaggebend für die Abspaltung eines Äquivalents an NHC könnte die elektronendonierende Wirkung des Eisen(II)-Zentrums sein. Der geringe $B_{sp^2}-Fe$ Abstand (~ 2.602 Å) verglichen zum $B_{sp^3}-Fe$ Abstand (~ 3.017 Å) lässt eine Wechselwirkung des sp^2 -hybridisierten Bors mit dem Eisenzentrum vermuten. Dies könnte die Stabilisierung des zweiten NHCs überflüssig werden lassen, was wiederum dessen Abspaltung begünstigen würde. Literaturbekannte Ferrocenylborane wie auch ein Ferrocenylborol weisen vergleichbare $B_{sp^2}-Fe$ Abstände auf. In diesen Verbindungen wird, gestützt von quantenchemischen Rechnungen, dem Eisenzentrum eine elektronendonierende Wirkung auf das sp^2 -hybridisierte Boratom zugesprochen.^[236-237]

Des Weiteren ist die Ringspannung in **135** gegenüber der Ausgangsverbindung **109** reduziert, was sich im Kippwinkel $\alpha = \sim 11.88^\circ$ und dem Deformationswinkel $\delta = \sim 171.76^\circ$ zeigt.

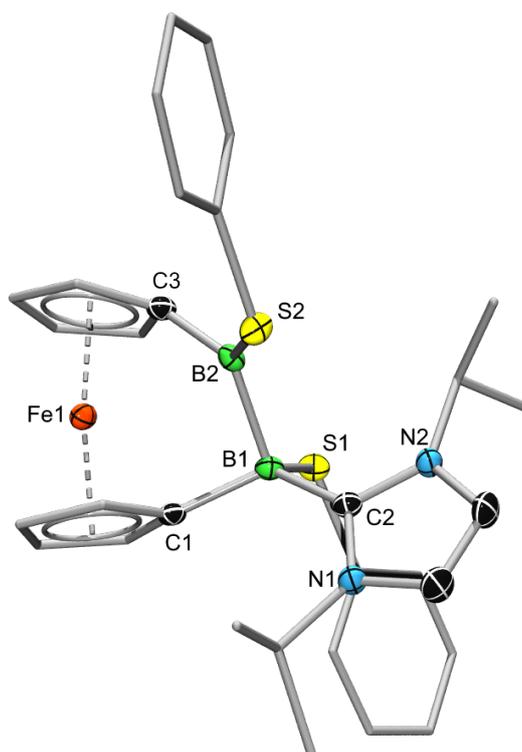
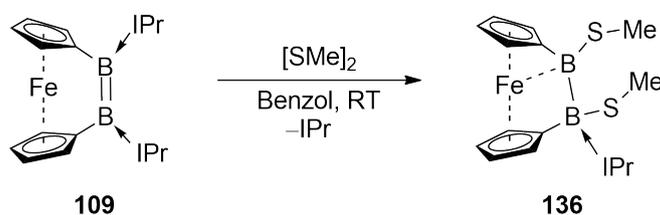


Abbildung 28. Molekülstruktur von **135** im Festkörper. In der Elementarzelle befindet sich ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das nicht abgebildet ist. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Phenyl-, *iso*Propyl- und Cp-Ringe (ausgenommen der *ipso*-Kohlenstoffe) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.741(3), C3–B2 1.549(3), S2–B2 1.830(2), S1–B1 1.940(2), C1–B1 1.637(3), C2–B1 1.620(3), Fe1–B1 3.017, Fe1–B2 2.602.

Um sterische Gründe für die Abspaltung eines NHC auszuschließen wurde Diphenyldisulfid durch das kleinere Dimethyldisulfid ausgetauscht und in einer äquivalenten Umsetzung mit dem Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophan **109** zur Reaktion gebracht (Schema 52). Dabei konnten ähnliche Befunde, Farbumschlag der Reaktionslösung nach gelb und Auftreten zweier Signale ($\delta = 41.5, -11.9$) im ^{11}B -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffes, festgestellt werden.



Schema 52: Addition der S–S-Bindung des Dimethyldisulfids an die B=B-Doppelbindung des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** unter Abspaltung eines Äquivalents IPr.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum spricht somit für die Bildung eines $\text{sp}^2\text{--sp}^3$ hybridisierten Diborans und steht im Einklang zu der Festkörperstruktur von **136**, die durch

Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt wurde (Abbildung 29). Die mangelnde Qualität der erhaltenen Daten ermöglicht zwar den Strukturbeweis, genügt aber nicht zur Diskussion relevanter Bindungslängen und -winkel. Es wird jedoch zweifelsfrei ersichtlich, dass an jedem Boratom eine [SMe]-Einheit gebunden, aber nur ein Boratom durch eine IPr-Einheit quaternisiert wird. Der Platzanspruch des Disulfids erweist sich demnach nicht als ausschlaggebend für die Abspaltung eines NHCs.

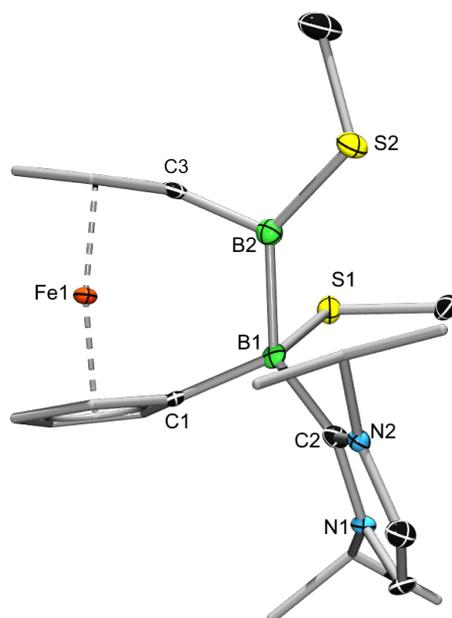


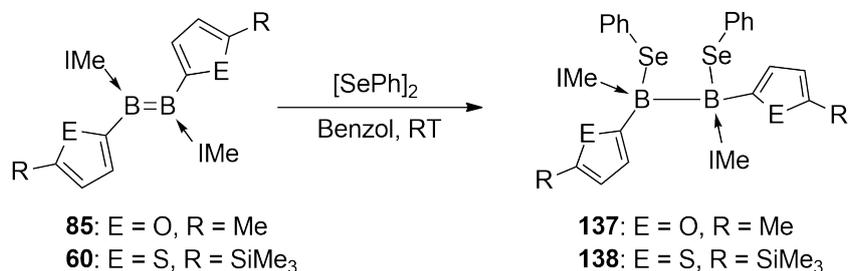
Abbildung 29. Molekülstruktur von **136** im Festkörper als Konnektivitätsbeweis. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der Phenyl- und Cp-Ringe, ausgenommen der *ipso*-Kohlenstoffe, nicht dargestellt.

Um den Mechanismus, der zur Bildung von **135** und **136** führt, sowie die vorherrschende Bindungssituation zu klären, werden aktuell in der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* quantenchemische Rechnungen angefertigt.

2.5.2 Reaktionen mit Diphenyldiselenid

Die Umsetzung von Diboren **85** mit einem Überschuss Diphenyldiselenid führt zu einer orangefarbenen Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt **137** als analytisch reiner, orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 59% isoliert. Der Nachweis von **137** gelang mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird **137** mit einer, gegenüber dem Diboren um in etwa 32 ppm zu höheren Feld verschobenen, Resonanz bei $\delta = -13.1$ und im ^{77}Se -NMR-Spektrum mit einer

Resonanz bei $\delta = 164.5$ identifiziert. Sowohl das ^1H -NMR-Spektrum als auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sprechen für die selektive Bildung des 1,2-Additionsprodukts **137** (Schema 53).



Schema 53: Addition der Se–Se-Bindung des Diphenyldiselenids an die B=B-Doppelbindung der Diborene **85** und **60**.

Der strukturelle Beweis für die Bildung von **137** konnte anhand röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen an geeigneten Einkristallen erbracht werden. In Abbildung 30 ist die Festkörperstruktur dargestellt, die zweifelsfrei die erfolgte 1,2-Addition zweier [SePh]-Fragmente an die B=B-Doppelbindung des Diborens und die damit verbundene Quaternisierung der Boratome demonstriert. Durch die Spaltung der Chalkogen–Chalkogen-Bindung und der Addition beider [SePh]-Fragmente an die B=B-Doppelbindung bildet sich **137**. Die *syn*-ständigen-[SePh]-Fragmente in **137** sind um etwa 17.1° zueinander verdreht und weisen damit klare Parallelen zum in Kapitel 2.4.1 beschriebenen 1,2-Additionsprodukt **133** auf, das aus der äquivalenten Reaktion des Diborens **85** mit Diphenyldisulfid gebildet wurde. Analog dazu lässt auch Verbindung **137** auf einen Reaktionsmechanismus *via* Bildung eines Seleniumions als Intermediat oder auf eine konzertierte *syn*-Addition der Se–Se-Bindung folgern. Die B–B-Bindungslänge (B1–B2 1.826(2) Å), sowie die B–C-Bindungslängen (B1–C2 1.626(2) Å, B1–C1 1.604(2) Å) sind vergleichbar mit denen in **133**.

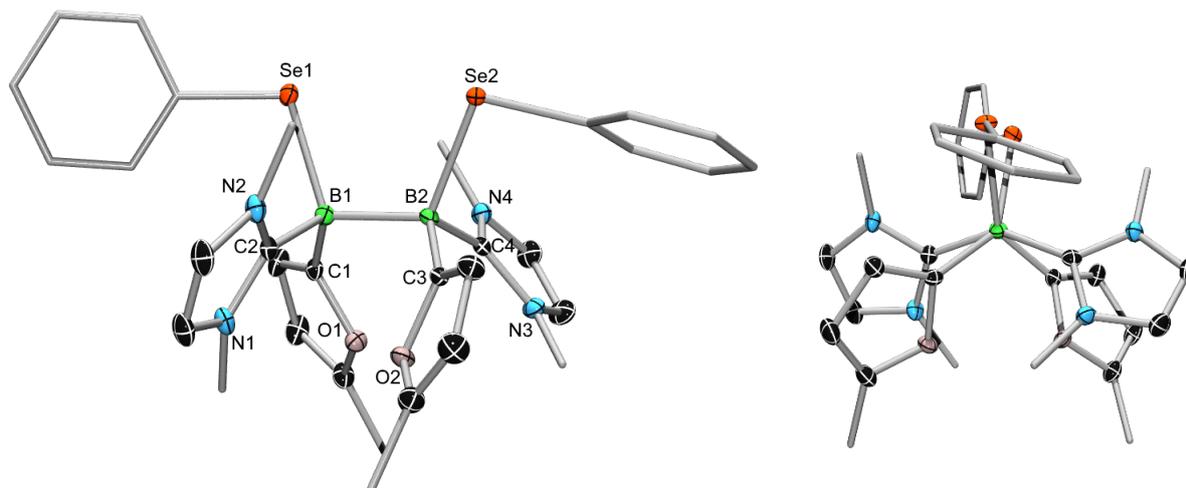


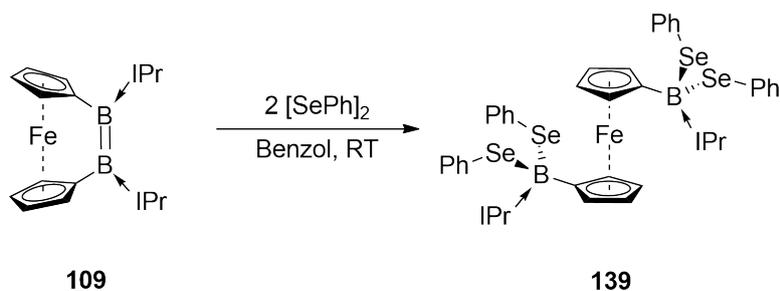
Abbildung 30. Molekülstruktur von **137** im Festkörper und Frontansicht (rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Methylgruppen, sowie die Ellipsoide der Phenylgruppen nicht dargestellt. Zudem ist ein Lösungsmittelmolekül (Benzol), das sich in der Elementarzelle befindet, nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.826(2), B1–Se1 2.123(2), B2–Se2 2.105(2), B1–C2 1.626(2), B1–C1 1.604(2), B2–C4 1.627(2), B2–C3 1.605(2); Se1–B1–B2–Se2 17.1.

Während die Reaktion von Diboren **85** mit Diphenyldiselenid in einem hohen Maß an Selektivität abläuft, führt die Reaktion des Diborens **60** mit Diphenyldiselenid zur Bildung eines Produktgemisches (Schema 53). Dennoch weist das Hauptsignal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = -8.4$, das um in etwa 33 ppm zu höheren Feld verschoben ist, auf die erfolgreiche Bildung des gewünschten 1,2-Additionsprodukts **138** hin. Weitere schwache ^{11}B -NMR-Resonanzen finden sich bei $\delta = 0.9, -17.7, -28.0$ (t, $J = 88$ Hz).

Alle Versuche, **138** in analysenreiner Form zu erhalten, misslangen bisher. Die Veränderung der Versuchsparameter, wie Stöchiometrie, Temperatur und Lösungsmittel lieferte keine Fortschritte. In allen Fällen wurde ein Produktgemisch erhalten, dessen Komponenten nicht voneinander getrennt werden konnten.

Um die Reaktivität gegenüber Diphenyldiselenid auf weitere Diborenvertreter auszudehnen, wurde das Diboren-verbrückte [2]Diboraferrocenophan **109** herangezogen. Die Reaktion mit einem Überschuss an Diphenyldiselenid führte zur selektiven Bildung eines einzigen Produkts, das im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit einem Signal bei $\delta = -8.1$ nachgewiesen werden konnte (Schema 54). Nach Aufarbeitung konnte das Produkt **139** in analysenreiner Form erhalten und mittels eingehender NMR-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert werden. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz bei $\delta = 199.6$ detektiert. Das gefundene ^{11}B -NMR-Signal ($\delta = -8.1$) ist verglichen mit Verbindung **137**

($\delta = -13.1$), die durch Reaktion des Diborens **85** mit Diphenyldiselenid dargestellt wurde, zu leicht niedrigerem Feld verschoben. Konträr zu Verbindung **137**, die zwei [SePh]-Fragmente beinhaltet, deutet die Integration der aromatischen Protonen der Phenylringe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Existenz von vier [SePh]-Fragmenten an. Die NMR-spektroskopischen Befunde lassen demnach auf eine andere Konstitution des erhaltenen Produktes **139** schließen als in Verbindung **137**.



Schema 54: Addition der Se–Se-Bindungen von zwei Molekülen Diphenyldiselenid an die B=B-Doppelbindung des [2]Diboraferrocenophans **109** unter vollständigem B–B-Bindungsbruch.

Eine konstitutionelle Aufklärung des Produktes konnte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen vorgenommen werden (Abbildung 31). Die Festkörperstruktur offenbart die vollständige Spaltung der B=B-Doppelbindung unter Addition von vier [SePh]-Fragmenten, je zwei an jedem Boratom und steht demnach in Übereinstimmung mit den NMR-Daten. Die B=B-Bindungsspaltung ist bisher einzigartig für Umsetzungen von Diborenen mit Dichalkogeniden und könnte durch die hohe Ringspannung im [2]Diboraferrocenophan ausgelöst werden.

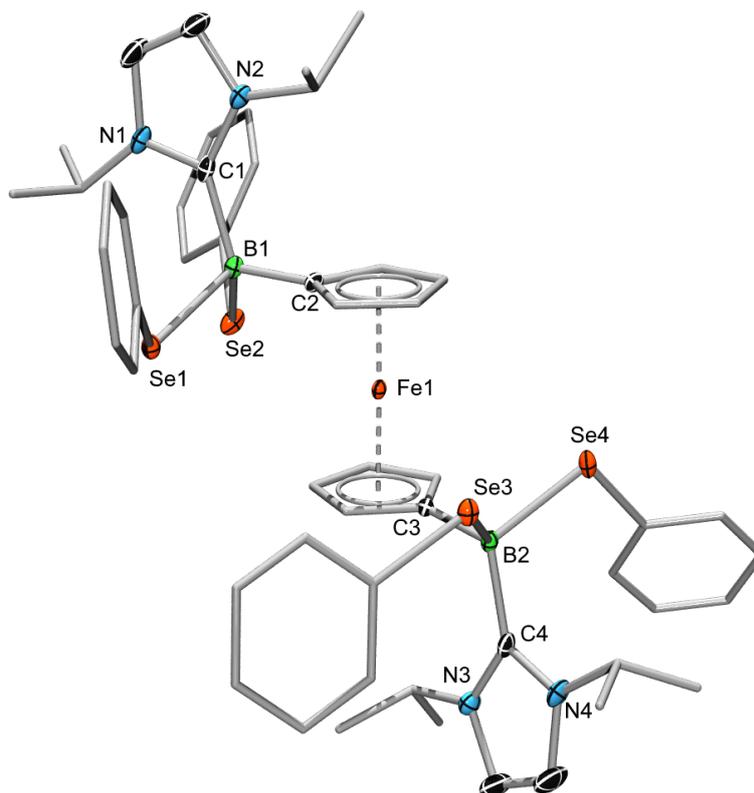


Abbildung 31. Molekülstruktur von **139** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, die zwei Lösungsmittelmoleküle (Benzol), die Ellipsoide der *iso*Propyl- und Phenylsubstituenten, sowie die Ellipsoide der Kohlenstoffatome der Cp-Ringe mit Ausnahme der *ipso*-Kohlenstoffe nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Se1–B1 2.130(3), B1–Se2 2.099(2), B1–C1 1.710(3), C2–B1 1.511(3), B2–C3 1.507(3), B2–C4 1.697(3), B2–Se3 2.133(3), B2–Se4 2.135(3).

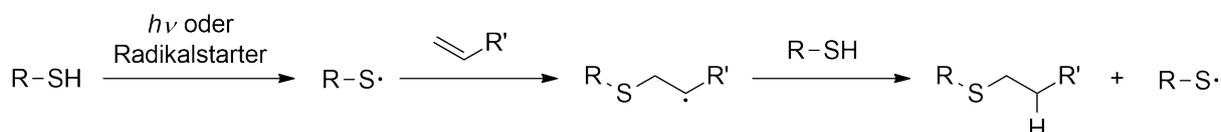
2.5.3 Reaktionen mit Diphenylditellurid

Um die Reaktivität der Diborene gegenüber weiteren Diphenyldichalkogeniden zu untersuchen, wurde neben den schwefelhaltigen und selenhaltigen Derivaten das verwandte Diphenylditellurid für Reaktivitätsstudien verwendet.

Die Umsetzung des Diborens **85** mit Diphenylditellurid führte zur Bildung einer orangefarbenen Suspension. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wurde die Lösung *via* ^{11}B -NMR-Spektroskopie untersucht (Schema 55). Das detektierte Signal bei $\delta = -15.3$ befindet sich im Bereich der vergleichbaren 1,2-Additionsprodukte (**133**, **137**) des Diborens **85** mit Diphenyldisulfid bzw. Diphenyldiselenid und kann somit als Indiz zur erfolgreichen Addition der Te–Te-Bindung an die B=B-Doppelbindung angesehen werden. Alle Versuche zur Isolierung der gewünschten Verbindung **140** in analytisch reiner Form scheiterten jedoch. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde stets ein öliges

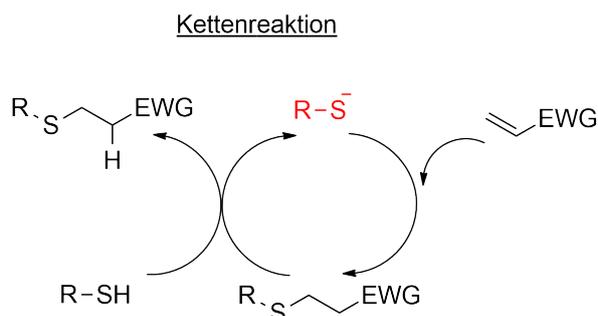
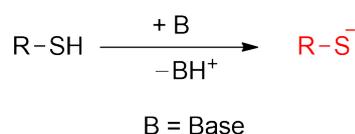
Carbanions führt. Dieses deprotoniert wiederum ein Thiol, so dass neben einem 1,2-Additionsprodukt ein Thiolat gebildet wird, das die Kettenreaktion fortsetzt (Schema 56).

1) Radikalischer Mechanismus

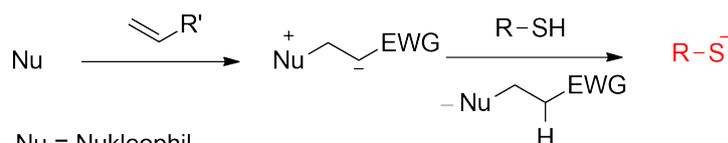


2) Thiol-Michael-Additionsmechanismus

a) Basen-katalysiert:



b) Nukleophil-katalysiert:

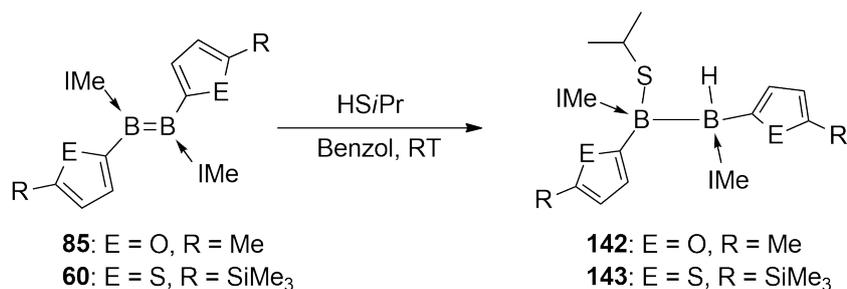


Nu = Nukleophil

EWG = elektronenziehende Gruppe

Schema 56: Typische Additionsmechanismen von Thiolen an Alkenen: 1) radikalischer Mechanismus. 2) Basen- (a) bzw. Nukleophil-katalysierter (b) Thiol-Michael-Additionsmechanismus.^[240, 246]

Um die Übertragbarkeit der Thiol-Addition an die C=C-Doppelbindung der Alkene auf die isoelektronische B=B-Doppelbindung der Diborene zu prüfen, wurden entsprechende Umsetzungen mit heteroaromatisch substituierten Diborenen durchgeführt. Zugabe von *iso*Propylthiol (HSiPr) zu einer Lösung von Diboren **85** hatte den sofortigen Farbwechsel von tiefrot nach orange zu Folge. Nach Aufarbeitung konnte das Reaktionsprodukt **142** in Form eines analytisch reinen orangefarbenen Feststoffes mit einer Ausbeute von 54% isoliert werden (Schema 57). Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und weist auf die Bildung eines 1,2-Additionsprodukts hin. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurden zwei Resonanzen erfasst, eine bei $\delta = -13.9$, die dem Sulfid-bindenden Boratom zugewiesen und ein Dublett-Signal bei $\delta = -23.4$ ($^1J_{\text{B-H}} = 74.3$ Hz), das einem tetraedrisch koordinierten Boratom mit B-H-Bindung zugeordnet werden kann. Im ¹¹B-entkoppelten ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum konnte das Bor-gebundene Hydrid mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.20$ identifiziert werden.



Schema 57: Addition der S–H-Bindung von *iso*Propylthiol an die B=B-Doppelbindung der Diborene **85** und **60**.

Durch Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **142** konnten Einkristalle gewonnen und durch Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die erhaltene Festkörperstruktur, dargestellt in Abbildung 32, belegt die Bildung von **142**.

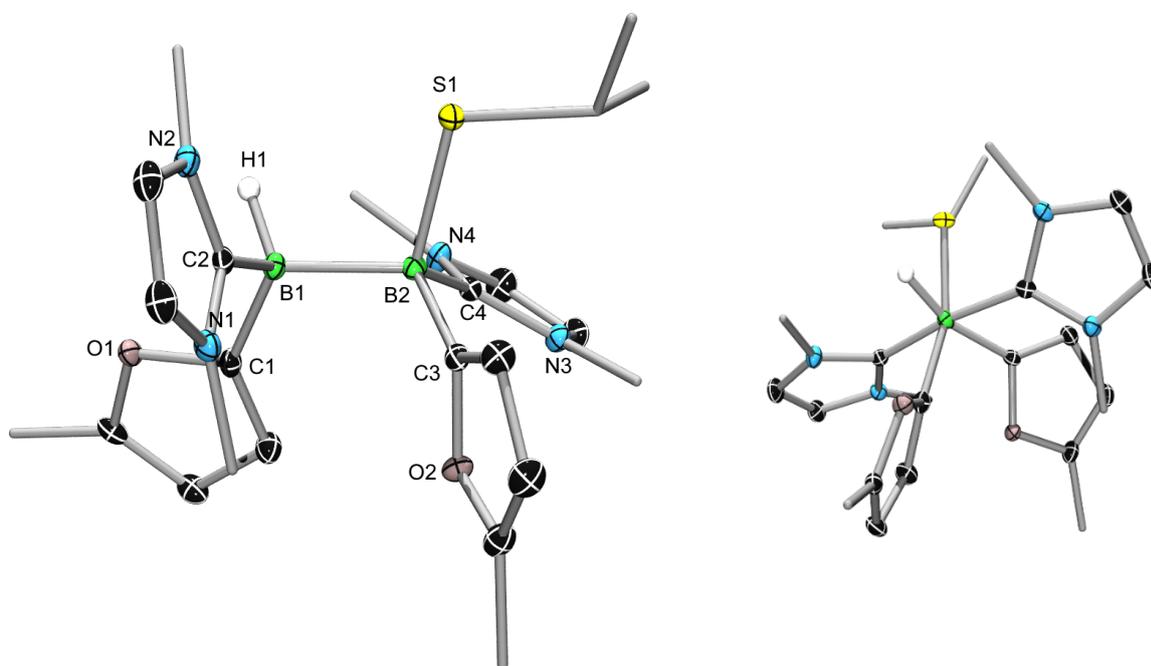


Abbildung 32. Molekülstruktur von **142** im Festkörper und Frontansicht (rechts). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In der Elementarzelle liegen zwei voneinander unabhängige Moleküle von **142** vor, die sich nur marginal unterscheiden, weshalb nur eines abgebildet ist. Zudem enthält die Elementarzelle zwei Lösungsmittelmoleküle (Benzol), die nicht gezeigt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der *iso*Propyl-, sowie der Methylsubstituenten, nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.811(2), B1–C1 1.609(2), B1–C2 1.617(2), B1–H1 1.127(2), B2–S1 1.948(2), B2–C3 1.600(2), B2–C4 1.638(2); C4–B2–B1–C1 45.2(1) C2–B1–B2–C3 47.4(1).

Der B–B-Abstand (1.811(2) Å) ist, wie bei den bisher beschriebenen 1,2-Additionsprodukten (**133**, **137**), gegenüber Diborenen aufgeweitet und entspricht einer B–B-Einfachbindung. Die durch Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom hervorgerufene, erwartete Verlängerung der B–C_{Furanyl}- und B–C_{IMe}-Abstände konnte nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Konformation des Reaktionsprodukts näher, so fällt auf, dass die Substituenten nahezu gestaffelt angeordnet sind. Die Furanylgruppen sind um etwa 45-47° zu den jeweiligen gegenüberliegenden IMe-Einheiten verdreht. Ein möglicher Grund dafür, dass der ideale Torsionswinkel einer gestaffelten Anordnung von 60° nicht erreicht wird, könnten Packungseffekte im Festkörper sein.

Um weitere Diborene auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber *iso*Propylthiol zu untersuchen, wurde das Thienyl-substituierte Diboren **60** mit *iso*Propylthiol zur Reaktion gebracht (Schema 57). Nach Aufarbeitung konnte ein ockerfarbener Feststoff isoliert und ¹¹B-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die ermittelten chemischen Verschiebungen bei $\delta = -11.4, -22.8$ (d, $^1J_{B-H} = 77.7$ Hz) befinden sich in Einklang mit den Befunden des Reaktionsprodukts des Furanyl-substituierten Diborens und bestätigen somit die erfolgreiche Darstellung des 1,2-Additionsproduktes **143**. Das ¹H-NMR-Spektrum ist konträr dazu unübersichtlich und deutet auf die Bildung von Nebenprodukten hin. Weitere Schritte der Aufarbeitung (Umkristallisation in THF bzw. Toluol) führten nicht zur Erhöhung des Reinheitsgrades, wodurch keine weitere Charakterisierung von **143** möglich war.

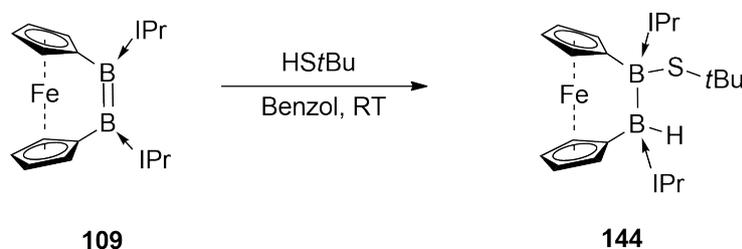
Damit Aufschlüsse über den Mechanismus zur Bildung von **142** erhalten werden können, ist die Durchführung quantenchemischer Studien im Arbeitskreis *Braunschweig* aktueller Bestandteil. Drei mögliche Mechanismen zur Bildung von **142** kommen prinzipiell in Frage. Zum einen, eine konzertierte *syn*-Addition der S–H-Bindung an die B=B-Doppelbindung die zum gezeigten *syn*-Additionsprodukt führen würde. Da wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Rotation um die B–B-Achse sterisch gehindert ist, erscheint die Entstehung des Produktes durch Rotation eines möglichen *anti*-Additionsprodukts unwahrscheinlich. Die Tatsache, dass keine Anzeichen eines *anti*-Additionsprodukts erhalten wurden, spricht somit für eine konzertierte *syn*-Addition der S–H-Bindung.

Der zweite Mechanismus geht von einer Protonierung der elektronenreichen B=B-Doppelbindung unter Bildung eines Protonen-verbrückenden Diboran-Kations aus, gefolgt von einem nucleophilen Angriff des Thiol-Anions, der schließlich zur Bildung des 1,2-Additionsproduktes führt. Allerdings könnte die Bildung des intermediären Diboran-Kations leicht die Entstehung des diastereomeren *anti*-Additionsprodukts begünstigen. Die Präsenz von Diastereomeren konnte jedoch ausgeschlossen werden, da im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signalsatz gefunden wurde. Ein weiterer Mechanismus fußt auf der radikalischen Addition der S–H-Bindung, die für Alkene gut dokumentiert ist.^[248-251]

Allerdings gelingt zwar die regioselektive Hydrothiolierung von Alkenen durch Umsetzung mit Thiolen in Folge eines radikalischen Mechanismus, aber die enantioselektive Addition, die ausschließlich zum *syn*-Produkt führt, nicht. Demnach darf die radikalische Addition als plausibler Mechanismus zur Addition von Thiolen an Diborene ausgeschlossen werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Addition des HSiPr an die B=B-Doppelbindung des Diborens **85** mit denen von *Thomas Steffenhagen*, der das gespannte [2]Diboraferrocenophan **109** mit Diborenbrücke mit HSiPr erfolgreich zum 1,2-Additionsprodukt **110** umgesetzt hat, ist ein Unterschied auszumachen.^[193] Die Reaktion der gespannten Verbindung **109** ergibt ausschließlich das *anti*-Additionsprodukt. Es wurden keine Anzeichen weiterer, möglicher diastereomerer Produkte, die bei Reaktionen von Thiolen an cyclischen Alkenen auftreten, gefunden.^[254-257] Ein radikalischer Mechanismus erscheint deshalb unwahrscheinlich. Möglicherweise findet zunächst die Protonierung der B=B-Doppelbindung unter Ausbildung eines intermediären B₂H⁺-Rings statt, gefolgt von einem Rückseitenangriff des Thiolats. Alle Versuche, die potentielle Zwischenstufe zu isolieren, misslangen bislang.

Um die Reaktivität von **109** gegenüber einem sterisch anspruchsvolleren Thiolderivat zu überprüfen und damit gegebenenfalls die Isolierung einer möglichen Zwischenstufe zu erzielen, wurde erstgenanntes mit HStBu umgesetzt. Hierbei konnte im Einklang zu den Ergebnissen von *Thomas Steffenhagen* ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach gelborange beobachtet werden. Ebenso wurden zwei Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei $\delta = -9.0, -19.7$ (d, $^1J_{B-H} = 76$ Hz) gefunden, die als Indizien der erfolgreichen Bildung des 1,2-Additionsprodukts angesehen werden können. Die Isolierung des gewünschten Produktes in analysenreiner Form gelang jedoch bislang nicht.



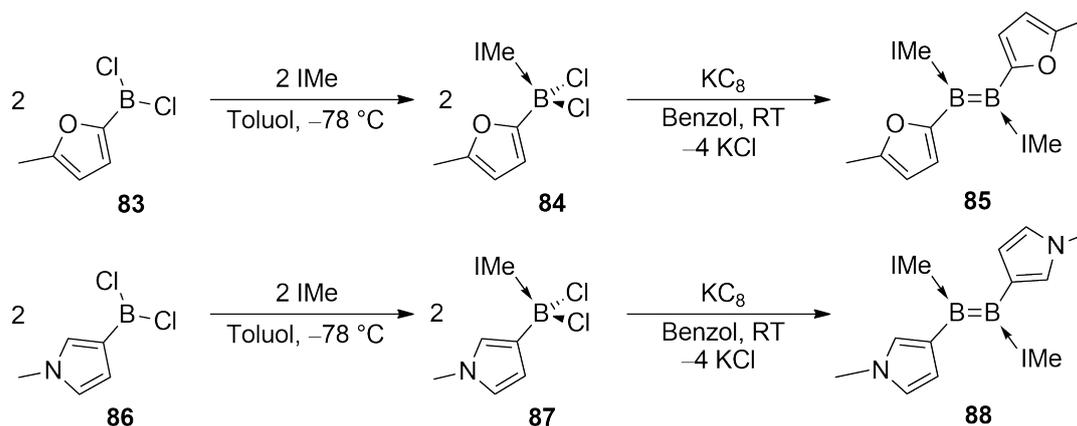
Schema 58: Addition der S–H-Bindung des Butylthiols an die B=B-Doppelbindung von **109**.

Um die zugrundeliegenden Mechanismen aufzuklären, die zur Bildung der 1,2-Additionsprodukte (**110**, **142-144**) führen, werden derzeit in der Gruppe um Braunschweig quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Darüber hinaus wird die Reaktivität gegenüber Thiolen mit erhöhtem Platzanspruch untersucht.

III Zusammenfassung

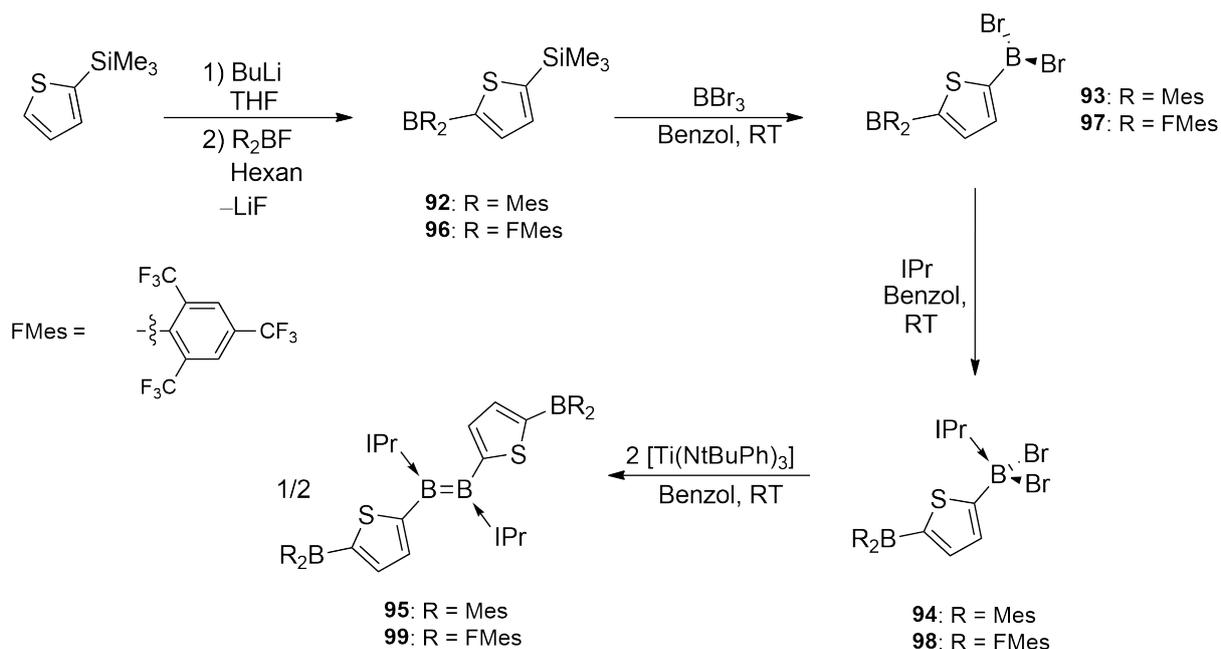
In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus auf die Synthese neuer Diborene mit unterschiedlichem Substitutionsmuster gerichtet. Ein Ziel bestand darin, die Gruppe der heteroaromatisch substituierten Diborene, die sich bisher aus den literaturbekannten Thienyl-substituierten Diborenen **59** und **60** zusammensetzt, um weitere Vertreter zu bereichern. In diesem Kontext konnte das Furanyl-substituierte Diboren **85** synthetisiert und charakterisiert werden (Schema 59). Die Festkörperstruktur von **85** zeigt eine koplanare Anordnung zwischen der B=B-Doppelbindung und den Furanylsubstituenten, was als Hinweis auf eine Konjugation zwischen der B=B-Doppelbindung und den Heteroaromaten gewertet werden kann und damit Parallelen zu den Thienyl-substituierten Diborenen **59** und **60** erkennen lässt. Analog dazu weist **85** drei Banden im UV-Vis-Absorptionsspektrum auf, die anhand von quantenchemischen Rechnungen den entsprechenden elektronischen Anregungen zugeordnet werden können. Demzufolge sind die HOMOs ausschließlich an der B=B-Doppelbindung und die LUMOs an den Furanylringen, sowie den NHCs lokalisiert. Cyclovoltammetrische Messungen legen zudem den Elektronenreichtum des Furanyl-substituierten Diborens **85** offen und sprechen für dessen Eignung als starkes, neutrales nichtmetallisches Oxidationsmittel. Darüber hinaus zeigen sie eine teilweise reversible Oxidation zu dem entsprechenden Monoradikalkation auf.

Zur Realisierung weiterer heteroaromatisch substituierter Diborene wurden Versuche unternommen die Pyrrolylgruppe als Substituent zu etablieren, die noch elektronenreicher verglichen zu Furanyl- und Thienylgruppen ist. Die erfolgreiche Darstellung des NHC-stabilisierten Diborens **88** konnte mittels NMR-Spektroskopie verifiziert werden, jedoch gelang die weitere Charakterisierung aufgrund der extremen Empfindlichkeit von **88** nicht (Schema 59). Der Einsatz von vergleichsweise großen NHCs wie IMes zur kinetischen Stabilisierung der B=B-Doppelbindung eines Pyrrolyl-substituierten Diborens war nicht erfolgreich.



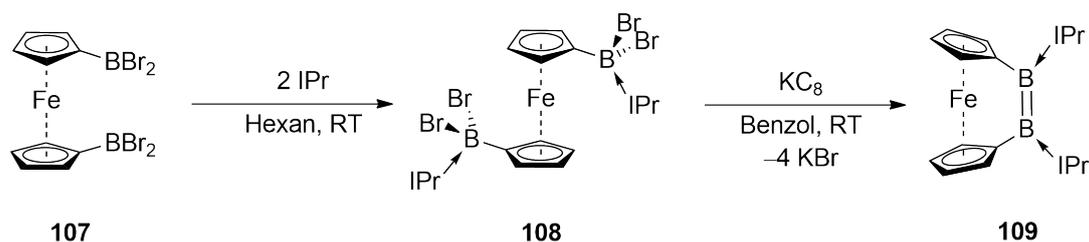
Schema 59: Synthese der NHC-stabilisierten heteroaromatisch substituierten Diborene (**85**, **88**) durch Reduktion der korrespondierenden NHC-Boran-Addukte (**84**, **87**).

In unmittelbarer Fortführung der aussichtsreichen Arbeiten von *Philipp Bissinger* wurde an geeigneten Syntheserouten zu den NHC-stabilisierten Diborenen **95** und **99** mit derivatisierten Thiophensubstituenten gearbeitet. Ausgehend von den BMe₂- und B(FMe)₂-funktionalisierten Thiophensubstituenten konnten über mehrere Reaktionssequenzen die korrespondierenden NHC-Boran-Addukte synthetisiert und charakterisiert werden. Die Reduktion dieser NHC-Boran-Addukte erzeugt intensiv gefärbte Lösungen, deren ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen Hinweise auf die Generierung der Diborene **95** und **99** lieferten (Schema 60). Darüber hinaus wird die erfolgreiche Darstellung des Diborens **95** durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen gestützt.



Schema 60: Synthese der Diborene **95** und **99** mit derivatisierten Thiophensubstituenten.

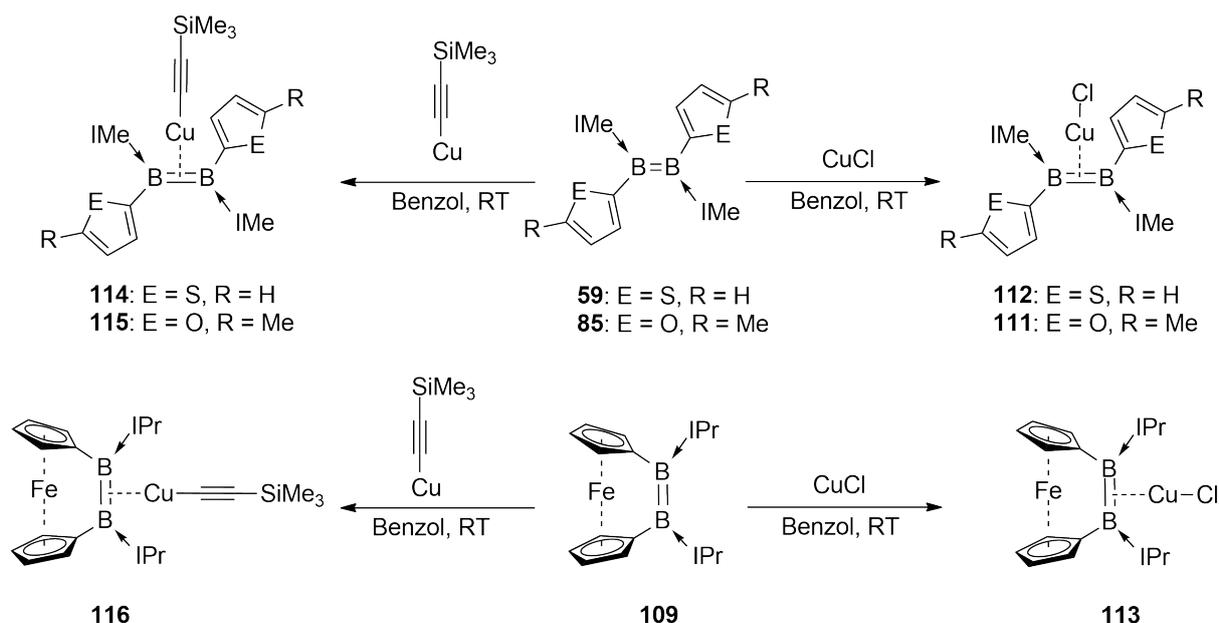
Dabei konnten geeignete Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung erhalten werden und das Strukturmotiv im Festkörper bestätigt werden (Schema 62).



Schema 62: Synthese des ersten Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** nach *Thomas Steffenhagen*.

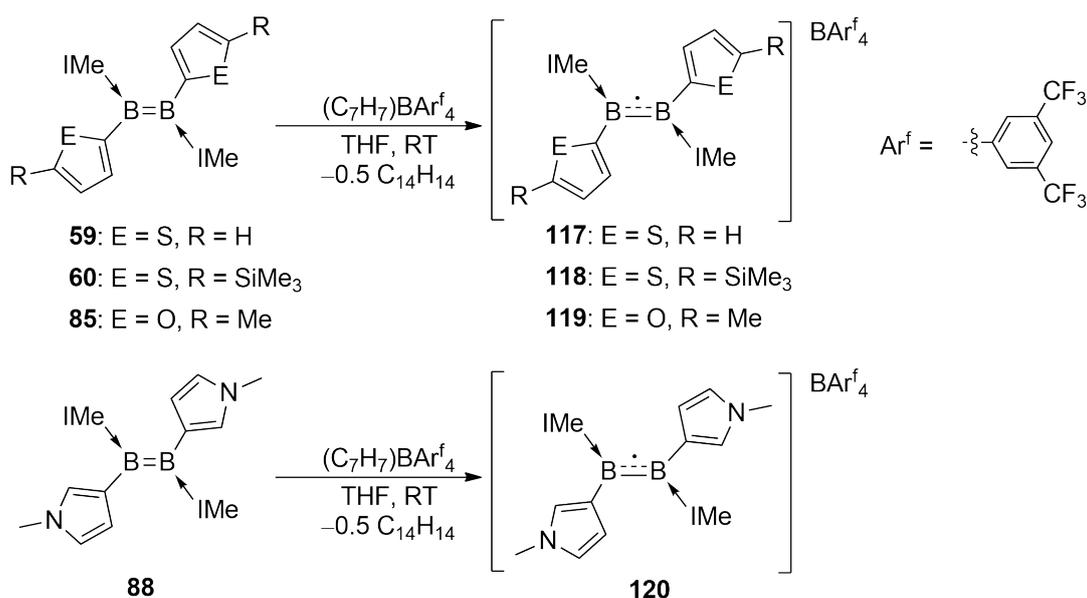
Zentraler Gegenstand dieser Arbeit war neben der Synthese und Charakterisierung von neuen Diborenen die Untersuchung der Chemie der reaktiven B=B-Doppelbindung. Dazu wurden unter anderem Reaktivitätsstudien mit Münzmetallkomplexen durchgeführt, um die Koordinationschemie der heteroaromatisch substituierten Diborene **59** und **85**, sowie des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** zu erforschen. Die Umsetzungen von **59**, **85** und **109** mit CuCl führten zu den entsprechenden Münzmetall- π -Diboren-Komplexen **111-113** (Schema 63). Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zeigen die T-förmige Geometrie der Komplexe, die aus der side-on Koordination des jeweiligen Diborens an das Metallzentrum resultiert. Das erhaltene Strukturmotiv entspricht damit dem der literaturbekannten Münzmetall- π -Diboren-Komplexe **71** und **72**. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit konnten allerdings weder die Ausbeute bestimmt noch eine detaillierte NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden. Das photophysikalische Potential dieser Verbindungsklasse wird dennoch in qualitativen Tests durch Bestrahlung mit UV-Licht erkennbar.

Die Koordination von Kupferalkinen an die B=B-Doppelbindung der Verbindungen **59**, **85** und **109** verläuft demgegenüber selektiv (Schema 63). Die ebenfalls T-förmigen Komplexe (**114-116**) erweisen sich als deutlich stabiler als die CuCl-Analoga und konnten demzufolge in analysenreiner Form isoliert werden. Allerdings zeigen diese in qualitativen Tests kein Lumineszenzverhalten. Eine genauere Analyse dieser Befunde erfolgte bislang nicht, ist aber aktueller Bestandteil der Forschung der Arbeitsgruppe um *Braunschweig*.



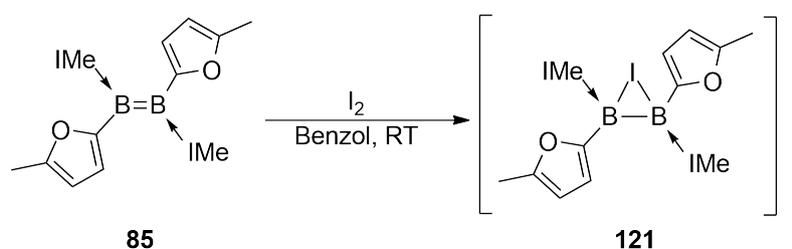
Schema 63: Synthese der Diborene- π -Kupfer-Komplexe **111-116**.

Da die heteroaromatisch substituierten Diborene wegen ihres energetisch hoch liegenden HOMO bereitwillig zur Abgabe von Elektronen tendieren, wie in cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt werden konnte, wurde deren potentielle Verwendung als Reduktionsmittel untersucht. Die Diborene **59**, **60**, **85** und **88** wurden dazu mit dem milden Oxidationsmittel $(C_7H_7)BAR^f_4$ oxidiert und die Monoradikalkationen **117-120** mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen (Schema 64). Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Radikale (**117-120**) konnte keine weitere Charakterisierung erfolgen.



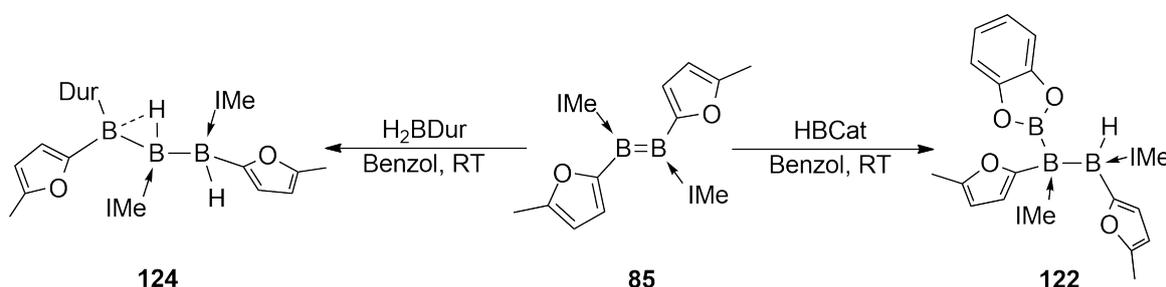
Schema 64: Oxidation der heteroaromatisch substituierten Diborene **59**, **60**, **85** und **88** zu den korrespondierenden Monoradikalkationen **117-120**.

Durch Oxidation des Diborens **85** mit Iod konnte Verbindung **121** erhalten werden (Schema 65). Die Festkörperstruktur zeigt einen dreigliedrigen Heterocyclus, bestehend aus einem positiv polarisierten Iodat, das eine B₂-Einheit verbrückt und damit die gleichwertige Beschreibung als Iodoniumion in Analogie zu den gleichnamigen Intermediaten, die bei der Addition von Halogenen an Alkene entstehen, rechtfertigt.



Schema 65: Oxidation des Furanyl-substituierten Diborens **85** mit elementarem Iod.

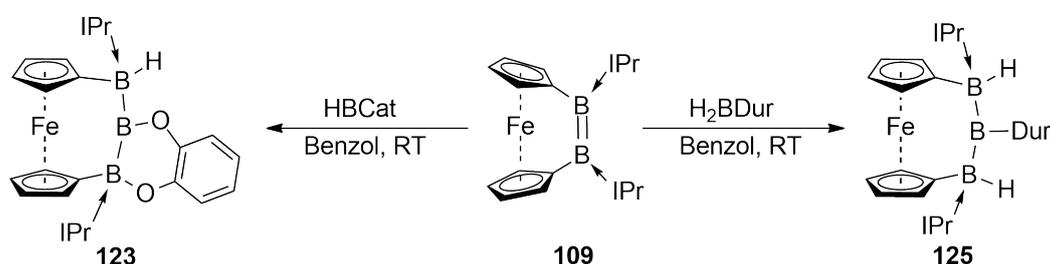
Die Hydroborierungsreaktion ist eine bekannte Additionsreaktion von H–B-Bindungen an C=C-Doppelbindungen und konnte in dieser Arbeit erfolgreich auf die alkenanalogen Diborene übertragen werden. Die Reaktion des heteroaromatisch substituierten Diborens **85** mit Catecholboran ergibt das Triboran **122**, das strukturell den klassischen Hydroborierungsprodukten von Alkenen gleicht. In Analogie dazu wird von einer *syn*-Addition der H–B-Bindung an die B=B-Doppelbindung des Diborens ausgegangen. Wird hingegen das Hydroborierungsreagenz Durylboran eingesetzt, so findet eine *nicht-klassische* Addition der H–B-Fragmente an die B=B-Doppelbindung statt. Der genaue Mechanismus, der zur Bildung des Triborans **124** führt, ist bisher nicht aufgeklärt (Schema 66).



Schema 66: Hydroborierung des Furanyl-substituierten Diborens **85** mit Durylboran (links) und Catecholboran (rechts).

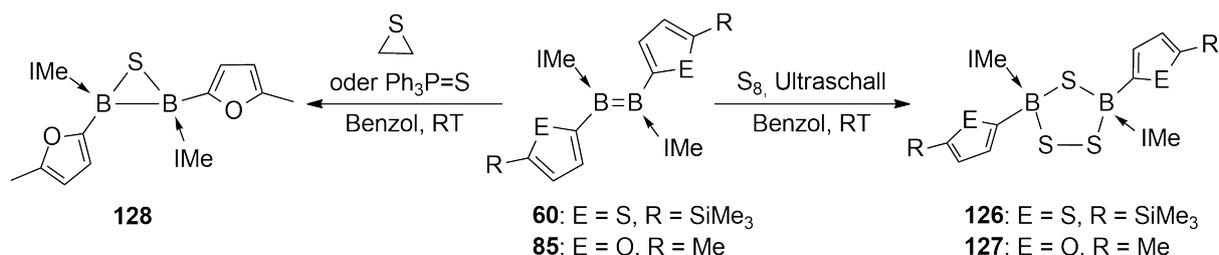
Wird das [2]Diboraferrocenophan **109**, das ein cyclisches, *cis*-konfiguriertes Diboren als Brücke beinhaltet, mit Catecholboran bzw. Durylboran umgesetzt, so werden ebenfalls Triborane (**123** und **125**) generiert, die sich jedoch von den Triboranen **122** und **124** in

ihrer Struktur grundlegend unterscheiden (Schema 67). Ein Erklärungsansatz hierfür könnte in der hohen Ringspannung im cyclischen Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophan **109** verglichen mit dem acyclischen heteroaromatisch substituierten Diboren **85** liegen. Ein Schritt zur Bildung des Triborans **123** aus der Umsetzung von **109** mit Catecholboran findet offenbar, wie die Festkörperstruktur von **123** nahe legt, durch eine Ringerweiterung des Fünfringes des Catecholborans zu einem Sechsring durch Insertion eines Boratoms der Diborenbrücke statt. Um genauere Aussagen zur Bildung von **123** wie auch **125** treffen zu können, sind quantenchemische Studien zu diesem Thema aktuelles Arbeitsgebiet der Arbeitsgruppe um *Braunschweig*.



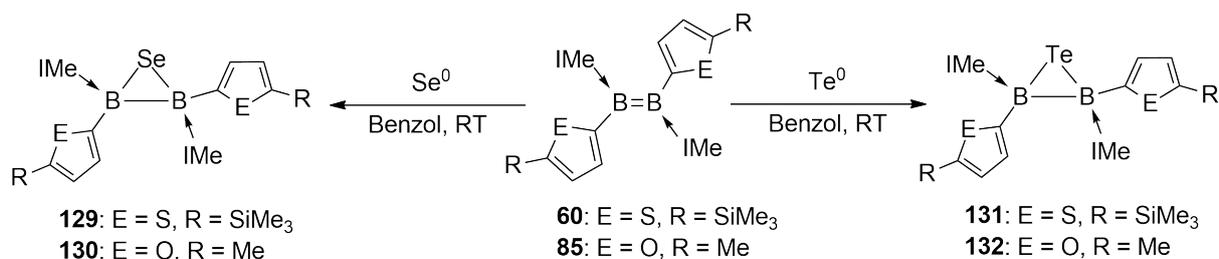
Schema 67: Hydroborierung des Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophans **109** mit Durylboran (links) und Catecholboran (rechts).

Die Reaktivität der elektronenreichen B=B-Doppelbindung der heteroaromatisch substituierten Diborene wurde in der vorliegenden Arbeit gegenüber der Substanzklasse der Chalkogene überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktionen der Diborene **60** und **85** mit elementarem Schwefel durch reduktive Insertion von Schwefel in die B=B-Doppelbindung zur Bildung von Produktgemischen aus Trithiadiborolanen und Diborathiiranen führen. Es zeigte sich, dass die gezielte Darstellung der Trithiadiborolane **126** und **127** durch Einwirkung von Ultraschall gelingt, wohingegen das Thiadiborolan **128** selektiv durch Reaktion des Diborens **85** mit Ethylensulfid oder einem Überschuss an Triphenylphosphansulfid zugänglich gemacht werden kann (Schema 68).



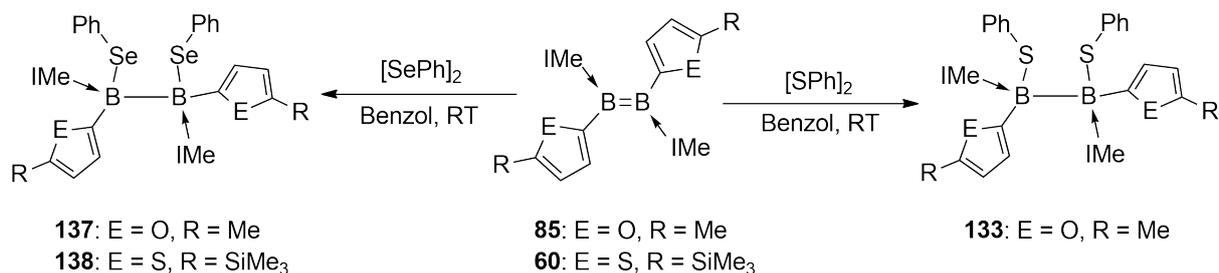
Schema 68: Synthese der Trithiadiborolane **126**, **127** durch Reaktion der heteroaromatisch substituierten Diborene **85** und **60** mit elementarem Schwefel. Darstellung des Diborathiirans **128** mittels Schwefelübertragung von Triphenylphosphansulfid oder Ethylensulfid.

Die Reaktion der Diborene **60** und **85** mit elementarem Selen bzw. elementarem Tellur ergibt die entsprechenden Diboraselenirane (**129** und **130**) bzw. Diboratellurirane (**131** und **132**), die durch reduktive Insertion des entsprechenden Chalkogens in die B=B-Doppelbindung entstehen (Schema 69). Eine vollständige Spaltung der B–B-Bindung durch Insertion weiterer Äquivalente Selen bzw. Tellur ist auch unter Behandlung mit Ultraschall nicht zu beobachten.



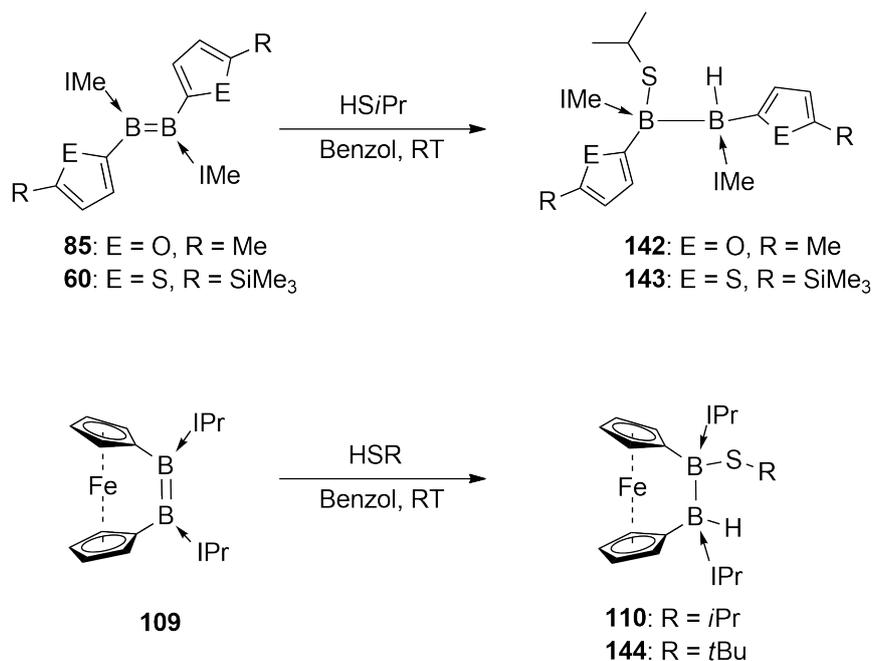
Schema 69: Synthese der Diboraselenirane (**129**, **130**) und Diboratellurirane (**131**, **132**) durch Reaktion der heteroaromatisch substituierten Diborene (**60**, **85**) mit elementarem Selen bzw. Tellur.

Das Furanyl-substituierte Diboren **85** konnte zudem mit chalkogenhaltigen Verbindungen erfolgreich umgesetzt werden. **85** reagiert mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid selektiv durch Addition der E–E-Bindung an die B=B-Doppelbindung (Schema 70). Die diaseteroselktiven, analysenreinen 1,2-Additionsprodukte (**133**, **137**) lassen auf einen Mechanismus, der in Analogie zu den Additionen von Disulfiden bzw. Diseleniden an Alkene über die Zwischenstufe entsprechender Sulfonium- bzw. Seleniumionen verläuft, folgern. Alternativ dazu muss eine konzertierte *syn*-Addition der E–E-Bindung in Erwägung gezogen werden.



Schema 70: Additionen der E–E-Bindungen von Diphenyldisulfid bzw. Diphenyldiselenid an die B=B-Doppelbindung der heteroaromatisch substituierten Diborene **85** und **60**.

Demgegenüber konnten aus den Umsetzungen des Thienyl-substituierten Diborens **60** mit Diphenyldisulfid, Diphenyldiselenid und *iso*Propylthiol keine analysenreinen Produkte isoliert werden.

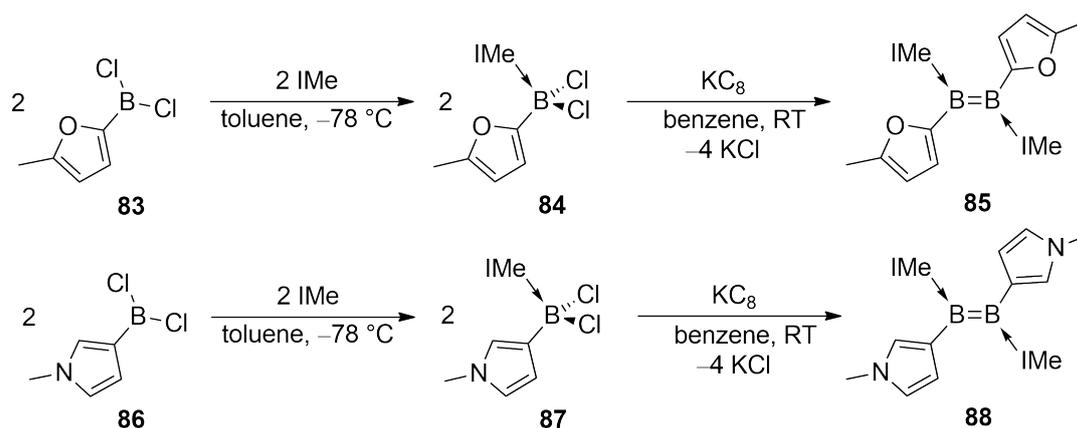


Schema 72: Addition der H–S-Bindung von Thiolen an die B=B-Doppelbindungen der heteroaromatisch substituierten Diborene (**60**, **85**) und dem Diboren-verbrückten [2]Diboraferrocenophan **109**.

Ziel folgender Arbeiten sollte die Durchführung weiterer Reaktivitätsstudien an Diboraferrocenophanen sein, wie beispielsweise Versuche zur Ring-öffnenden Polymerisation (ROP). Darüber hinaus könnte die Darstellung weiterer aussichtsreicher [2]Diborametalloarenophane und [2]Diborametalloarenophane sowie die Untersuchung von deren Reaktivität zum Ziel gesetzt werden.

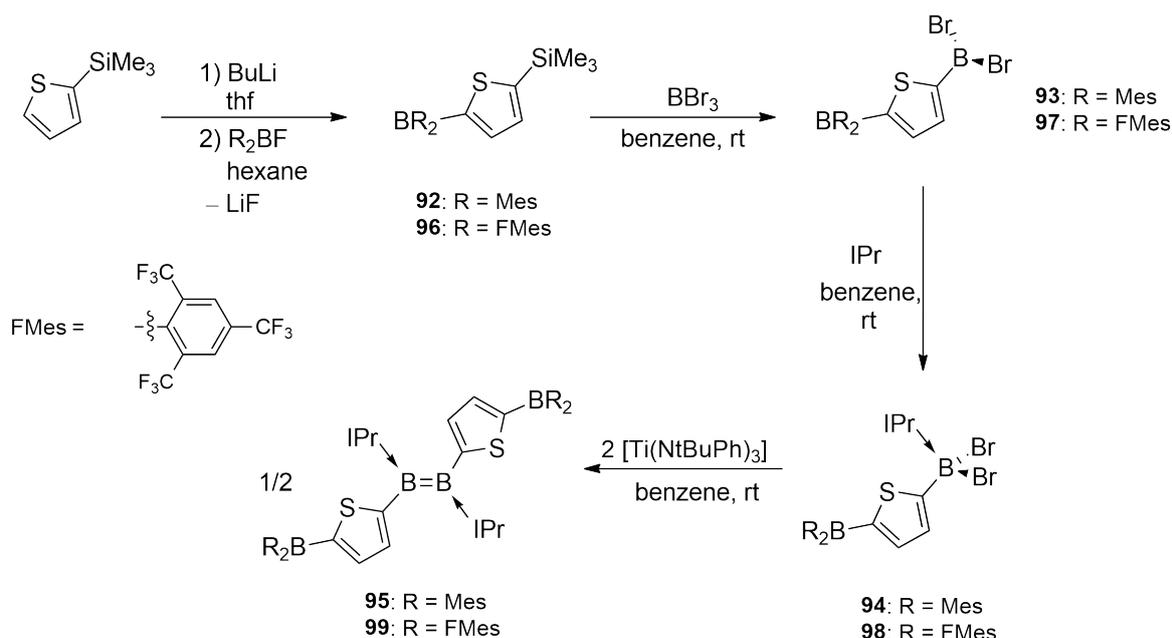
IV Summary

Initially the focus of this work was the synthesis and characterization of novel diborenes bearing a variety of boron substituents. Of particular interest was the introduction of new heterocyclic functionalized diborenes synthesized in a manner akin to two literature-known thienyl functionalized diborenes (**59** and **60**). Through these studies, the synthesis and characterization of the furanyl-functionalized diborene **85** has been achieved (scheme 1). The solid-state structure of **85** displays coplanarity between the respective B₂ unit and the furanyl rings, indicating some degree of π -conjugation between the heterocyclic substituents and the central B₂ unit. This structural feature closely parallels the thienyl-functionalized diborenes, which also exhibit coplanarity between the central B₂ unit and the peripheral heterocycles as well. Similar to **59** and **60**, the furanyl-functionalized diborene **85** reveals three absorption bands in the UV-vis spectrum. According to TD-DFT calculations the excitations can be assigned to transitions between the frontier orbitals. The HOMOs are exclusively located at the central B=B double bond, whereas the LUMOs are predominantly delocalized over the furanyl substituents and the NHCs. Cyclovoltammetry measurements prove that the diborene **85** is extraordinarily electron rich, which is in accordance with previous data taken from the characterization of the thienyl-substituted diborenes (**59**, **60**). Therefore the heterocyclic-functionalized diborenes can be considered strong electron donors. Respectively, these species rank among the class of strong, neutral non-metallic reducing agents. Moreover the partial reversible reduction wave suggests the formation of a stable monoradical cation, which was also observed in similar cyclovoltammetry measurements of the related diborenes **59** and **60**. A synthetic approach to establish a pyrrolyl-functionalized diborene was also investigated. The successful synthesis of the IMe-stabilized diborene **88** was verified by NMR spectroscopy (scheme 1). Further characterization of **88** failed because of the instability of the compound in both the solid state and in solution. The application of a more sterically demanding NHC (IMes) led only to the respective NHC-borane adduct **89**, which could not be reductively coupled to the desired diborene.



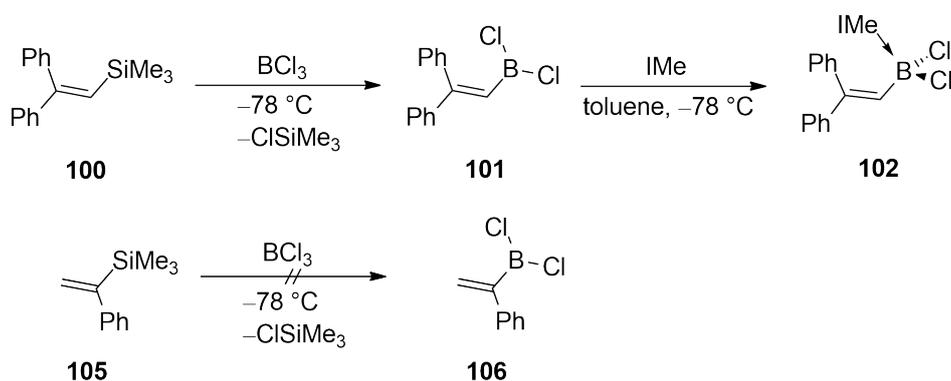
Scheme 1: Synthesis of the NHC-stabilized heterocyclic-substituted diborenes **85** and **88** via reduction of the corresponding NHC-borane adducts **84** and **87**, respectively.

In a continuation of the promising work of *Philipp Bissinger*, the search for a reliable synthesis route to the heterocyclic-substituted diborenes **95** and **99** was examined (scheme 2). These species consisted of thiophene-derived heterocyclics substituted with BMe_2 and $\text{B}(\text{FMes})_2$ groups, respectively. Starting from the BMe_2 - and $\text{B}(\text{FMes})_2$ -functionalized thiophene precursors, the synthesis of the respective NHC-borane adducts was first accomplished over several reaction steps. The reduction of these adducts produced intensely colored solutions of the respective diborenes **95** and **99** as confirmed by ^{11}B NMR spectroscopic investigations. The diborene **95** was structurally confirmed by X-ray diffraction studies of suitable crystals, however, isolation of the pure compounds (**95**, **99**) in larger amounts for detailed NMR spectroscopic studies could not be achieved. Investigations *via* UV-vis spectroscopy, cyclic voltammetry and TD-DFT-calculations revealed the significant influence of the BMe_2 and the $\text{B}(\text{FMes})_2$ groups on the chemical and photophysical properties of both diborenes **95** and **99**. The strong electron withdrawing $\text{B}(\text{FMes})_2$ group was found to lower the energy of the LUMO, subsequently decreasing the HOMO-LUMO energetic gap dramatically. The main absorption band in the UV-vis spectrum of **99** is detected in the near infrared (NIR) range, bathochromically shifted in comparison to the parent thienyl-substituted diborene **59**. A following prospective study in the *Braunschweig* group could be the optimization of the synthesis of these diborenes, accompanied by the characterization and exploration of their reactivity patterns.



Scheme 2: Synthesis of the diborenes **95** and **99** bearing the BMe_2 and the $\text{B}(\text{FMe}_3)_2$ thienyl substituents.

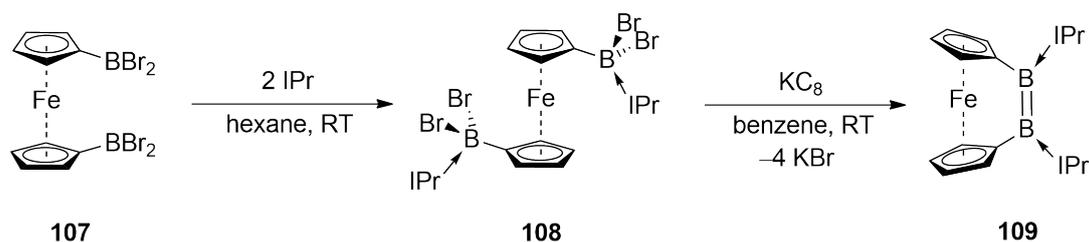
Another part of this thesis dealt with the synthesis of diborenes bearing vinyl-group functionalized boron precursors. Based on the 1,1-diphenylethene starting material, the corresponding NHC-borane adduct was generated through several sequential reactions. Reduction with KC_8 afforded an intensely colored reaction mixture that upon filtration had a ^{11}B NMR resonance slightly downfield shifted with respect to the literature-known diborenes. However, isolation of the product and its identification were unsuccessful. Further attempts to prepare a diborene bearing a vinyl substituent with a phenyl group in the α position were attempted but were ultimately unrewarding (scheme 3).



Scheme 3: Attempted synthesis of NHC-stabilized diborenes bearing vinylic substituents.

Extending the work of *Thomas Steffenhagen* on the synthesis of the first diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109**, experiments aimed at crystallizing **109** were successfully performed. Single crystal X-ray diffraction experiments confirmed the highly strained

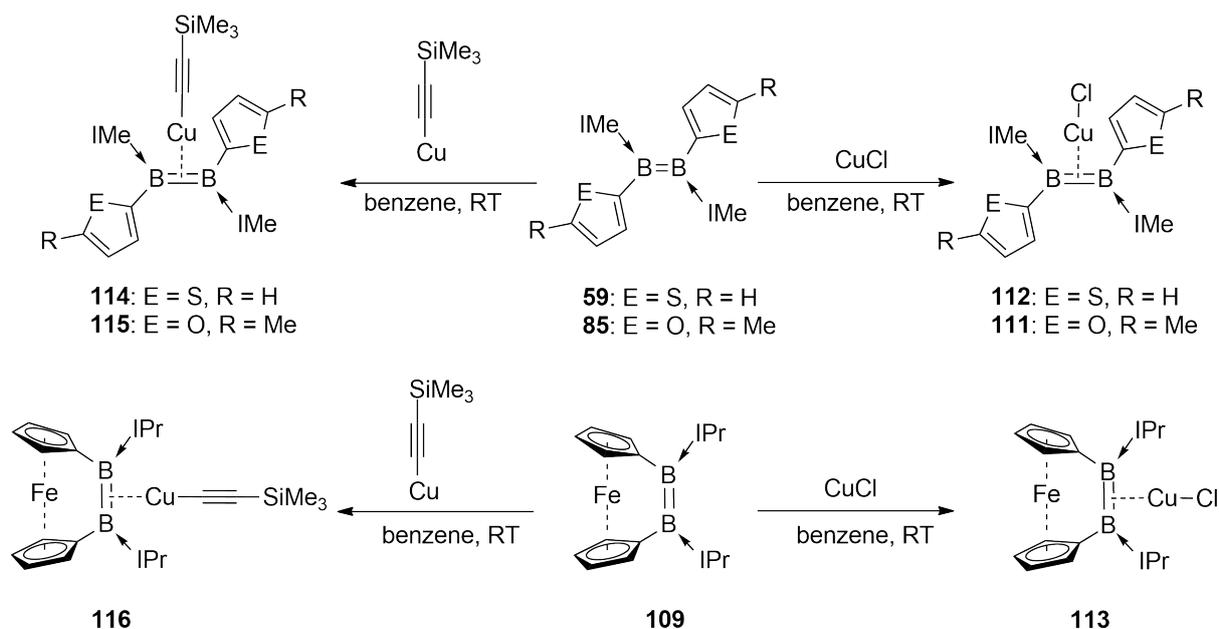
structure [2]diboraferrocenophane **109** bearing a *cis*-configured bridging diborene (scheme 4).



Scheme 4: Synthesis of the first diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109** according to the synthetic route developed by *Thomas Steffenhagen*.

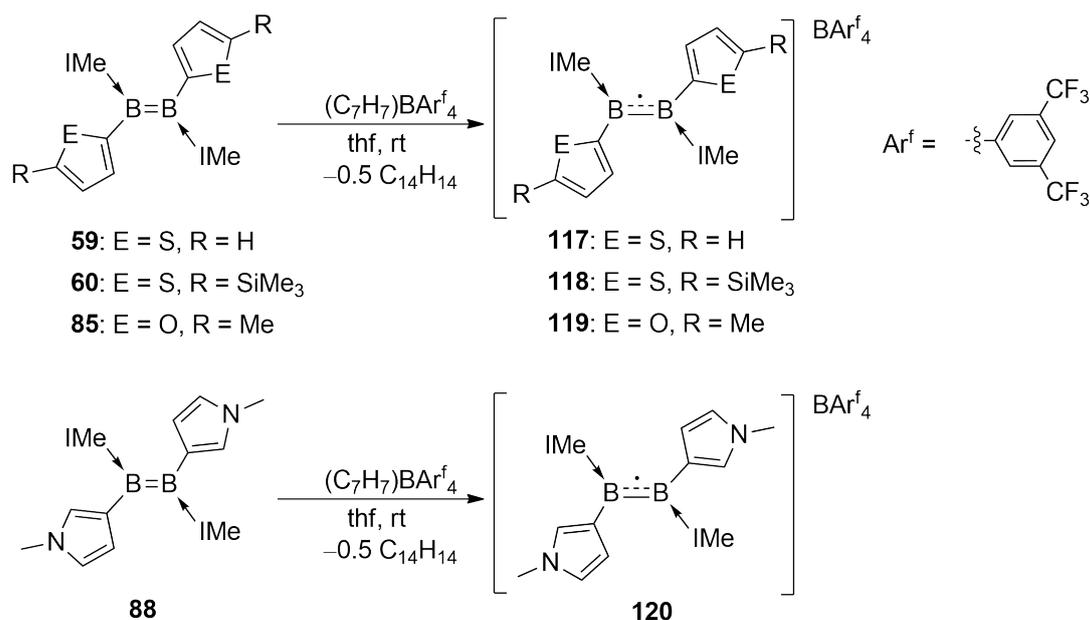
Besides the synthesis and characterization of new diborenes, exploration of the chemistry of the reactive B=B double bond was also a major interest in this thesis. Therefore diborene reactivity studies with coinage metal complexes were carried out in order to evaluate the ability of the heterocyclic-substituted species **59**, **85** and the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane (**109**) to interact with these metal species. The reactions of **59**, **85** and **109** with CuCl led to the formation of the corresponding copper complexes **111-113** (scheme 5). Single X-ray crystallographic analysis of **111** and **112** revealed a T-shaped geometry for these complexes. This geometry results through side-on coordination of the diborene to the metal center. The structural motif is equivalent to those of literature known diborene CuCl π complexes. Due to their instability, further characterization of the complexes **111-113** could not be achieved. In addition, the potential of the diborene CuCl π complexes was realized qualitatively *via* irradiation with UV light, indicating strong luminescence.

The coordination of copper alkyne complexes at the B=B double bond of **59**, **85** and **109** proceeded selectively and resulted in the formation of T-shaped complexes **114-116**, which are structurally similar to the CuCl complexes **111** and **112** (scheme 5). Remarkably, **114** and **116** display enhanced stability compared with the CuCl complexes **111** and **112** and could be characterized *via* NMR spectroscopy. However contrary to the CuCl complexes, the diborene Cu alkynyl π complexes **114-116** showed no signs of luminescence while under UV irradiation. A concurrent detailed study of these findings is underway in the *Braunschweig* group.



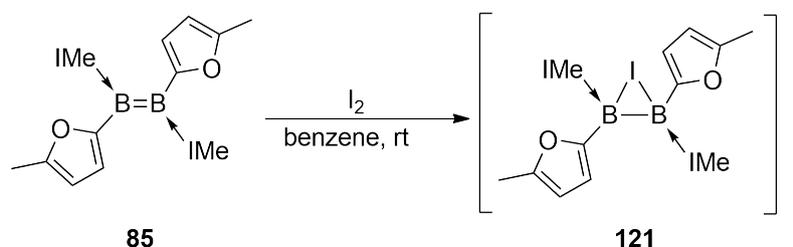
Scheme 5: Synthesis of diborene copper π -complexes bearing halide (**111-113**) and alkynyl substituents (**114-116**).

Owing to their energetically high-lying HOMOs, diborenes can easily be oxidized as shown in CV measurements. Therefore their application as reducing agent was explored in this thesis. The diborenes were utilized in redox reactions with $(C_7H_7)BAR^f_4$ to yield the monoradical cations **117-120** (scheme 6). These species could be subsequently be verified by EPR spectroscopic measurements. Due to the instability of the radical species **117-120**, further characterization could not be accomplished.



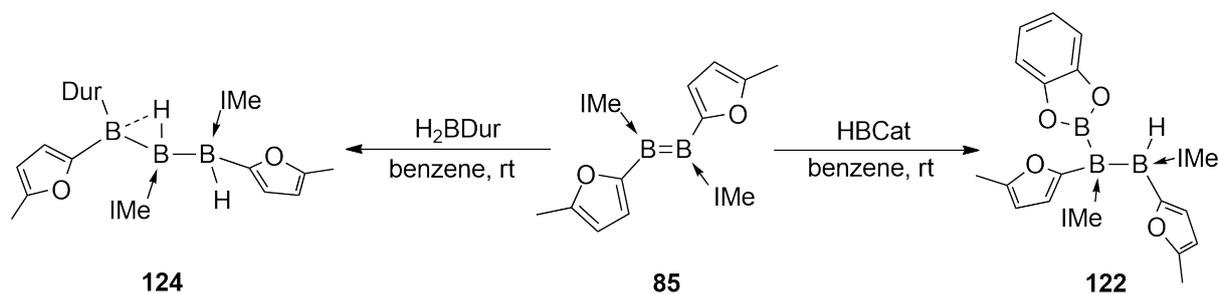
Scheme 6: Oxidation reactions of the heterocycle-substituted diborenes (**59**, **60**, **85** and **88**) to the corresponding monoradical cations **117-120**.

Upon oxidation with elemental iodine (I_2), the diborene **85** could be successfully converted to the dicationic species **121**. This species can be considered an iodonium ion analogous to the compounds generated in reactions of alkenes with iodine (scheme 7). The solid state structure shows a three-membered heterocyclic ring in which the positively charged iodine atom symmetrically bridges the two boron atoms.



Scheme 7: Oxidation of the furanyl-substituted diborene **85** with elemental iodine.

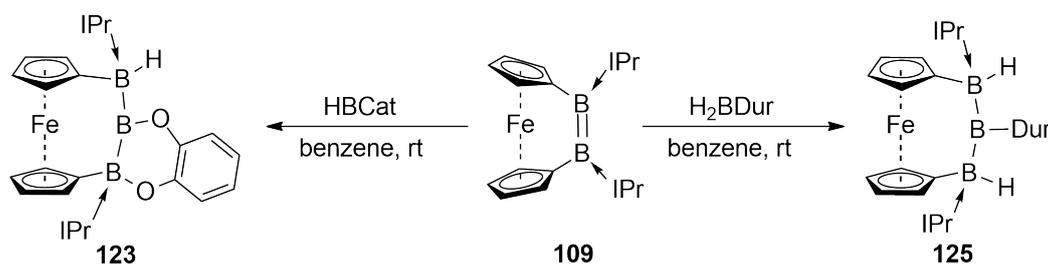
The diborene species were tested for hydroboration reactivity in a manner analogous to the well-known hydroboration reaction between borane B–H bonds and C=C double bonds. This work utilized the B=B double bonds of diborenes to serve as alkene mimics. The reaction of the furanyl-substituted diborene **85** with catecholborane afforded the triborane **122**. This product is presumably formed *via syn*-addition of the borane B–H bond to the diborene B–B bond. Treatment of the same diborene **85** with durylborane led to the formation of a non-classical species in contrast to known alkene hydroboration reactivity. As can be seen in Scheme 8, the species formed seemingly arises upon cleavage of a B–C_{furanyl} bond (scheme 8). The detailed mechanism for this reaction has thus far not been elucidated.



Scheme 8: Hydroboration of the furanyl-substituted diborene **85** with durylborane (left) and catecholborane (right).

In reactions of **109** with catecholborane or durylborane, the triboranes **123** and **125** were generated, respectively (scheme 9). The structural motifs of both species show the ring expansion of the diboraferrocenophane that likely occurs through the insertion of the

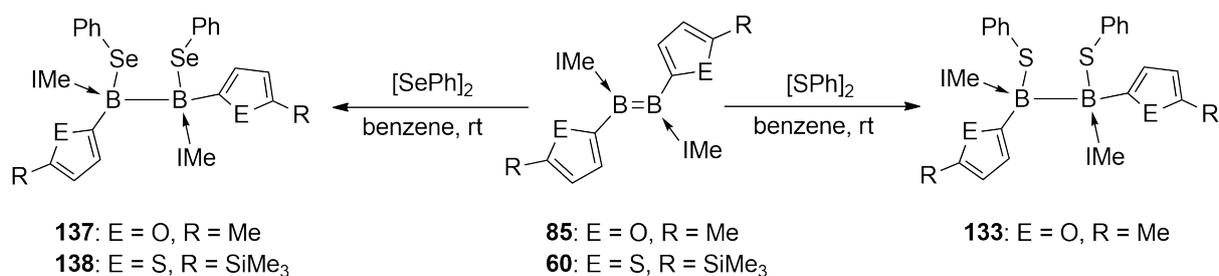
B_{Dur} and B_{Cat} fragments into the diborene $B=B$ double bond. Additionally, in the case of the reaction with catecholborane, one boron atom must insert into the $B-O$ bond to yield compound **123**. The reaction patterns between the heterocycle-substituted diborene **85** and the [2]diboraferrocenophane **109** towards hydroboration reagents have been shown to differ dramatically. One reason for this divergent reactivity could be the tendency of the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109** to alleviate some of its ring strain. To gain further knowledge into this reactivity, theoretical studies are currently underway in the *Braunschweig* group.



Scheme 9: Hydroboration of the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109** with durylborane (left) and catecholborane (right).

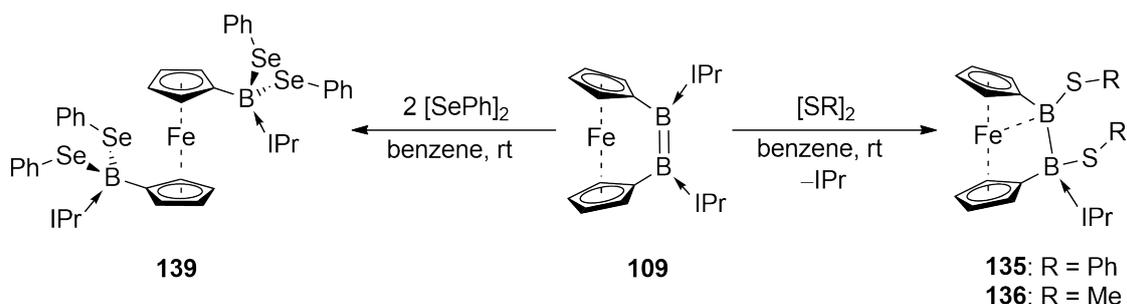
The electron rich $B=B$ double bond of diborenes was further exploited in reactivity studies with elemental chalcogen reagents as well as chalcogen-containing reagents. The reaction products of the heterocycle-substituted diborenes **60** and **85** with elemental sulfur proved to be dependent upon the reaction conditions. Reactions performed at room temperature were observed to generate a mixture of diborathiiranes and trithiadiborolanes, whereas the selective formation of the trithiadiborolanes (**126**, **127**) has been accomplished by ultrasonication of the reaction mixture. The trithiadiborolanes **126** and **127** are formed by the reductive insertion of three sulfur atoms into the $B=B$ double bond while the partial insertion of one sulfur atom affords the diborathiirane **128**. Further reactivity studies were conducted with triphenylphosphine sulfide and ethylene sulfide reagents in order to probe the application of sulfur-atom-donor compounds. These test reactions yielded successful transfer of the sulfur atom to the $B=B$ double bonds of the diborene **85** (scheme 10).

IV Summary



Scheme 12: Addition reactions of the E–E bonds of diphenyl disulfide and diphenyl diselenide to the B=B double bond of the heterocycle-substituted diborenes **85** and **60**.

The reaction of diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109** with diphenyl disulfide resulted in the formation of a sp^2 – sp^3 diborane through cleavage of one B–C_{NHC} bond. The short Fe–B_{sp²} distance indicates some interaction between the Fe core and the B_{sp²} atom. In a similar reaction the [2]diboraferrocenophane **109** formed an identical sp^2 – sp^3 diborane when reacted with dimethyl disulfide (scheme 13).



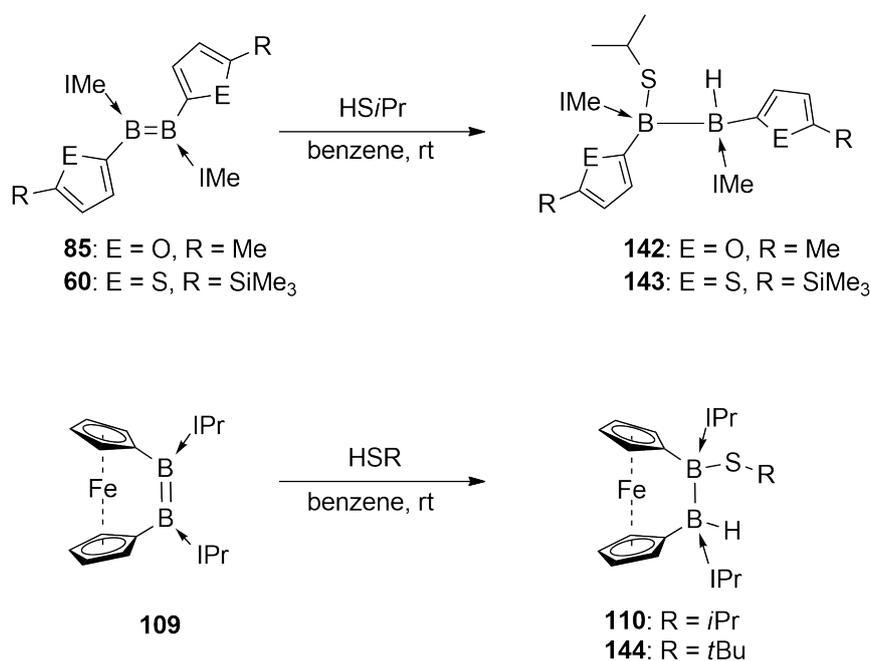
Scheme 13: Addition reactions of the E–E bonds of diphenyl disulfide and diphenyl diselenide, respectively, to the B=B double bond of the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109**.

The B=B double bond of [2]diboraferrocenophane **109** was completely cleaved upon addition of two equivalents of diphenyl diselenide, yielding compound **139** (scheme 14). The simple 1,2-addition product of one Se–Se bond to the B=B double bond could not be detected or isolated as an intermediate, even if only one equivalent of diphenyl diselenide was applied.

The reactions of the heterocycle-substituted diborenes **85** and **60** with *isopropyl* mercaptan result in addition of one H–S bond to the B=B double bonds to yield the *syn*-addition products **142** and **143** (scheme 14). In contrast, the *anti*-addition product **110** of the reaction of [2]diboraferrocenophane **109** with *isopropyl* mercaptan has been recently isolated by *Thomas Steffenhagen*. The reaction of **109** with a *tert*-butyl-mercaptan was also attempted. NMR spectroscopic investigations indicated the

successful formation of the 1,2-addition product. Since attempts to crystallize **144** did not succeed, the structure of **144** could not be confirmed.

Future research in this area should focus on further reactivity studies with the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane **109**. Ring-opening polymerization (ROP) studies could also provide further knowledge of the reactivity patterns of these systems. Furthermore the challenging synthesis of promising diborene-bridged [2]diborametallophenanes or [2]diboraarenocenophanes and the subsequent investigation of their reactivity behavior could also be viable research targets for future students.



Scheme 14: Addition of the thiol H–S bond to the B=B double bond of the heterocycle-substituted diborenes (**85**, **60**) and the diborene-bridged [2]diboraferrocenophane (**109**).

V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden alle Experimente, sofern nicht anderweitig beschrieben, mit den gängigen Schlenk- und Kanülentechniken unter trockener Argonatmosphäre oder in Glove-Boxen der Firmen *MBraun* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit entsprechenden Trocknungsmitteln getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) gelagert: Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Na/K-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Chloroform (Calciumhydrid) und Acetonitril.

Die deuterierten Lösungsmittel (D₈-Tetrahydrofuran, D₆-Benzol, D₂-Dichlormethan, D₃-Chloroform) wurden in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

1.2 Analysemethoden

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte bei einer Messtemperatur von 296 K an folgenden Geräten der Firma Bruker: *Avance 400* Spektrometer (¹H: 400.1 MHz, ¹³C{¹H}: 128.4 MHz, ¹¹B: 100.6 MHz, ³¹P{¹H}: 162 MHz, ¹⁹F: 376 MHz) oder einem *Avance 500* Spektrometer (¹H: 500.1 MHz, ¹³C{¹H}: 125.8 MHz, ¹¹B: 160.5 MHz, ²⁹Si: 99.4 MHz, ⁷⁷Se: 57.2 MHz, ¹⁹F: 470.6 MHz). Als Standard der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurde entweder das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das Lösungsmittelsignal selbst verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si), [BF₃·OEt₂] (¹¹B) und 85% H₃PO₄ (³¹P{¹H}).

Die quantitativen Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mittels Verbrennungs- und gaschromatographischer Analyse am *Vario MICRO* Elementaranalysator der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* oder am *CHNS-932* Elementaranalysator der Firma *Leco* durchgeführt.

Die Messung der UV-Vis-Absorptionsspektren erfolgte an einem *JASCO V-660* Spektrometer oder einem *Agilent 8453* Spektrometer im Arbeitskreis *Marder*.

Alle cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten an einem *Gamry Instruments Reference* Potentiometer unter Argon-Atmosphäre. Der Aufbau der Zelle bestand aus einer

Arbeitselektrode (Platin- oder Goldelektrode), einer Zählelektrode (Platindraht) und einer Referenzelektrode (Silberdraht). Als Elektrolyt fungierte eine 0.1 M Lösung aus $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ oder $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Bar}^f_4]$. Die Redoxpotentiale wurden auf Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) als internen Standard referenziert.

Die EPR-spektroskopische Charakterisierung wurden auf einem X-Band Spektrometer (*ELEXSYS E580 CW/FT*) der Firma *Bruker* bei RT durchgeführt. Zur Simulation der Spektren wurde die Software *MATLAB 8.0* oder *EasySpin 4.5.1 toolbox* verwendet.^[258]

Alle Massenspektren wurden mit einem *Exactive Plus Orbitrap* Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific* aufgenommen.

1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden in Anlehnung an literaturbekannten Literaturvorschriften dargestellt:

83^[107], **86**^[107], **59**^[73], **60**^[73], FBMes_2 ,^[259] $\text{FB}(\text{FMes})_2$,^[259] **100**^[146], **105**^[147], **107**^[196], IMe ^[260], IPr ^[260], $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{BAR}^f_4$ ^[74].

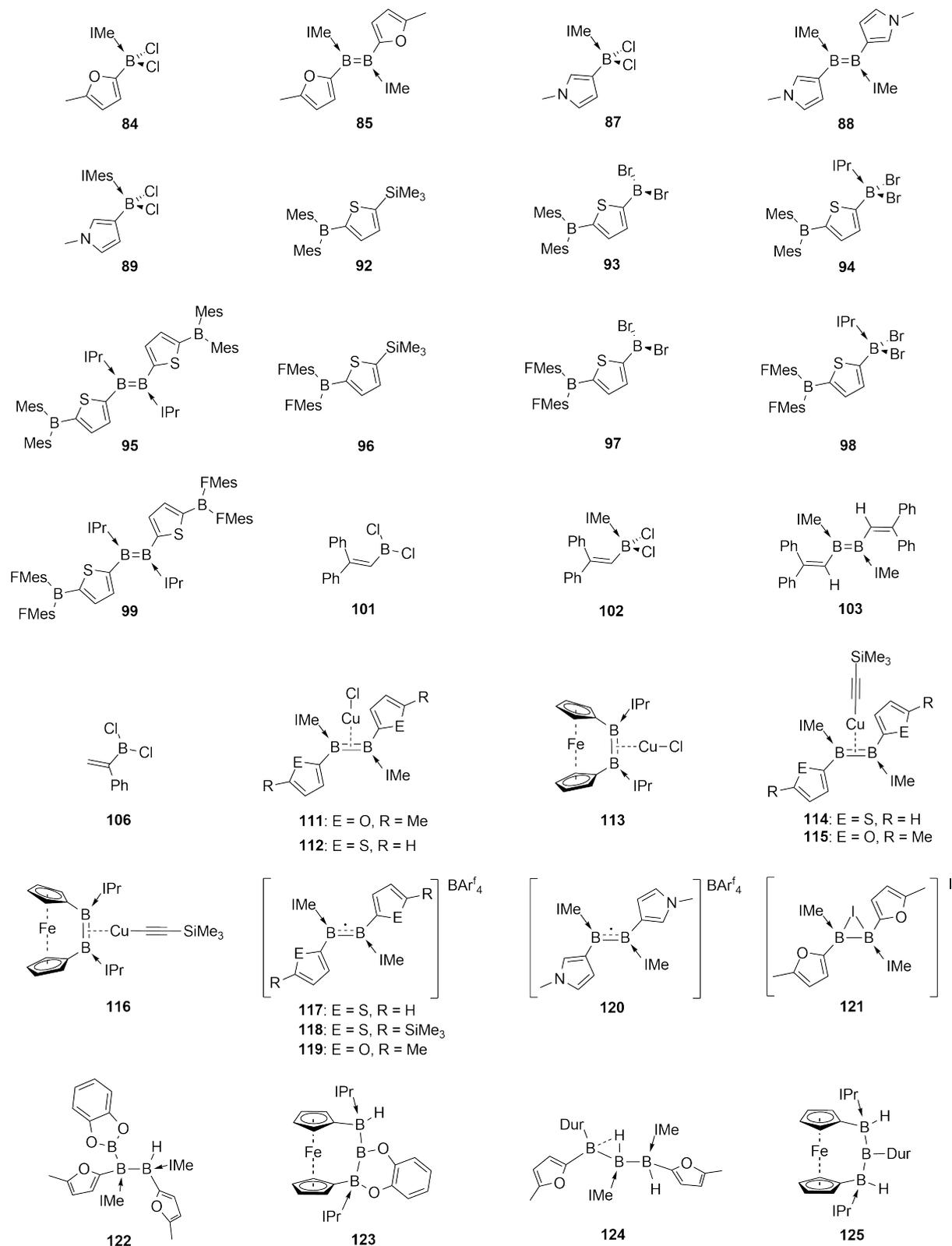
Folgende Verbindungen wurden von Mitarbeitern des Arbeitskreises Braunschweig zur Verfügung gestellt:

CuCl , AgCl , $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$, $\{[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}]\text{Mg}\}_2$, $[\text{Ti}\{\text{N}(t\text{Bu})\text{Ph}\}_3]$, $[\text{SPh}]_2$, $[\text{SMe}]_2$, $[\text{SePh}]_2$, $[\text{TePh}]_2$, HBCat , H_2BDur .

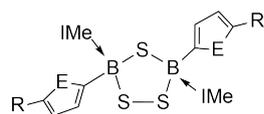
Trimethylchlorsilan wurde destilliert und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Ebenso wurde mit TMEDA verfahren. BCl_3 wurde bei -78 °C einkondensiert und unverzüglich in anschließenden Reaktionen eingesetzt.

Alle weiteren Chemikalien wurden kommerziell erworben und in der erhaltenen Reinheit eingesetzt.

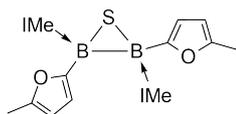
1.4 Übersicht aller nummerierten Verbindungen des experimentellen Teils



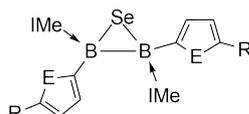
V Experimenteller Teil



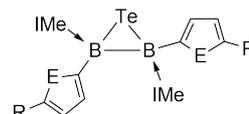
126: E = S, R = SiMe₃
127: E = O, R = Me



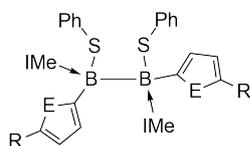
128



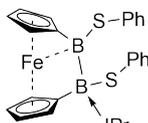
129: E = S, R = SiMe₃
130: E = O, R = Me



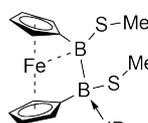
131: E = S, R = SiMe₃
132: E = O, R = Me



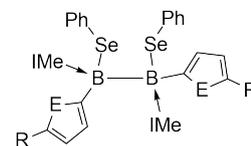
133: E = O, R = Me
134: E = S, R = SiMe₃



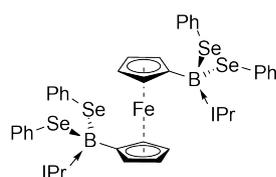
135



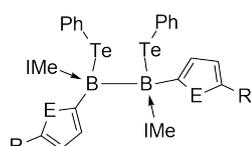
136



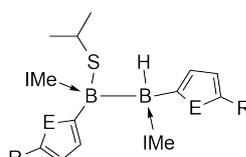
137: E = O, R = Me
138: E = S, R = SiMe₃



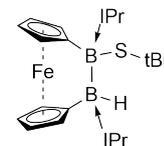
139



140: E = O, R = Me
141: E = S, R = SiMe₃



142: E = O, R = Me
143: E = S, R = SiMe₃



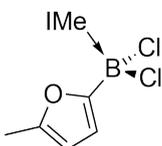
144

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Synthese von heteroaromatisch substituierten Diborenen

2.1.1 Furanyl-substituiertes Diboren

Synthese von **84**

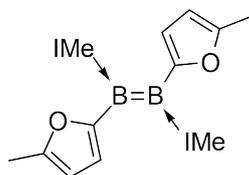


Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von **83** (2.70 g, 16.6 mmol) in Toluol (30 mL) wurde langsam eine ebenfalls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von IMe (1.61 g, 16.6 mmol) in Toluol (30 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde binnen 1h auf RT erwärmt und für weitere 2h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und in Dichlormethan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. **84** wurde in Form farbloser Kristalle isoliert (3.90 g, 15.1 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.03$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, 1H, CH-Furanyl), 5.95 (m, 1H, CH-Furanyl), 5.33 (s, 2H, CH-IMe), 3.08 (s, 6H, CH_3 -IMe), 2.13 (s, 3H, Furanyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 153.4$ (C_q), 121.5, 117.2, 107.1 (CH), 37.05, 13.8 (CH_3); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -3.7$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C 46.38; H 5.06; N 10.82. Gefunden: C 46.67; H 5.17; N 10.78.

Synthese von **85**



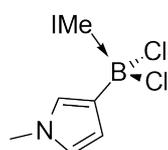
84 (1.00 g, 3.86 mmol) und KC_8 (5.20 g, 38.5 mmol) wurden vorgelegt und mit Benzol (50 mL) versetzt. Nach 4 h Rühren bei RT verfärbte sich die Reaktionsmischung weinrot. Nach Abfiltrieren des überschüssigen KC_8 über Celite wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. **85** wurde als analysenreiner weinroter Feststoff isoliert (0.49 g, 1.30 mmol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 6.09 (m, 2H, CH-Furanyl), 6.07 (s, 4H, CH-IMe), 5.68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 2H, CH-Furanyl), 3.47 (s, 12H, CH_3 -IMe), 2.25 (s, 6H, Me); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 148.1 (C_q), 118.8, 109.8, 106.9 (CH), 36.4, 14.6 (CH_3); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 18.7.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2$: C 63.88; H 6.97; N 14.90. Gefunden: C 63.04; H 6.96; N 14.15.

2.1.2 Pyrrolyl-substituiertes Diboren

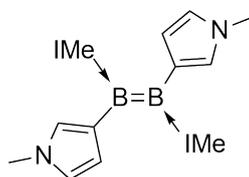
Synthese von **87**



Zu einer Lösung von **86** (2.20 g, 13.6 mmol) in Benzol (30 mL) wurde bei RT langsam eine Lösung von IMe (1.31 g, 13.6 mmol) in Benzol (30 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der farblose, amorphe Feststoff mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im HV getrocknet (2.61 g, 10.1 μmol , 74%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 6.94 (m, 1H, CH-Pyrrolyl), 6.65 (m, 1H, CH-Pyrrolyl), 6.48 (m, 1H, CH-Pyrrolyl), 5.35 (s, 2H, CH-IMe), 3.24 (s, 6H, CH_3 -IMe), 2.99 (s, 3H, CH_3 -Pyrrolyl); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.4.

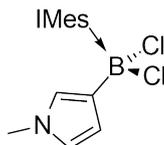
Synthese von **88**



87 (1.00 g, 3.88 mmol) und KC_8 (5.20 g, 38.5 mmol) wurden vorgelegt und mit Benzol (50 mL) versetzt. Nach 4 h Rühren bei RT verfärbte sich die Reaktionsmischung tiefblau. Nach Abfiltrieren des überschüssigen KC_8 über Celite wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. **88** wurde in Form eines blauen, amorphen Feststoffes isoliert (348 mg, 0.93 mmol, 48 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 6.56 (m, 2H, *CH*-Pyrrolyl), 6.14 (s, 4H, *CH*-IMe), 6.09 (m, 2H, *CH*-Pyrrolyl), 6.04 (m, 2H, *CH*-Pyrrolyl) 3.53 (s, 12H, CH_3 -IMe), 3.16 (s, 6H, CH_3 -Pyrrolyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 123.6 (*CH*-Pyrrolyl), 120.5 (*CH*-Pyrrolyl), 118.3 (*CH*-IMe), 115.3 (*CH*-Pyrrolyl), 37.1 (CH_3 -IMe), 35.2 (CH_3 -Pyrrolyl); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 22.9.

Synthese von **89**



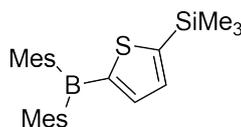
86 (1.00 g, 6.18 mmol) wurde in Benzol (30 mL) gelöst und eine Lösung aus IMes (1.88 g, 6.18 mmol) in Benzol (10 mL) langsam bei RT zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und **89** in Form eines farblosen amorphen Feststoffes isoliert (2.66 g, 5.71 mmol, 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 6.93 (s, 2H, *CH*-IMes), 6.88 (s, 4H, *CH*-Mes), 6.17 (m, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 5.90 (m, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 5.76 (m, 1H, *CH*-Pyrrolyl), 3.29 (s, 3H, CH_3 -Pyrrolyl), 2.34 (s, 6H, CH_3 -Mes), 2.08 (s, 6H, CH_3 -Mes); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 139.3, 135.3, 135.1 (C_q), 128.8 (*CH*-Mes), 126.5 (*CH*-Pyrrolyl), 123.3 (*CH*-Mes), 120.5 (*CH*-Pyrrolyl), 113.7 (*CH*-Pyrrolyl), 35.3 (CH_3 -Pyrrolyl), 21.3, 18.4 (CH_3 -Mes); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = -1.0.

2.2 Synthese NHC-stabilisierter Diborene mit funktionalisierten Thiophensubstituenten

2.2.1 Die BMes_2 -Gruppe als Thiophensubstituent

Synthese von **92**



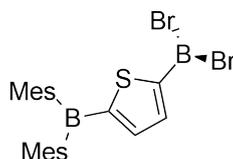
Eine auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von FBMes_2 (1.50 g, 5.59 mmol) in Hexan (15 mL) wurde zu einer auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von (5-Trimethylsilylthien-2-yl)lithium (907 mg,

5.59 mmol) in Diethylether (15 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde binnen 1 h auf RT erwärmt und für weitere 30 min bei RT gerührt. Nach Zugabe von verdünnter 0.1 M HCl (5 mL) wurde die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Rohprodukt wurde in siedendem MeOH umkristallisiert. **92** wurde als analytisch reiner, farbloser Feststoff isoliert (1.90 g, 4.70 mmol, 84%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 7.62 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.26 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.81 (s, 4H, CH₃-Mes), 2.26 (s, 12H, CH₃-Mes), 2.18 (s, 6H, CH₃-Mes), 0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 156.1, 155.2, 142.2, 141.1 138.8 (C_q), 141.4, 136.3 (CH-Thienyl), 128.9, (CH-Mes), 23.8, 21.3 (CH₃-Mes), -0.15 (Si(CH₃)₃); **²⁹Si-NMR** (99 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = -6.6; **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 67.2.

MS (EI⁺) *m/z*: 405.22 [MH]⁺, 285.13 [M-Mes]⁺

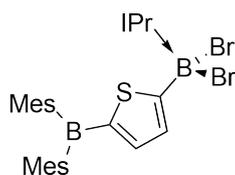
Synthese von 93



Eine Lösung aus **92** (1.50 g, 3.71 mmol) in Benzol (7 mL) wurde tropfenweise mit BBr₃ (1.00 g, 3.99 mmol) versetzt und für 6 h bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt in Pentan aufgenommen (5 mL) und bei -30 °C umkristallisiert (1.13 g, 2.25 mmol, 61%).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 7.84 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.32 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.75 (s, 4H, CH-Mes), 2.16 (s, 6H, CH₃-Mes), 2.11 (s, 12H, CH₃-Mes); **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 166.5, 154.0, 141.4, 141.2, 139.9 (C_q), 144.6, 140.2 (CH-Thienyl), 129.1 (CH-Mes), 23.6, 21.3 (CH₃-Mes); **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 50.2, 72.9.

MS (EI⁺) *m/z*: 382.93 [M-Mes]⁺

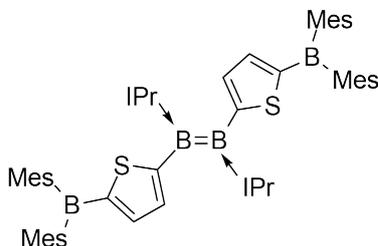
Synthese von **94**

Eine Lösung aus **93** (980 mg, 1.95 mmol) in Toluol (15 mL) wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung aus IPr (297 mg, 1.95 mmol) in Toluol tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt, unter vermindertem Druck auf ca. 5 mL eingeeengt und Hexan (10 mL) zugegeben. Das Produkt wurde in Form eines beigefarbenen Niederschlags abfiltriert, mit Pentan (5 mL) gewaschen und im HV getrocknet (1.17 g, 1.79 mmol, 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.93$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.81 (s, 4, CH-Mes), 6.10 (s, 2H, CH-IPr), 5.17 (m, 2H, CH-isoPropyl), 2.29 (s, 12H, CH_3 -Mes), 2.20 (s, 6H, CH_3 -Mes), 0.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, CH_3 -isoPropyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 167.2, 154.3, 142.2$ (Cq), 141.9 (CH-Thienyl), 140.9, 138.4 (Cq), 136.3 (CH-Thienyl), 128.9 (CH-Mes), 117.7 (CH-IPr), 50.6 (CH-isoPropyl), 23.9 (CH_3 -Mes), 22.8 (CH_3 -isoPropyl), 21.3 (CH_3 -Mes); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 66.4, -8.4$.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$: C 56.92, H 6.16, N 4.28, S 4.90. Gefunden: C 57.42, H 6.39, N 4.25, S 4.66.

MS (EI⁺) m/z : 573.23 [M-Br]⁺

Synthese von **95**

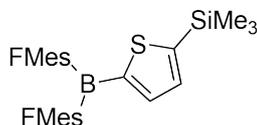
Eine Lösung von **94** (40 mg, 61.1 μmol) in D_6 -Benzol (1 mL) wurde mit KC_8 (16.5 mg, 122 μmol) versetzt und die Suspension für 5 min gerührt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wurde die tiefgrüne Lösung NMR-spektroskopisch charakterisiert und **95** als Produkt identifiziert. Aus einer gesättigten Benzollösung von

95 konnten Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung gewonnen werden. Die Isolierung größerer Mengen von **95** als analysenreiner Feststoff gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.43$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.91–6.77 (m, 8H, CH-Mes), 6.34 (s, 4H, CH-IPr), 5.98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.08 (m, 4H, CH-isoPropyl), 2.44 (s, 24H, CH_3 -Mes), 2.20 (br, 12H, CH_3 -Mes), 1.04 (m, 24H, CH_3 -isoPropyl); **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 26.0$.

2.2.2 Die $\text{B}(\text{FMes})_2$ -Gruppe als Thiophensubstituent

Synthese von **96**

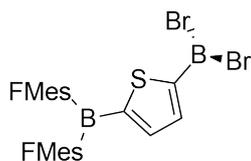


Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von $\text{FB}(\text{FMes})_2$ (850 mg, 1.44 mmol) in Hexan (7 mL) wurde eine Lösung von (5-Trimethylsilylthien-2-yl)lithium (233 mg, 1.44 mmol) in Hexan/Diethylether 5:1 (6 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde binnen 1 h auf RT erwärmt und für weitere 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt in Form eines braunen Öls erhalten. **96** konnte durch Umkristallisation aus gesättigter Hexanlösung bei -30 °C als analysenreiner kristalliner Feststoff erhalten werden (830 mg, 1.14 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 8.02$ (s, 4H, CH-FMes), 7.17–7.14 (m, 2H, CH-Thienyl), 0.11 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 160.1$ 155.3, 142.7 (C_q), 144.3, 136.0 (CH-Thienyl), 133.3 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 35$ Hz, CCF_3), 127.1 (CH-FMes), 124.0 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 275$ Hz, CF_3), 122.9 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 273$ Hz, CF_3), -0.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); **$^{19}\text{F-NMR}$** (470 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -51.5$, -56.2 , -63.4 ; **$^{29}\text{Si-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -5.3$; **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 62.3$.

MS (EI^+) m/z : 728.04 [M] $^+$, 637.01 [$-\text{FSiMe}_3$] $^+$

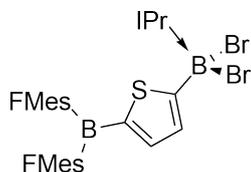
Synthese von 97



Eine Lösung aus **96** (500 mg, 687 μmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit BBr_3 (264 mg, 1.05 mmol) tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für einen Tag gerührt. Die unlöslichen Komponenten wurden abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Das Produkt wurde mit Pentan extrahiert (2 x 2 mL) und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert (334 mg, 404 μmol , 59%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.96$ (s, 4H, CH-FMes), 7.73 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H, CH-Thienyl); **$^{19}\text{F-NMR}$** (470 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -535, -63.4$; **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 62.8, 49.4$.

Synthese von 98

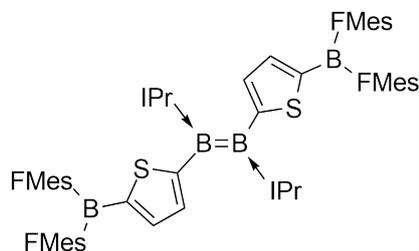


Zu einer Lösung aus **97** (197 mg, 239 μmol) in Pentan (3 mL) wurde eine Lösung von IPr (36.5 mg, 239 μmol) bei RT getropft und das Reaktionsgemisch für 5 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in Hexan aufgenommen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert (168 mg, 172 μmol , 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 8.12-7.91$ (m, 4H, CH-FMes), 7.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 6.05 (s, 2H, CH-IPr), 5.11 (m, 2H, CH-isoPropyl), 0.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 12H, CH_3 -isoPropyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 172.4, 154.0$ (C_q), 144.8 (CH-Thienyl), 143.0, 139.8 (C_q), 136.2 (CH-Thienyl), 132.9 (q, $^2J_{\text{C-F}} = 35$ Hz, CCF_3), 125.5 (CH-FMes), 123.0 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 273$ Hz, CF_3) 117.8 (CH-IPr), 50.9 (CH-isoPropyl) 22.7 (CH_3 -isoPropyl); **$^{19}\text{F-NMR}$** (470.6 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -49.6, -51.5, -56.1, -56.5, -63.2$; **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 61$ (br), -9.1 .

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{31}H_{22}B_2Br_2F_{18}N_2S$: C 38.03, H 2.37, N 2.86, S 3.28.
Gefunden: C 38.63, H 2.23, N 3.13, S 3.01.

Synthese von 99

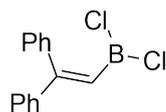


Eine Lösung von **98** (40.0 mg, 40.9 μmol) in D_6 -Benzol (1 mL) wurde mit KC_8 (40.0 mg, 296 μmol) versetzt und die Suspension für 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und **99** als violetter Feststoff isoliert (26.0 mg, 15.9 μmol , 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 8.18 (s, 2H, CH-FMes), 8.09 (s, 2H, CH-FMes), 7.93 (s, 2H, CH-FMes), 7.89 (s, 2H, CH-FMes), 6.88 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.3$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.31–6.15 (m, 4H, CH-IPr), 5.92 (s, 2H, CH-Thienyl), 4.72 (m, 4H, CH-isoPropyl), 1.08 (s, 12H, CH_3 -isoPropyl), 0.9 (s, 12H, CH_3 -isoPropyl). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 176.7, 165.8, 152.6, 147.4, 146.6 (C_q), 143.8 (CH-Thienyl), 139.5, 135.0 (C_q), 131.7 (CH-Thienyl), 130.9 (m, CF_3), 125.1, 125.0 (CH-FMes), 116.4 (CH-IPr), 51.1 (CH-isoPropyl), 23.3, 22.8, 22.4, 21.9 (CH_3 -isoPropyl). **$^{19}\text{F-NMR}$** (376.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -51.4, -52.9, -56.8, -57.5, -63.1. **$^{11}\text{B-NMR}$** (128 MHz, C_6D_6 , 345 K): δ = 28.5 (br).

2.3 Synthese NHC-stabilsierter Diborene mit vinylogenen Substituenten

Synthese von 101



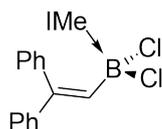
BCl_3 (1.74 g, 14.8 mmol, 1.31 mL) wurde bei -78 °C einkondensiert und tropfenweise mit **100** (1.33 g, 5.27 mmol) versetzt. Die gelbbraune Suspension wurde binnen 1 h auf RT erwärmt und das überschüssige BCl_3 im HV entfernt. Nach Destillation unter

vermindertem Druck (Siedepunkt: 90 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde **101** als farblose ölige Flüssigkeit erhalten (742 mg, 2.84 mmol, 54%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.00\text{--}7.50$ (m, 10H, CH-Ph), 5.37 (s, 1H, CH-vinyl);

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 52.9$.

Synthese von **102**



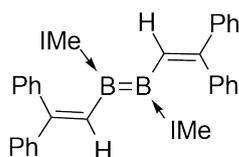
Zu einer Lösung von **101** (250 mg, 968 μmol) in Benzol (10 mL) wurde langsam eine Lösung von iMe (93.1 mg, 968 μmol) in Benzol (5 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck auf etwa 3 mL eingengt und mit Hexan (5 mL) versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Niederschlag mit Pentan gewaschen (2 x 4 mL) und anschließend im HV getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol bei -30 °C wurde **102** in Form eines farblosen, analytisch reinen, amorphen Feststoffes isoliert (221 mg, 619 μmol , 64%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.35\text{--}7.32$ (m, 3H, CH-vinyl, CH-Ph), 7.11–7.04 (m, 5H, CH-Ph), 6.81–6.73 (m, 3H, CH-Ph), 5.11 (s, 2H, CH-iMe), 3.21 (s, 2H, $\text{CH}_3\text{-iMe}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 144.8, 144.6, 142.9$ (C_q), 129.4, 128.4, 127.4, 127.2, 126.3, (CH), 121.2 (CH-iMe), 38.0 ($\text{CH}_3\text{-iMe}$); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -1.0$.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BCl}_2\text{N}_2$: C 63.91, H 5.36, N 7.85. Gefunden: C 64.32, H 5.37, N 8.11.

Versuchte Synthese von **103**

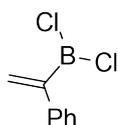


Eine Suspension aus **102** (45.0 mg, 126 μmol) und KC_8 (136 mg, 1.01 μmol) in Benzol (7 mL) wurde für 1 h bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach türkis eintrat. Die

unlöslichen Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt. Das türkisfarbene Filtrat wurde mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie untersucht und eine Resonanz im typischen Bereich für Diborene ermittelt. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV führte ausnahmslos zur Zersetzung. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit gelang die Isolierung von **103** in analysenreiner Form nicht.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6H_6 , 297 K): $\delta = 29.4$.

Versuchte Synthese von 106



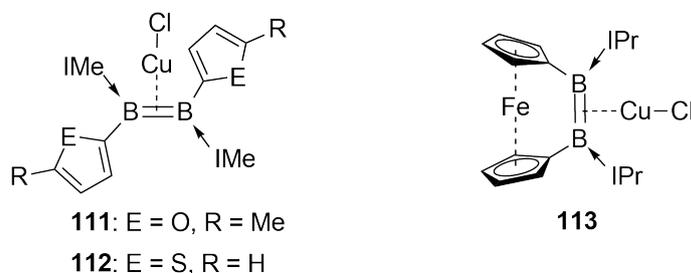
BCl_3 (2.00 g, 17.1 mmol) wurde bei -78°C einkondensiert und tropfenweise mit einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1,1-Trimethylsilylphenylethen (**105**) (1.00 g, 5.67 mmol) in Dichlormethan (5 mL) unter Rühren versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 min auf RT erwärmt und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen des erhaltenen braunen Feststoffs konnte die Bildung des gewünschten Produktes (**106**) ausgeschlossen werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 31.1$

2.4 Synthese von Diboren- π -Münzmetall-Komplexen

2.4.1 Diboren- π -Kupfer(I)chlorid-Komplexe

Allgemeine Synthese der Komplexe 111-113



Zu einer Lösung des jeweiligen Diborens in Benzol (5 mL) wurden zwei Äquivalente an CuCl zugegeben, wobei sich nach 1-4 h Rühren bei RT eine orangefarbene Suspension bildete. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und die Lösung auf ca. 1 mL

eingengt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Komplexe konnte keine vollständige Charakterisierung durchgeführt werden. Allerdings konnten durch Eindiffundieren von Hexan in konzentrierten Lösungen der Komplexe in Benzol orangefarbene Einkristalle erhalten werden.

Ansatz zur Darstellung von **111**:

85 (50 mg, 133 μmol); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 11.3$.

Ansatz zur Darstellung von **112**:

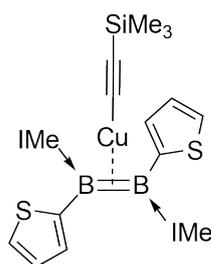
59 (50 mg, 132 μmol); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 14.8$.

Ansatz zur Darstellung von **113**:

109 (30 mg, 58.9 μmol); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 21.5$.

2.4.2 Diboren- π -Alkin-Komplexe

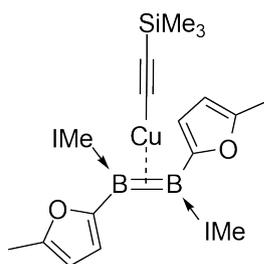
Synthese von **114**



Zu einer Lösung von **59** (100 mg, 263 μmol) in Benzol (10 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$ (42.3 mg, 263 μmol) in Benzol (3 mL) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von violett nach orangerot eintrat. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und das Produkt mit THF (3 x 3 mL) extrahiert. **114** wurde in Form von ziegelroten Kristallen erhalten (79.0 mg, 146 μmol , 56%).

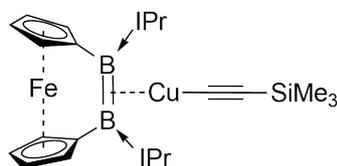
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.06$ (m, 2H, CH-Thienyl), 6.96 (m, 2H, CH-Thienyl), 6.39 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.91 (s, 4H, CH-IMe), 3.33 (s, 12H, CH_3 -IMe), 0.44 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 168.5$, 157.8, 107.3 (C_q), 125.7, 123.6, 120.7 (CH), 37.3 (CH_3 -IMe), 2.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 16.3$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -27.1$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{CuN}_4\text{S}_2\text{Si}$: C 51.07; H 5.78; N 10.36, S 11.87. Gefunden: C 50.87; H 5.82; N 10.5, S 11.7.

Synthese von **115**

Zu einer Lösung von **85** (40.0 mg, 106 μmol) in Benzol (2 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$ (17.0 mg, 106 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben, wobei ein Farbumschlag von rot nach rotbraun eintrat. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wurde das Filtrat mit Hexan versetzt, der entstandene Niederschlag isoliert und im HV getrocknet. Der Niederschlag wurde NMR-spektroskopisch untersucht und das Produkt im ^{11}B -NMR-Spektrum nachgewiesen. Die Isolierung von **115** in analysenreiner Form gelang bisher nicht.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 13.6$.

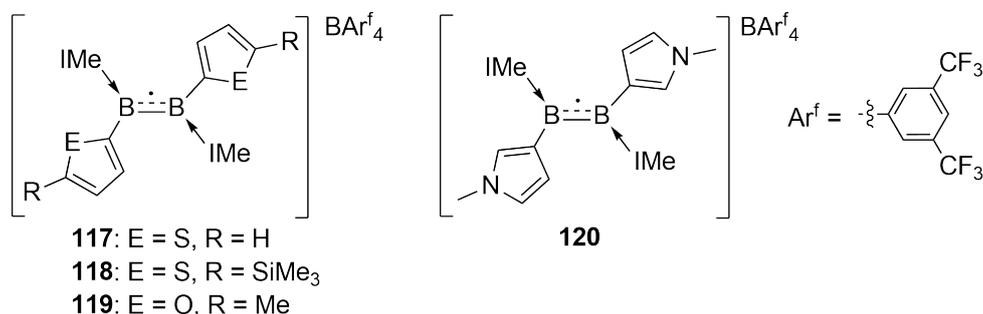
Synthese von **116**

Zu einer Lösung von **109** (35.0 mg, 68.5 μmol) in Benzol (2 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von $\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)$ (11.1 mg, 68.5 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von violett nach orange eintrat. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen wurde das Filtrat mit Hexan versetzt, der entstandene Niederschlag isoliert und im HV getrocknet (21.0 mg, 31.3 μmol , 46%). Das Produkt wurde in THF (3 x 3 mL) aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus gesättigter THF-Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen.

^{11}B -NMR (128 MHz, THF, 297 K): $\delta = 22.5$.

2.5 Synthese der Monoradikalkationen

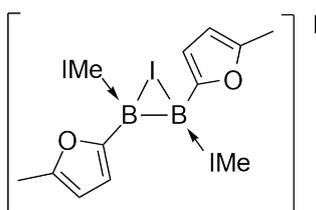
Allgemeine Synthese der Monoradikalkationen 117-120



Das jeweilige Diboren und (C₇H₇)(BAR^f₄) wurden vorgelegt, in THF (3 mL) gelöst und für 5 min bei RT gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ist dabei typisch für das entsprechende Monoradikalkation (**117**: rotbraun, **118**: rotbraun, **119**: grün, **120**: rot). Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile konnte anhand von EPR-Spektroskopie die Bildung der Monoradikalkationen **117-120** belegt werden. In den ¹¹B-NMR-Spektren wurde einzig die Resonanz des Gegenions [BAR^f₄]⁻ gefunden. Aufgrund der Labilität der Verbindungen in Lösung und im Festkörper konnte keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden.

2.6 Oxidation eines Diborens zum Dikation

Synthese von 121

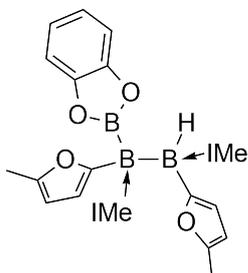


Zu einer Lösung von **85** (50.0 mg, 133 μmol) in Benzol (10 mL) wurde elementares Iod (16.9 mg, 133 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene schwarze Feststoff wurde durch Filtration über Celite abgetrennt und das hellgelbe Filtrat auf ca. 2 mL unter vermindertem Druck eingengt. ¹¹B-NMR-spektroskopische und EPR-spektroskopische Untersuchungen an Lösungen von **121** in Benzol zeigen keine Resonanzen. Nach einer Woche in Lösung konnte ein Einkristall zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung gewonnen werden.

2.7 Hydroborierungsreaktionen an Diborenen

2.7.1 Hydroborierungen mit Catecholboran (HBCat)

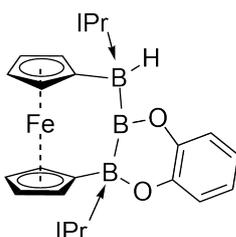
Synthese von **122**



Zu einer Lösung von **85** (50.0 mg, 133 μmol) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Catecholboran (15.9 mg, 133 μmol) in Toluol (5 mL) bei RT getropft, wobei sich die Reaktionsmischung gelb verfärbte. Nach 1 h Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Rohprodukt mit Benzol (3 x 4 mL) extrahiert. **85** wurde im HV getrocknet und in Form eines gelben amorphen Feststoffes isoliert (47.6 mg, 95.8 μmol , 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.89 (s, 6H, CH_3 -IMe), 3.44 (s, 6H, CH_3 -IMe), 5.75 (s, 2H, CH -IMe), 5.79 (s, 2H, CH -IMe), 6.05 (m, 1H, CH -Furanyl), 6.09 (m, 1H, CH -Furanyl), 6.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 1H, CH -Furanyl), 6.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 1H, CH -Furanyl), 6.83 (m, 2H, CH -Catechol), 7.12 (m, 2H, CH -Catechol); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 150.4, 150.0, 148.2 (C_q), 121.2 (CH -Catechol), 120.4 (CH -IMe), 119.3 (CH -IMe), 114.9 (CH -Furanyl), 111.6 (CH -Catechol), 110.8 (CH -Furanyl), 107.1 (CH -Furanyl), 106.2 (CH -Furanyl), 37.3 (CH_3 -IMe), 35.0 (CH_3 -IMe), 14.4 (CH_3), **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 44.2 (br), -24.0 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 79.4$ Hz), -28.1. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{B}_3\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$: C 64.98; H 6.58; N 10.45. Gefunden: C 64.96; H 6.78; N 10.16.

Synthese von 123

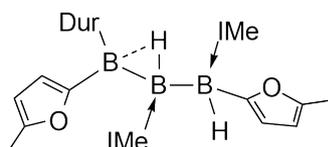


Zu einer Lösung von **109** (50.0 mg, 133 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Catecholboran (15.9 mg, 133 μmol) in Benzol (2 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt, wobei ein orangefarbener Farbumschlag eintrat. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wurde das Filtrat auf ca. 2 mL unter vermindertem Druck eingengt und mit Hexan (4 mL) versetzt. Der ausgefallene gelborange Feststoff wurde mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung wurden aus einer gesättigten Benzollösung erhalten. Die Isolierung hinreichender Mengen an analysenreinem Feststoff gelang bislang nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 94.7$ (br), -8.3 , -26.9 (br).

2.7.2 Hydroborierungen mit Durylboran (H_2BDur)

Synthese von 124

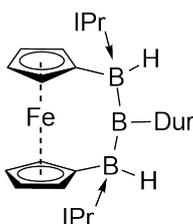


Zu einer Lösung von **85** (50.0 mg, 133 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Durylboran (19.4 mg, 133 μmol) in Benzol (5 mL) bei RT getropft, wobei sich die Reaktionsmischung gelb verfärbte. Nach 1 h Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das Rohprodukt mit Benzol (3 x 4 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im HV entfernt und **124** in Form eines gelben amorphen Feststoffes erhalten (43.1 mg, 83.0 μmol , 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 6.84$ (s, 1H, *H*-Dur), 6.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 1H, *CH*-Furanyl), 5.95 (s, 1H, *CH*-IMe), 5.91 (m, 1H, *CH*-Furanyl), 5.85 (m, 1H, *CH*-Furanyl), 5.78 (s, 1H, *CH*-IMe), 5.77 (s, 2H, *CH*-IMe), 5.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 1H, *CH*-Furanyl), 3.37 (s, 6H, *CH*₃-Me), 3.34, 3.18 (s, 3H, *CH*₃-Me) 3.13 (br q, Kopplung nicht aufgelöst, 1H, *BH*), 2.64,

2.31, 2.17, 2.14, 1.97, 1.95 (s, 3H, CH₃-Me); ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 155.1, 149.3, 132.5, 131.8, 131.6 (C_q), 122.2 (CH-Furanyl), 119.0, 118.6, 118.1 (CH-IMe), 111.7, 107.2, 105.6 (CH-Furanyl), 36.0, 35.8, 35.6, 21.2, 20.4, 20.0, 18.9, 14.4, 14.3 (CH₃); ¹¹B-NMR (160 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 74.6 (br), -18.0, -27.6 (d, ¹J_{B-H} = 75 Hz).

Synthese von 125



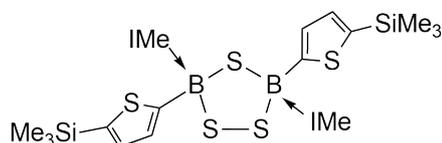
Zu einer Lösung von **85** (50.0 mg, 133 μ mol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Catecholboran (19.4 mg, 133 μ mol) in Benzol (2 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach gelb eintrat. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile wurde das Filtrat auf ca. 2 mL unter vermindertem Druck eingeeengt und mit Hexan (4 mL) versetzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Einkristalle zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung konnten aus einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden. Die Isolierung hinreichender Mengen an analysenreinem Feststoff zur weiteren Charakterisierung gelang bislang nicht.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 106.3 (br), -15.5 (br).

2.8 Reaktivität von Diborenen gegenüber elementaren Chalkogenen und Schwefel-übertragenden Verbindungen

2.8.1 Reaktionen mit elementarem Schwefel

Synthese von 126

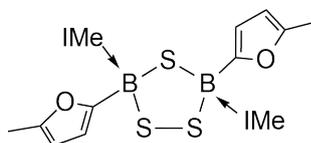


Zu einer Lösung von **60** (80.0 mg, 153 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von elementarem Schwefel (15.0 mg, 468 μmol) in Benzol (5 mL) bei RT getropft und für 1 h mit Ultraschall behandelt, wobei sich die Reaktionslösung von violett nach orange verfärbte. Die unlöslichen Komponenten wurden abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Nach Waschen mit Pentan (2 x 4 mL) wurde **126** aus einer gesättigten Benzollösung kristallisiert (72.6 mg, 117 μmol , 77%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 5.63 (s, 2H, CH-IME), 3.74 (s, 6H, CH_3 -IME), 0.29 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 139.4 (C_q), 135.2 (CH-Thienyl), 130.3 (CH-Thienyl), 121.1 (CH-IME), 37.9 (CH_3 -IME), 0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **$^{29}\text{Si-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -8.62. **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -1.6.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_5\text{Si}_2$ C_6H_6 : C 46.44; H 6.17; N 9.03. S 25.83 Gefunden: C 46.22; H 6.11; N 8.75. S 25.82.

Synthese von 127



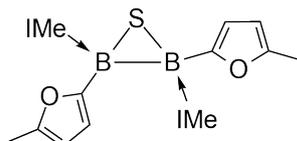
Zu einer Lösung von **85** (60.0 mg, 160 μmol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von elementarem Schwefel (15.0 mg, 468 μmol) in Benzol (5 mL) bei RT getropft und das Reaktionsgemisch für 1 h mit Ultraschall behandelt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Rohprodukt in Form eines amorphen, gelben Feststoffes nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV erhalten. Nach Waschen mit Pentan (2 x 4 mL) wurde **127** in Benzol (2 mL) aufgenommen und durch Eindiffundieren von Hexan

kristallisiert. Die Isolierung hinreichender Mengen an analysenreinem Feststoff zur weiteren Charakterisierung gelang bislang nicht.

^{11}B NMR (128 MHz, C_6H_6 , 297 K): $\delta = -4.2$.

2.8.2 Reaktionen mit Schwefel-übertragenden Reagenzien

Synthese von 128

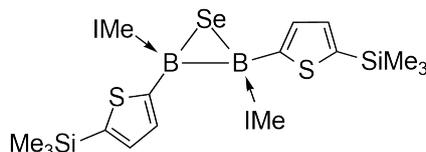


Eine Lösung von **85** (30.0 mg, 79.8 μmol) in Benzol (3 mL) wurde mit Triphenylphosphansulfid (95.0 mg, 323 μmol) versetzt und für zwei Tage bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile konnte das gewünschte Produkt mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Zudem konnten Einkristalle durch Eindiffundieren von Hexan in eine konzentrierte Lösung von **128** in Benzol erhalten werden.

^{11}B NMR (128 MHz, C_6H_6 , 297 K): $\delta = -19.8$.

2.8.3 Reaktionen mit elementarem Selen

Synthese von 129

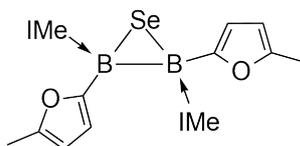


Eine Reaktionsmischung aus **60** (80.0 mg, 153 μmol) und elementarem Selen (18.0 mg, 228 μmol) in Benzol (5 mL) wurde bei RT 30 min gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange eintrat. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Selen wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das gelbe Rohprodukt mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. **129** wurde aus konzentrierter Acetonitrillösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert (30.2 mg, 50.0 μmol , 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.27$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.2$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.81 (s, 4H, CH-IMe), 3.72 (s, 6H, CH_3 -IMe), 3.11 (s, 6H, CH_3 -IMe), 0.32 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 170.7$, 168.6, 135.6 (C_q), 135.3, 126.8, 121.1, 118.6 (CH), 37.7, 35.5, 0.7 (CH_3); **$^{29}\text{Si-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 9.4$; **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -14.1$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{SeSi}_2$: C 47.77; H 6.35; N 9.28; S 10.63. Gefunden: C 48.40; H 6.64; N 9.53; S 10.27.

Synthese von 130



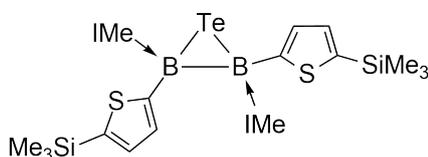
Eine Reaktionsmischung aus Diboren **85** (30.0 mg, 79.8 μmol) und elementarem Selen (16.0 mg, 202 μmol) in Benzol (4 mL) wurde bei RT für 30 min gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange eintrat. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Selen wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das gelbe Rohprodukt mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. **130** wurde aus konzentrierter Acetonitrillösung bei -30 °C kristallisiert (5.00 mg, 10.9 μmol , 14%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 5.99$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, CH-Furanyl), 5.93 (m, 1H, CH-Furanyl), 5.82 (s, 2H, CH-IMe), 3.55 (s, 6H, CH_3 -IMe), 2.11 (s, 3H, CH_3 -Furanyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 149.6$ (C_q), 119.5 (CH-IMe), 110.3 (CH-Furanyl), 106.6 (CH-Furanyl), 36.6 (CH_3 -IMe), 14.3 (CH_3 -Furanyl); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -17.1$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}$: C 52.79; H 5.76; N 12.31. Gefunden: C 52.60; H 5.81; N 12.25.

2.8.4 Reaktionen mit elementarem Tellur

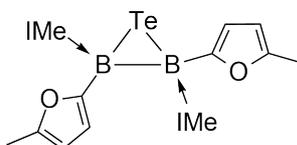
Synthese von 131



Eine Reaktionsmischung aus **60** (80.0 mg, 153 μmol) und elementarem Tellur (30.0 mg, 235 μmol) in Benzol (5 mL) wurde bei RT für 30 min gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange eintrat. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Tellurs wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und das gelbe Rohprodukt mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. **131** wurde aus konzentrierter Acetonitrillösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert (56.7 mg, 86.9 μmol , 57%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.15$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.15$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.98 (s, 2H, CH-IME), 5.81 (s, 2H, CH-IME), 3.89 (s, 6H, CH_3 -IME), 2.97 (s, 6H, CH_3 -IME), 0.29 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 169.4, 168.0, 136.4 (C_q), 135.6, 122.0, 118.6 (CH), 39.3, 35.2, 0.6 (CH_3); **$^{29}\text{Si-NMR}$** (99 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 9.2; **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -12.9. **Elementaranalyse** (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2\text{Te}$: C 44.20; H 5.87; N 8.59; S 9.83. Gefunden: C 44.23; H 5.87; N 8.69; S 9.76.

Synthese von 132



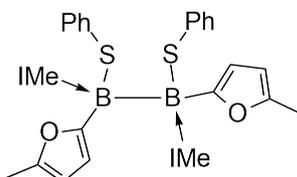
Eine Lösung von Diboren **85** (30.0 mg, 79.8 μmol) in Benzol (4 mL) wurde mit einem Überschuss an elementarem Tellur (17.0 mg, 133 μmol) versetzt und das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile durch Filtration wurde dem Filtrat Hexan (3 mL) zugegeben. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (2 mL) gewaschen und in Acetonitril aufgenommen. Aus einer konzentrierten Acetonitrillösung konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle erhalten werden. Die Isolierung größerer Mengen an analytisch reinen Feststoff gelang bisher nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -15.3.

2.9 Reaktivität von Diborenen gegenüber Dichalkogenen

2.9.1 Reaktionen mit Diphenyldisulfid

Synthese von 133

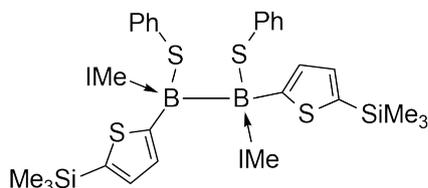


Zu einer Lösung von Diboren **85** (50.0 mg, 133 μmol) in THF wurde 1,2-Diphenyldisulfid (29.0 mg, 133 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach gelb eintrat. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt mit Pentan (3 mL) gewaschen und in Benzol umkristallisiert. **133** wurde in Form eines analysenreinen farblosen Feststoffes isoliert (58.8 mg, 98.9 μmol , 74%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.49 (m, 4H, CH-Ph), 6.98 (m, 4H, CH-Ph), 6.84 (s, 2H, CH-Ph), 6.74 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, CH-Furanyl), 5.78 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, CH-Furanyl), 5.51 (s, 2H, CH-IME), 5.39 (s, 2H, CH-IME), 3.93 (s, 6H, CH_3 -IME), 3.01 (s, 6H, CH_3 -IME), 1.95 (s, 6H, CH_3 -Furanyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 172.0, 169.3, 149.6, 147.0 (C_q), 130.7, 128.6, 122.3 (CH-Ph), 120.9, 119.5 (CH-IME), 116.1, 106.3 (CH-Furanyl), 39.3, 36.7 (CH_3 -IME), 13.8 (CH_3 -Furanyl); $^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -13.5.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: C 67.87, H 6.29, N 8.33, S 9.54. Gefunden: C 67.90, H 6.26, N 8.43, S 9.06.

Versuchte Synthese von 134

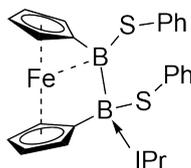


Diboren **60** (60.0 mg, 114 μmol) wurde mit 1,2-Diphenyldisulfid (25.0 mg, 115 μmol) in 6 mL Benzol gelöst und für 30 min gerührt, wobei sich die Reaktionslösung braun färbte. Die Reaktionslösung wurde auf ca. 2 mL eingeeengt und mit 4 mL Hexan versetzt. Der ausgefallene gelbbraune Feststoff wurde mit Pentan gewaschen (2 x 1 mL) und im

Hochvakuum getrocknet und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Das gewünschte Produkt konnte nicht identifiziert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -4.3, -10.2, -16.3, -21.1$.

Synthese von 135

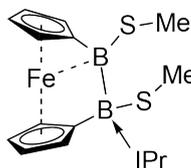


Ein Reaktionsgemisch aus **109** (100 mg, 196 μmol) und Diphenyldisulfid (43.0 mg, 197 μmol) in THF (10 mL) wurde für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde der entstandene schwarze Feststoff mittels Filtration abgetrennt und das Filtrat unter vermindertem Druck auf ca. 3 mL eingengt. Nach Zugabe von Hexan (5 mL) fiel ein gelber Niederschlag aus, der mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen wurde und im HV getrocknet wurde. Einkristalle konnten aus einer Lösung von **135** in Benzol durch langsames Eindiffundieren von Hexan erhalten werden. Die gefundenen $^{11}\text{B-NMR}$ -Resonanzen weisen zudem auf die Bildung von **135** hin. Jedoch gelang die Isolierung hinreichender Mengen an analytisch reinem Produkt zur weiteren NMR-spektroskopischen Charakterisierung nicht.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 52.8, -13.8$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{S}_2$: C 64.62, H 5.95, N 4.86, S 11.13. Gefunden: C 65.57, H 6.16, N 5.00, S 10.72.

Synthese von 136



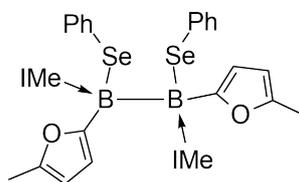
Ein Reaktionsgemisch aus **109** (30.0 mg, 58.8 μmol) und Dimethyldisulfid (6.00 mg, 63.7 μmol) in THF (3 mL) wurde für 1 h bei RT gerührt. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde mittels Filtration abgetrennt und das Filtrat mit Hexan (2 mL) versetzt und für weitere 30 min gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit

Pentan (2 x 0.5 mL) gewaschen. Einkristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine Lösung von **136** in Benzol erhalten werden. Die gefundenen ^{11}B -NMR-Resonanzen weisen zudem auf die Bildung von **136** hin. Jedoch gelang die Isolierung hinreichender Mengen an analytisch reinem Produkt zur weiteren NMR-spektroskopischen Charakterisierung nicht.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 41.5, -11.9$.

2.9.2 Reaktionen mit Diphenyldiselenid

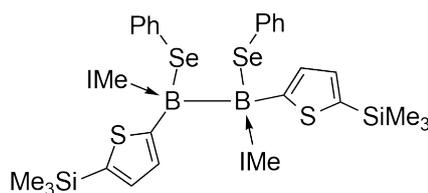
Synthese von **137**



Diboren **85** (80.0 mg, 213 μmol) wurde in THF gelöst und mit 1,2-Diphenyldiselenid (66.0 mg, 211 μmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange eintrat. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Rohprodukt mit Pentan (2 mL) gewaschen. Orangefarbene Einkristalle wurden durch Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **137** erhalten (86.0 mg, 125 μmol , 59%).

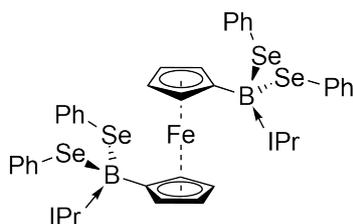
^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.53$ (m, 4H, CH-Ph), 6.90 (m, 8H, CH-Ph, CH-Furanyl), 5.80 (s, 2H, CH-Furanyl), 5.44 (s, 2H, CH-IMe), 5.41 (s, 2H, CH-IMe), 3.98 (s, 6H, CH_3 -IMe), 3.00 (s, 6H, CH_3 -IMe), 1.93 (s, 6H, CH_3 -Furanyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 172.2, 169.2, 150.0, 138.7$ (C_q), 134.4, 127.8, 123.7, 120.9, 119.5, 117.0, 106.5 (CH), 40.0, 36.4, 13.8 (CH_3); ^{11}B -NMR (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -13.1$; ^{77}Se -NMR (57.2 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 164.5$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{Se}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: C 59.56, H 5.52, N 7.31. Gefunden: C 59.33, H 5.50, N 7.41.

Synthese von 138

Zu einer Lösung von Diboren **60** (60.0 mg, 114 μmol) in THF wurde 1,2-Diphenyldiselenid (36.0 mg, 115 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei RT gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange eintrat. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde ein nicht analytisch reiner ockerfarbener Feststoff erhalten, der anschließend mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen und im HV getrocknet wurde. Das Produkt konnte mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -8.6$.

Synthese von 139

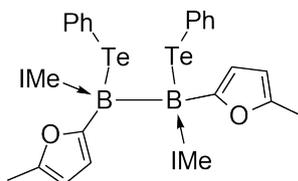
Ein Reaktionsgemisch aus **109** (100 mg, 196 μmol) und Diphenyldiselenid (125 mg, 400 μmol) in THF (10 mL) wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV und dem Waschen des gelben Feststoffes mit Pentan (2 x 2 mL) wurde das Produkt mit Benzol (2 x 2 mL) extrahiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV entfernt und **139** als analysenreiner gelber Feststoff isoliert (123 mg, 108 μmol , 55%).

^1H -NMR (500 MHz, D_8 -THF, 297 K): $\delta = 7.36$ (s, 4H, CH-IPr), 7.02 (m, 8H, CH-Ph), 6.89 (m, 12H, CH-Ph), 5.56 (m, 4H, CH-isoPropyl), 4.47 (m, 4H, CH-Cp), 4.08 (m, 4H, CH-Cp), 1.09 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, 24H, CH_3 -isoPropyl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, D_8 -THF, 297 K): $\delta = 137.6$ (C_q), 133.6, 128.5, 124.4 (CH-Ph), 119,0 (CH-IPr), 76.5, 73.9 (CH-Cp), 50.9 (CH-isoPropyl), 23.3 (CH_3 -isoPropyl); ^{11}B -NMR (160 MHz, D_8 -THF, 297 K): $\delta = -8.1$; ^{77}Se -NMR (95.4 MHz, D_8 -THF, 297 K): $\delta = 199.6$.

Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{52}H_{60}B_2FeN_4Se_4$: C 55.06, H 5.33, N 4.94.
Gefunden: C 55.24, H 5.65, N 5.37.

2.9.3 Reaktionen mit Diphenylditellurid

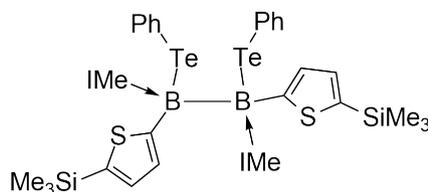
Versuchte Synthese von 140



Zu einer Lösung von Diboren **85** (50.0 mg, 133 μ mol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Diphenylditellurid (54.4 mg, 133 μ mol) in Benzol (2 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde ein rotes Öl isoliert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte die Bildung von **140** nachgewiesen werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -15.3$.

Versuchte Synthese von 141

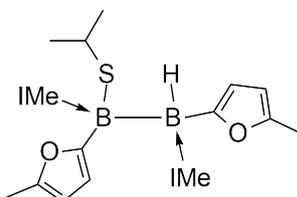


Zu einer Lösung von Diboren **60** (50.0 mg, 95.3 μ mol) in Benzol (5 mL) wurde eine Lösung von Diphenylditellurid (39.0 mg, 95.2 μ mol) in Benzol (2 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde ein rotes Öls erhalten. Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

2.10 Reaktivität von Diborenen gegenüber Thiolen

2.10.1 Reaktionen mit *iso*Propylthiol

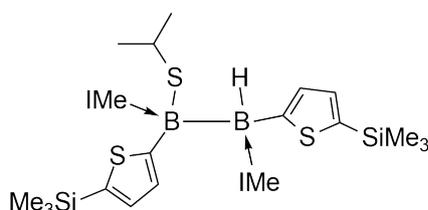
Synthese von **142**



Eine Lösung von Diboren **85** (50.0 mg, 133 μmol) in Benzol (4 mL) wurde mit einer Lösung von *iso*Propylthiol (11.4 mg, 150 μmol) in Benzol (1 mL) versetzt und für 30 min bei RT gerührt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit und das Filtrat anschließend mit Hexan (5 mL) versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im HV getrocknet (32.6 mg, 72.1 μmol , 54%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 6.28 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 1H, CH-Furanyl), 6.00 (m, 1H, CH-Furanyl), 5.94 (m, 1H, CH-Furanyl), 5.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 1H, CH-Furanyl), 5.77 (s, 2H, CH-IMe), 5.69 (s, 2H, CH-IMe), 3.50 (s, 6H, CH_3 -IMe), 3.37 (s, 6H, CH_3 -IMe), 3.20 (s, 1H, BH), 2.91 (m, 1H, CH-*iso*Propyl), 2.25 (s, 3H, CH_3 -Furanyl), 2.23 (s, 3H, CH_3 -Furanyl), 1.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3 -*iso*Propyl), 0.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3 -*iso*Propyl); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (126 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 149.8, 148.6 (C_q), 120.4, 119.3, 113.7, 110.8, 107.0, 105.9 (CH), 37.4, 36.4, 33.3, 28.7, 27.6, 14.3 (CH_3); **$^{11}\text{B-NMR}$** (160 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -13.9, -23.4 (d, $^1J_{\text{B-H}} = 74.3$ Hz).

Synthese von **143**



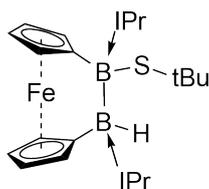
Eine Lösung von **60** (15.0 mg, 28.6 μmol) in Benzol (1 mL) wurde mit einer Lösung von *iso*Propylthiol (5.70 mg, 74.8 μmol) in Benzol (0.5 mL) versetzt und für 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde **143** als ockerfarbener

Feststoff erhalten, der mit Pentan (2 x 1 mL) gewaschen und im HV getrocknet wurde. Das Produkt konnte mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -11.4, -22.8$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 77.7$ Hz).

2.10.2 Reaktionen mit *t*Butylthiol

Synthese von **144**



Zu einer Lösung von **109** (39.0 mg, 76.5 μmol) in Benzol (2 mL) wurde eine Lösung von *t*Butylthiol (7.00 mg, 77.6 μmol) in Benzol (0.8 mL) zugetropft und bei RT für 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie untersucht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde ein orangefarbenes Öl erhalten. Das Produkt konnte mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Isolierung von **144** in analytisch reiner Form gelang bislang nicht.

^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = -7.0, -19.7$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 76$ Hz).

3 Cyclovoltammetrie

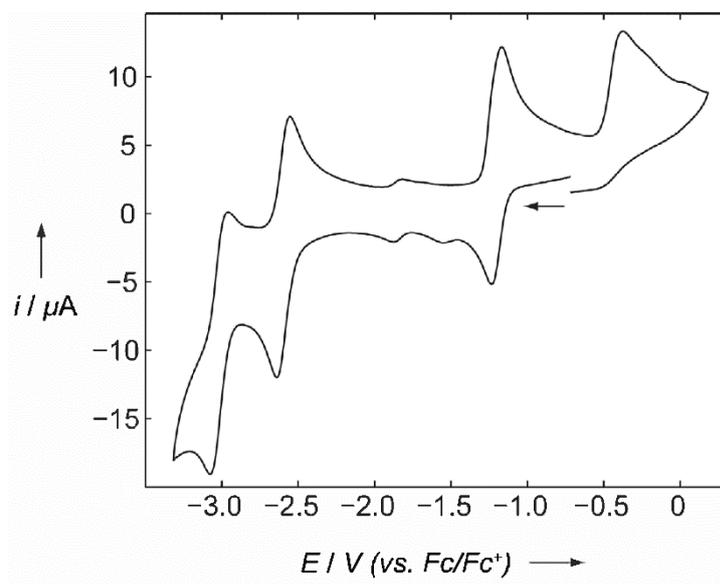


Abbildung 33: Cyclovoltammogramm von **95**, aufgenommen bei Raumtemperatur in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} , Pt/[Bu₄N][PF₆]/Ag. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard kalibriert.

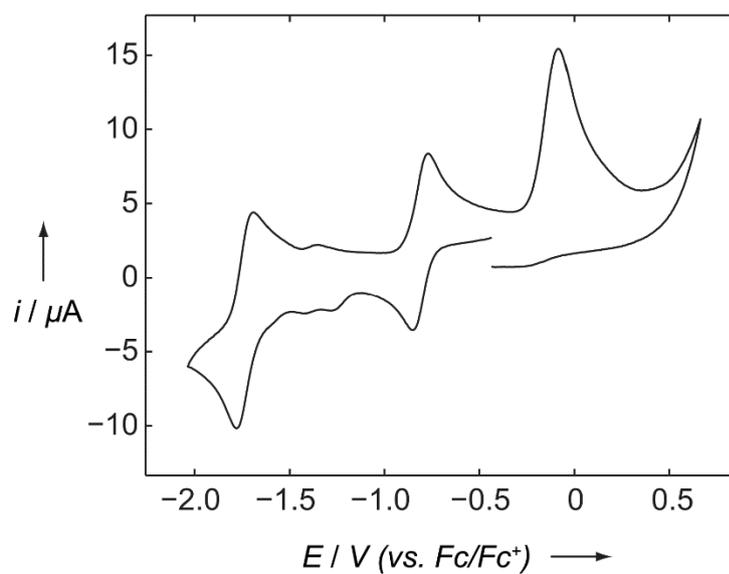


Abbildung 34: Cyclovoltammogramm von **99**, aufgenommen bei Raumtemperatur in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} , Pt/[Bu₄N][PF₆]/Ag. Die Potentiale wurden gegen Fc/Fc⁺ als internen Standard kalibriert.

4 UV-Vis Absorptionsspektren

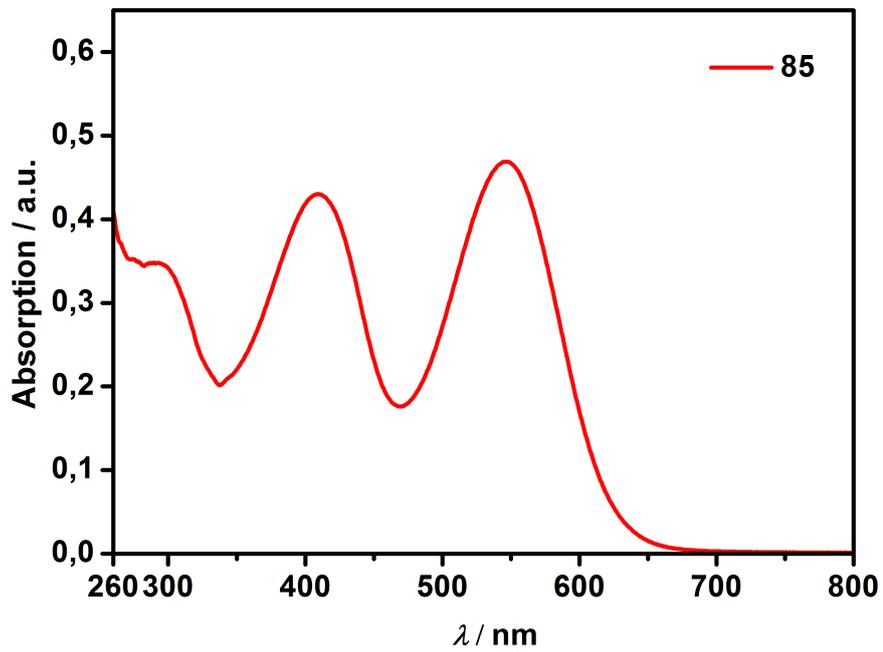


Abbildung 35: UV-Vis Absorptionsspektren des Diborens **85**, aufgenommen in Et₂O.

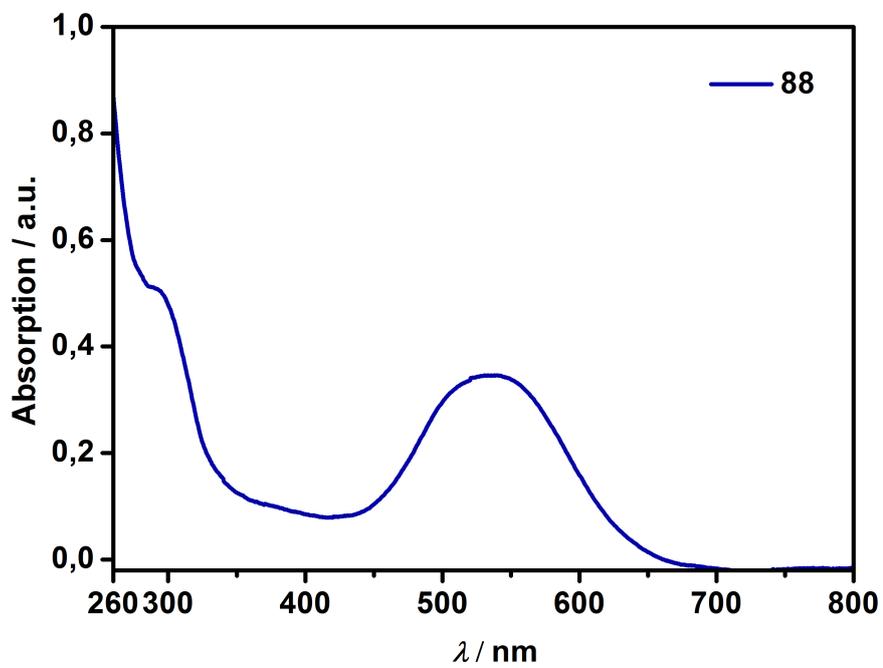


Abbildung 36: UV-Vis Absorptionsspektren des Diborens **88**, aufgenommen in Et₂O.

5 Quantenchemische Rechnungen

5.1 TD-DFT-Rechnungen zum Furanyl-substituierten Diboren

In Zusammenarbeit mit Dr. Ashwini K. Phukan wurden quantenchemische Rechnungen an Verbindung **85** angefertigt. Die Optimierung der Geometrie und Berechnung der elektronischen Anregungen wurden mit dem B3LYP/cc-pVDZ Basissatz^[261-264] unter Verwendung des Gaussian 09 Programmpakets^[265] durchgeführt. Die berechnete Struktur stellt ein Minimum auf der Potentialoberfläche dar, wobei die optimierte Geometrie eine etwas stärkere Abwinkelung der Furanylsubstituenten von der B=B-Einheit gegenüber der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Struktur zeigt. TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory)-Rechnungen^[266-267] wurden von den in der Gasphase optimierten Strukturen angefertigt um die berechneten elektronischen Anregungen mit den experimentell bestimmten Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum zu vergleichen.

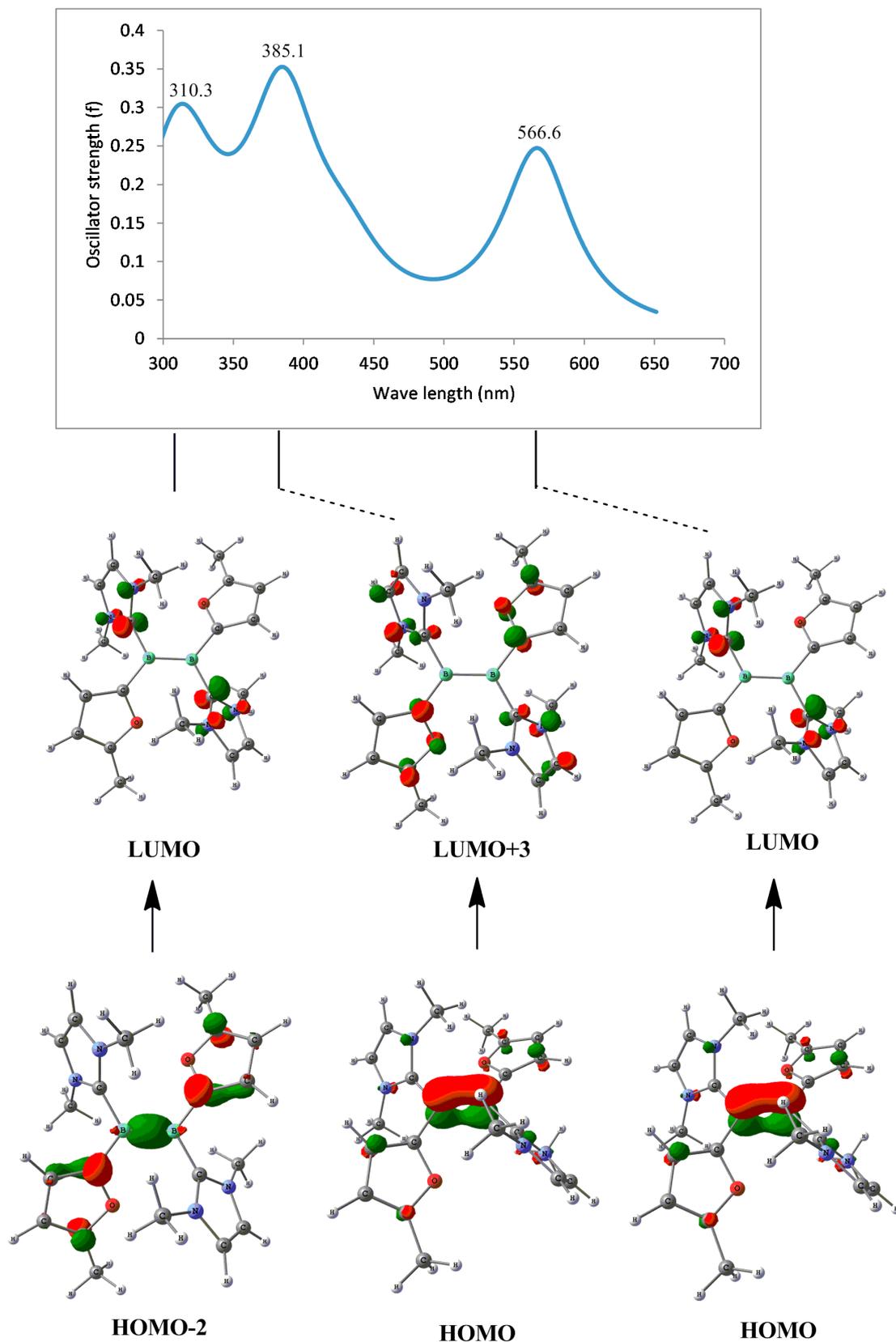


Abbildung 37: Berechnetes UV-Vis Absorptionsspektrum von **85** und Zuordnung der beteiligten Grenzorbitale.

5.2 TD-DFT-Rechnungen zu den Diborenen mit derivatisierten Thiophensubstituenten

In Zusammenarbeit mit Dr. Mehmet A. Celik wurden quantenchemische Rechnungen angefertigt um die energetische Lage der Grenzorbitale der Diborene **59**, **95** und **99** zu bestimmen und mit den Beobachtungen aus den experimentell bestimmten UV-Vis-Absorptionsspektren zu korrelieren. Die Optimierung der Geometrie wurde mit dem Basissatz B3LYP/6-311G* vorgenommen^[263-264, 268-269]. Zur Berechnung wurde das Gaussian 09, Revision D. 0.1 Programm Paket verwendet.^[270] Die Strukturen wurden als Minima auf den Potentialenergieoberflächen bestimmt.

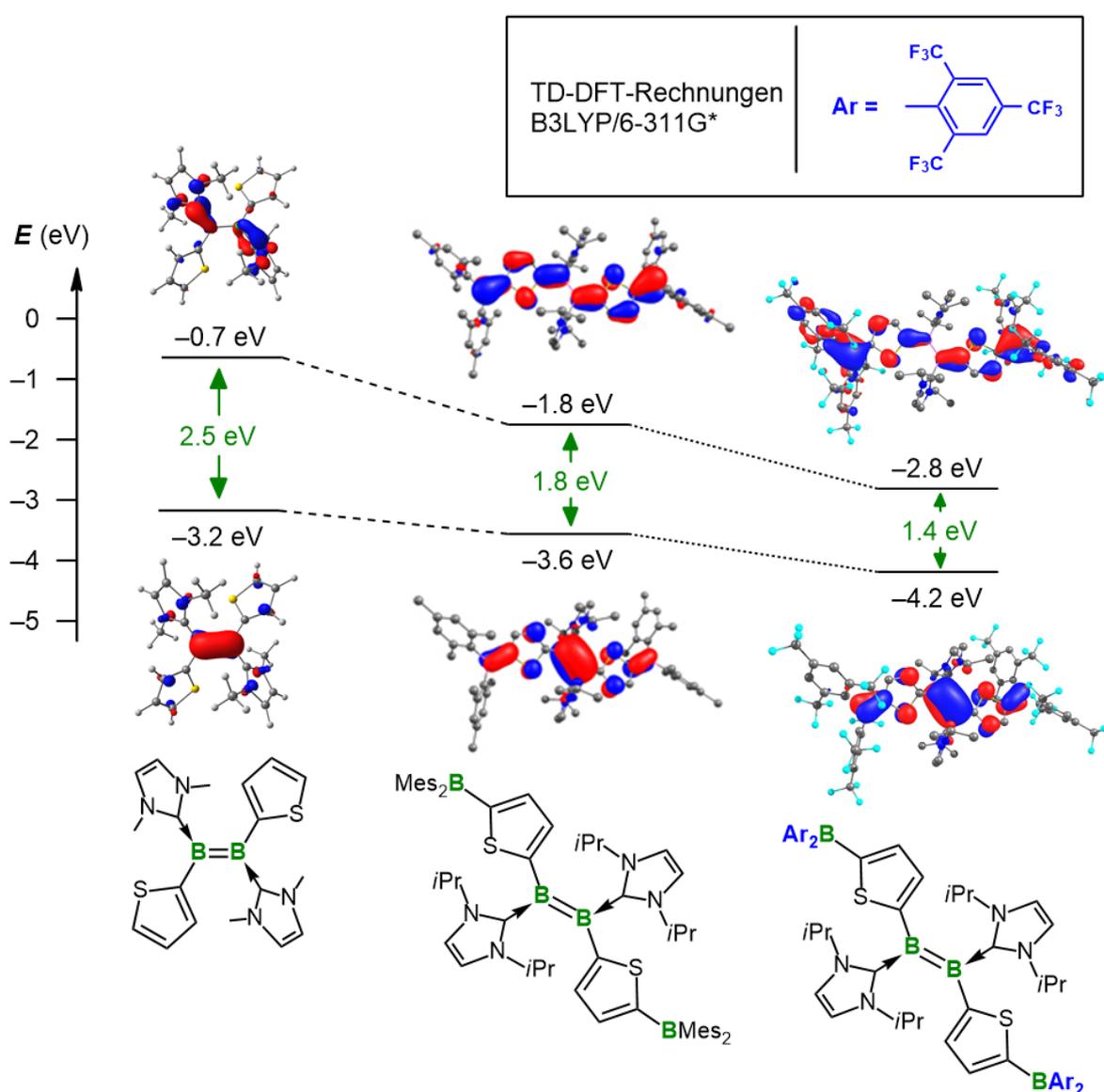


Abbildung 38: Berechnete energetische Lage der Grenzorbitale für **85**, **95**, und **99** in der Gasphase.

6 Kristallstrukturanalyse

Alle Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker D8 APEX I-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator, mit einem Bruker X8 APEX II-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator oder mit einem Bruker D8 QUEST-Diffraktometer mit Multilayer-Spiegel-Monochromator gesammelt. Die Strukturen wurden unter Verwendung direkter Methoden gelöst, nach der Methode *full-matrix least squares on F^2* mittels ShelX Software Paket^[271] verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt. Sämtlichen Wasserstoffatomen wurden soweit nicht anders vermerkt idealisierte Positionen zugewiesen und diese wurden in die Berechnung der Strukturfaktoren mit einbezogen. Ausgewählte Kristallographische Daten (CIF) wurden beim *Cambridge Crystallographic Database Centre* (CCDC) hinterlegt und können unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif angefordert werden. Im Folgenden sind wichtige Daten und Parameter der Strukturbestimmungen, sowie gegebenenfalls die CCDC-Nummern der Verbindungen angegeben.

Tabelle 2. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **84**, **85** und **87**.

Verbindung	84	85	87
CCDC-Nummer	963968	963969	
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₃ BCl ₂ N ₂ O	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ N ₄ O ₂	C ₁₀ H ₁₄ BCl ₂ N ₃
M [g mol ⁻¹]	258.93	376.07	257.95
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.7786(4)	14.746(7)	7.7049(11)
<i>b</i> [Å]	16.8158(8)	8.879(5)	8.5007(13)
<i>c</i> [Å]	9.4347(5)	15.272(7)	9.5314(14)
α [°]	90.00	90.00	95.163(5)
β [°]	98.9080(10)	90.00	99.336(5)
γ [°]	90.00	90.00	93.673(5)
Volumen [Å ³]	1219.20(11)	1999.6(17)	611.54(16)
<i>Z</i>	4	4	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.411	1.249	1.401
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.511	0.081	0.505
<i>F</i> (000)	536	800	268
Beugungsbereich	2.42 bis 26.74°	2.29 bis 26.86°	2.18 bis 26.37°
Gemessene Reflexe	19439	20082	11349
Unabhängige Reflexe	2591	2238	2506
Min./Max. Transmission	0.5454/0.7454	0.7958/0.8865	0.6307/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2591 / 148 / 0	2238 / 259 / 1	2506 / 148 / 43
GOF von <i>F</i> ²	1.037	1.045	1.092
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0252, w R ² = 0.0665	R ₁ = 0.0368, w R ² = 0.0902	R ₁ = 0.0332, w R ² = 0.0838
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0270, w R ² = 0.0679	R ₁ = 0.0429, w R ² = 0.0938	R ₁ = 0.0383, w R ² = 0.0871
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.384 / -0.183	0.328 / -0.176	0.357 / -0.288

Tabelle 3. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **94**, **95** und **98**.

Verbindung	94	95	98
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₅ H ₅₀ B ₂ Br ₂ N ₂ OS	-	C ₃₁ H ₂₂ B ₂ Br ₂ F ₁₈ N ₂ S
M [g mol⁻¹]	728.27	-	978.01
Temperatur [K]	100(2)	-	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	-	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	-	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.998(4)	-	44.436(9)
<i>b</i> [Å]	14.767(6)	-	13.155(3)
<i>c</i> [Å]	32.297(13)	-	12.890(3)
α [°]	90.00	-	90.00
β [°]	93.796(14)	-	93.54(3)
γ [°]	90.00	-	90.00
Volumen [Å³]	3806(3)	-	7520(3)
Z	4	-	8
Berechnete Dichte [mg m⁻³]	1.271	-	1.728
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	2.212	-	2.328
<i>F</i>(000)	1512	-	3840
Beugungsbereich	1.26 to 26.37°	-	0.92 to 26.64°
Gemessene Reflexe	26479	-	52088
Unabhängige Reflexe	7751	-	7910
Min./Max. Transmission	0.5367/0.7454	-	0.5618/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	7751 / 400 / 0	-	7910 / 540 / 150
GOF von <i>F</i>²	1.113	-	1.027
Finale R-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0478, w R ² = 0.0996	-	R ₁ = 0.0444, w R ² = 0.0748
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0624, w R ² = 0.1039	-	R ₁ = 0.0776, w R ² = 0.0850
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.728 / -0.523	-	0.756 / -0.530

Tabelle 4. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **102**, **109** und **111**.

Verbindung	102	109	111
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₉ H ₁₉ BCl ₂ N ₂	C ₂₈ H ₄₀ B ₂ FeN ₄	C ₂₆ H ₃₂ B ₂ ClCuN ₄ O ₂
M [g mol⁻¹]	357.07	510.11	553.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	14.8120(8)	15.4405(5)	10.059(4)
<i>b</i> [Å]	7.9602(4)	11.3256(4)	11.316(6)
<i>c</i> [Å]	15.6017(8)	16.1481(6)	24.288(11)
α [°]	90.00	90	90.00
β [°]	105.320(2)	107.1200(10)	90.00
γ [°]	90.00	90	90.00
Volumen [Å³]	1774.17(16)	2698.74(16)	2765(2)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m⁻³]	1.337	1.255	1.329
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.368	0.582	0.916
<i>F</i>(000)	744	1088	1152
Beugungsbereich	2.71 bis 26.37°	1.380 bis 26.742°	1.99 bis 26.80°
Gemessene Reflexe	27148	30433	12889
Unabhängige Reflexe	3612	5737	5731
Min./Max. Transmission	0.6861/0.7454	0.6808/0.7454	0.5670/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	3612 / 219 / 63	5737 / 324 / 0	5731 / 331 / 0
GOF von <i>F</i>²	1.044	1.044	1.069
Finale R-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0283, w R ² = 0.0702	R ₁ = 0.0275, w R ² = 0.0647	R ₁ = 0.0408, w R ² = 0.0852
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0347, w R ² = 0.0738	R ₁ = 0.0337, w R ² = 0.0674	R ₁ = 0.0493, w R ² = 0.0883
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.323 / -0.216	0.346 / -0.300	0.811 / -0.419

Tabelle 5. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **112**, **114** und **116**.

Verbindung	112	114	116
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ ClCuN ₄ S ₂	-	C ₃₃ H ₄₉ B ₂ CuFeN ₄ Si
M [g mol⁻¹]	557.23	-	670.86
Temperatur [K]	100(2)	-	103
Kristallsystem	Monoklin	-	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	-	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15.536(3)	-	14.747(2)
<i>b</i> [Å]	9.0084(15)	-	10.969(2)
<i>c</i> [Å]	19.989(3)	-	21.202(5)
α [°]	90	-	90
β [°]	111.699(6)	-	92.204(17)
γ [°]	90	-	90
Volumen [Å³]	2599.3(8)	-	3427.2(12)
Z	4	-	4
Berechnete Dichte [mg m⁻³]	1.424	-	1.300
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	1.124	-	1.107
<i>F</i>(000)	1152	-	1416
Beugungsbereich	1.411 bis 26.762°	-	1.653 bis 26.768°
Gemessene Reflexe	47158	-	48930
Unabhängige Reflexe	5498	-	7286
Min./Max. Transmission	0.6433/0.7454	-	0.5924/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	5498 / 397 / 608	-	7286 / 390 / 0
GOF von <i>F</i>²	1.049	-	1.079
Finale R-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0366, w R ² = 0.0987	-	R ₁ = 0.0441, w R ² = 0.0959
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0412, w R ² = 0.1025	-	R ₁ = 0.0612, w R ² = 0.1025
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	1.467 / -1.080	-	0.818 / -0.465

Tabelle 6. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **121**, **122** und **123**.

Verbindung	121	122	123
CCDC-Nummer		963971	
Empirische Formel	$C_{26}H_{32}B_2I_2N_4O_2$	$C_{29}H_{34}B_3N_4O_4$	$C_{40}H_{51}B_3FeN_4O_2$
M [g mol ⁻¹]	707.98	535.03	708.12
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2	<i>P</i> -1	<i>P</i> `1
<i>a</i> [Å]	33.617(12)	11.1273(7)	11.314(4)
<i>b</i> [Å]	8.173(3)	11.1302(7)	12.046(5)
<i>c</i> [Å]	23.574(8)	12.4526(8)	15.711(5)
α [°]	90.00	109.499(2)	78.45(3)
β [°]	112.862(7)	94.100(2)	83.42(3)
γ [°]	90.00	97.030(2)	63.408(17)
Volumen [Å ³]	5968(4)	1432.42(16)	1875.2(12)
<i>Z</i>	8	2	2
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.576	1.240	1.254
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.136	0.081	0.442
<i>F</i> (000)	2784	566	752
Beugungsbereich	1.87 bis 26.37°	1.75 bis 26.37°	1.323 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	36777	26722	42741
Unabhängige Reflexe	11820	5850	7386
Min./Max. Transmission	0.6599/0.7454	0.6925/0.7454	0.6043/0.7457
Daten / Parameter / Einschränkungen	11820 / 661 / 1	5850 / 371 / 109	7386 / 434 / 0
GOF von <i>F</i> 2	0.983	1.025	1.007
Finale R-Werte [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0237, w R ² = 0.0441	R ₁ = 0.0420, w R ² = 0.1025	R ₁ = 0.0438, w R ² = 0.1190
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0267, w R ² = 0.0453	R ₁ = 0.0526, w R ² = 0.1095	R ₁ = 0.0548, w R ² = 0.1265
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.915 / -0.675	0.408 / -0.214	1.176 / -0.532

Tabelle 7. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **124**, **125** und **126**.

Verbindung	124	125	126
CCDC-Nummer			1059328
Empirische Formel	-	C ₃₈ H ₅₅ B ₃ FeN ₄	C ₃₀ H ₄₄ B ₂ N ₄ S ₅ Si ₂
M [g mol ⁻¹]	-	656.14	698.79
Temperatur [K]	-	100(2)	100(2)
Kristallsystem	-	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	-	C ₂ /c	P-1
a [Å]	-	14.947(4)	14.569(7)
b [Å]	-	12.846(4)	15.974(7)
c [Å]	-	19.980(3)	18.321(10)
α [°]	-	90	75.848(18)
β [°]	-	108.298(12)	69.741(19)
γ [°]	-	90	89.129(14)
Volumen [Å ³]	-	3642.2(15)	3867(3)
Z	-	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	-	1.197	1.200
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	-	0.446	0.387
F(000)	-	1408	1480
Beugungsbereich	-	2.147 bis 26.021°	2.169 bis 26.834°
Gemessene Reflexe	-	32451	99986
Unabhängige Reflexe	-	3580	16084
Min./Max. Transmission	-	0.7151/0.7457	0.6085/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	-	3580 / 220 / 0	16084 / 771 / 0
GOF von F ²	-	1.072	1.045
Finale R-Werte [I>2σ(I)]	-	R ₁ = 0.0309, w R ² = 0.0728	R ₁ = 0.0846, w R ² = 0.1983
R-Werte (alle Daten)	-	R ₁ = 0.0357, w R ² = 0.0752	R ₁ = 0.1449, w R ² = 0.2215
Max./Min. Restelektronendichte	-	0.319 / -0.318	1.099 / -0.610
[e·Å ⁻³]			

Tabelle 8. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **127**, **128** und **129**.

Verbindung	127	128	129
CCDC-Nummer			1451405
Empirische Formel	-	-	C ₂₈ H ₄₄ B ₂ N ₆ O ₀ S ₂ SeSi ₂
M [g mol ⁻¹]	-	-	685.57
Temperatur [K]	-	-	100(2)
Kristallsystem	-	-	Monoklin
Raumgruppe	-	-	C 2/c
a [Å]	-	-	13.6250(19)
b [Å]	-	-	10.732(4)
c [Å]	-	-	25.105(4)
α [°]	-	-	90
β [°]	-	-	103.819(12)
γ [°]	-	-	90
Volumen [Å ³]	-	-	3564.7(16)
Z	-	-	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	-	-	1.277
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	-	-	1.265
F(000)	-	-	1432
Beugungsbereich	-	-	2.444 bis 26.782°
Gemessene Reflexe	-	-	34823
Unabhängige Reflexe	-	-	3793
Min./Max. Transmission	-	-	0.7048/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	-	-	3793 / 192 / 0
GOF von F ²	-	-	1.041
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	-	-	R ₁ = 0.0236, w R ² = 0.0605
R-Werte (alle Daten)	-	-	R ₁ = 0.0259, w R ² = 0.0619
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	-	-	0.374 / -0.243

Tabelle 9. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **130**, **131** und **132**.

Verbindung	130	131	132
CCDC-Nummer		1451406	
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ N ₄ O ₂ Se	C ₂₈ H ₄₄ B ₂ N ₆ S ₂ Si ₂ Te	C ₂₆ H ₃₂ B ₂ N ₄ O ₂ Te
M [g mol ⁻¹]	455.03	734.21	581.77
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 41/ <i>a</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.8055(14)	13.729(3)	14.528(6)
<i>b</i> [Å]	13.8055(14)	10.928(2)	8.934(4)
<i>c</i> [Å]	22.585(5)	25.006(6)	20.621(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	103.925(6)	92.442(15)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4304.5(13)	3641.3(14)	2674.0(18)
<i>Z</i>	8	4	4
Berechnete Dichte [mg m ⁻³]	1.404	1.339	1.445
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.768	1.024	1.142
<i>F</i> (000)	1872	1504	1176
Beugungsbereich	2.758 bis 26.718°	2.410 bis 26.794°	2.375 bis 26.741°
Gemessene Reflexe	14933	36485	27851
Unabhängige Reflexe	2276	3876	5670
Min./Max. Transmission	0.6883/0.7454	0.6296/0.7454	0.6874/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	2276 / 135 / 0	3876 / 192 / 0	5670 / 322 / 0
GOF von <i>F</i> 2	1.113	1.137	1.028
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0212, <i>w</i> R ² = 0.0522	R ₁ = 0.0313, <i>w</i> R ² = 0.0607	R ₁ = 0.0327, <i>w</i> R ² = 0.0569
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0246, <i>w</i> R ² = 0.0538	R ₁ = 0.0391, <i>w</i> R ² = 0.0628	R ₁ = 0.0586, <i>w</i> R ² = 0.0627
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.315 / -0.322	0.663 / -0.446	0.644 / -0.503

Tabelle 10. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **133**, **135** und **136**.

Verbindung	133	135	136
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₈ H ₄₂ B ₂ N ₄ O ₂ S ₂	C ₃₇ H ₄₀ B ₂ FeN ₂ S ₂	-
M [g mol⁻¹]	672.49	654.30	-
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	-
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	-
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> -1	-
<i>a</i> [Å]	10.266(3)	9.116(3)	-
<i>b</i> [Å]	29.558(6)	14.469(6)	-
<i>c</i> [Å]	12.154(3)	15.055(3)	-
α [°]	90	110.727(16)	-
β [°]	95.736(11)	98.910(13)	-
γ [°]	90	107.868(19)	-
Volumen [Å³]	3669.5(15)	1688.4(10)	-
<i>Z</i>	4	2	-
Berechnete Dichte [mg m⁻³]	1.217	1.287	-
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	0.184	0.599	-
<i>F</i>(000)	1424	688	-
Beugungsbereich	2.176 bis 26.717°	2.360 bis 26.775°	-
Gemessene Reflexe	93020	37881	-
Unabhängige Reflexe	7768	7192	-
Min./Max. Transmission	0.7125/0.7454	0.7095/0.7454	-
Daten / Parameter / Einschränkungen	7768 / 439 / 0	7192 / 401 / 0	-
GOF von <i>F</i> 2	1.015	1.020	-
Finale R-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0358, <i>w</i> R ² = 0.0754	R ₁ = 0.0388, <i>w</i> R ² = 0.0829	-
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0519, <i>w</i> R ² = 0.0820	R ₁ = 0.0591, <i>w</i> R ² = 0.0906	-
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.336 / -0.246	0.852 / -0.297	-

Tabelle 11. Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **137**, **139** und **142**.

Verbindung	137	139	142
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₃₈ H ₄₂ B ₂ N ₄ O ₂ Se ₂	C ₆₄ H ₇₂ B ₂ FeN ₄ Se ₄	C ₅₂ H ₇₄ B ₄ N ₈ O ₄ S ₂
M [g mol⁻¹]	766.29	1290.56	982.55
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.274(3)	16.707(2)	15.606(11)
<i>b</i> [Å]	29.979(8)	20.792(9)	13.565(7)
<i>c</i> [Å]	12.176(4)	17.668(7)	26.450(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.47(2)	104.882(13)	106.138(19)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å³]	3726(2)	5932(4)	5379(5)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [mg m⁻³]	1.366	1.445	1.213
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	2.022	2.751	0.150
<i>F</i>(000)	1568	2624	2104
Beugungsbereich	2.107 bis 26.769°	2.178 bis 28.453°	2.196 bis 26.776°
Gemessene Reflexe	69091	254373	91407
Unabhängige Reflexe	7926	12661	11434
Min./Max. Transmission	0.5754/0.7454	0.6033/0.7454	0.7119/0.7454
Daten / Parameter / Einschränkungen	7926 / 439 / 0	12661 / 660 / 0	11434 / 655 / 0
GOF von <i>F</i> 2	1.044	1.054	1.035
Finale R-Werte [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0230, w R ² = 0.0526	R ₁ = 0.0291, w R ² = 0.0714	R ₁ = 0.0373, w R ² = 0.0937
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0290, w R ² = 0.0551	R ₁ = 0.0382, w R ² = 0.0768	R ₁ = 0.0482, w R ² = 0.1001
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å⁻³]	0.398 / -0.326	1.132 / -0.970	0.355 / -0.305

VI Literaturverzeichnis

- [1] K. Peter, C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie* **1995**, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [2] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie* **2013**, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin.
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426-426.
- [4] C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Science* **2005**, 309, 1200-1205.
- [5] P. D. Hustad, *Science* **2009**, 325, 704-707.
- [6] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2005**, 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [7] P. Nguyen, P. Gómez-Elipe, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515-1548.
- [8] H.-G. Elias, *Makromoleküle* **1999**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [9] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers* **2001**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [10] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers* **2004**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [11] A. H. Cherney, N. T. Kadunce, S. E. Reisman, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9587-9652.
- [12] T. T. Nguyen, M. J. Koh, X. Shen, F. Romiti, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Science* **2016**, 352, 569-575.
- [13] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, 29, 3-48.
- [14] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922-1938.
- [15] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, 450, 243-251.
- [16] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [17] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343-1344.
- [18] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 480-482.
- [19] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4191-4194.
- [20] K. W. Klinkhammer, T. F. Fässler, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 124-126.
- [21] M. M. Olmstead, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11705-11706.
- [22] L. Pu, M. O. Senge, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12682-12683.
- [23] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524-3525.
- [24] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5930-5931.
- [25] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1785-1787.
- [26] L. Pu, A. D. Phillips, A. F. Richards, M. Stender, R. S. Simons, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11626-11636.
- [27] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755-1757.
- [28] Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201-5213.
- [29] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, 33, 6271-6277.
- [30] E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 998-1001.
- [31] G. Trinquier, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303-5315.
- [32] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900-929.
- [33] K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2320-2322.

- [34] P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2939-2951.
- [35] P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091-2101.
- [36] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
- [37] A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1-63.
- [38] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506-5507.
- [39] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433-434.
- [40] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78-80.
- [41] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [42] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- [43] C. Pluta, K.-R. Pörschke, C. Krüger, K. Hildenbrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 451-453.
- [44] R. J. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, M. M. Olmstead, H. Hope, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2983-2984.
- [45] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761-762.
- [46] W. Uhl, U. Schütz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 79-85.
- [47] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842-2844.
- [48] R. J. Wright, A. D. Phillips, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8538-8539.
- [49] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667-2679.
- [50] R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784-10785.
- [51] R. J. Wright, A. D. Phillips, S. Hino, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4794-4799.
- [52] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [53] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [54] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903-904.
- [55] A. Berndt, H. Klusik, K. Schlüter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25-c27.
- [56] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [57] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368-375.
- [58] A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 1082-1083.
- [59] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715-2717.
- [60] P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 443-447.
- [61] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1931-1937.
- [62] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842-16848.
- [63] M. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936-12937.
- [64] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [65] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannere, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298-3299.

- [66] Z.-X. Wang, Z. Chen, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 669-688.
- [67] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [68] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025-1028.
- [69] J. Mies, Doktorarbeit, *Julius-Maximilians-Universität, Würzburg*, **2013**.
- [70] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931-9934.
- [71] P. Bissinger, Dissertation, *Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2013**.
- [72] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359-362.
- [73] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241-3244.
- [74] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689-5693.
- [75] P. Bissinger, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, R. D. Dewhurst, S. Endres, H. Kelch, T. Kramer, I. Krummenacher, C. Schneider, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15917-15920.
- [76] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat Chem* **2013**, *5*, 115-121.
- [77] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362-4366.
- [78] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [79] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C79.
- [80] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196-17197.
- [81] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11036-11037.
- [82] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [83] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069-16079.
- [84] K.-s. Lee, A. R. Zhugralin, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7253-7255.
- [85] A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5130-5134.
- [86] J. Monot, A. Solovyeu, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166-9169.
- [87] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3997-4007.
- [88] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [89] S. B. Thorpe, X. Guo, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 424-426.
- [90] D. A. Ruiz, G. Ung, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7590-7592.
- [91] W. W. Porter, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16559-16566.
- [92] H. S. Farwaha, G. Bucher, J. A. Murphy, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8073-8081.
- [93] S. S. Hanson, E. Doni, K. T. Traboulsee, G. Coulthard, J. A. Murphy, C. A. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11236-11239.
- [94] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [95] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977-2980.

- [96] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8975-8978.
- [97] B. C. Das, P. Thapa, R. Karki, C. Schinke, S. Das, S. Kambhampati, S. K. Banerjee, P. Van Veldhuizen, A. Verma, L. M. Weiss, T. Evans, *Future Med Chem.* **2013**, *5*, 653-676.
- [98] L. Weber, L. Böhling, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *284*, 236-275.
- [99] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973-977.
- [100] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1-6.
- [101] H. C. Brown, *Nobel Lecture* **1979**, 1-24.
- [102] R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955-3962.
- [103] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878-879.
- [104] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191.
- [105] Y. Xi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6703-6706.
- [106] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983-10985.
- [107] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1075-1088.
- [108] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20169-20177.
- [109] C. Hörl, Doktorarbeit, *Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2014**.
- [110] M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, 119-251.
- [111] Y. Ren, F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2016**.
- [112] Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11021-11022.
- [113] G. Zhou, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, Q. Wang, D. Ma, L. Wang, Z. Lin, T. B. Marder, A. Beeby, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 499-511.
- [114] G. Zhou, Q. Wang, X. Wang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, D. Ma, L. Wang, Z. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7472-7484.
- [115] Z. M. Hudson, S. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 4695-4701.
- [116] A. Shuto, T. Kushida, T. Fukushima, H. Kaji, S. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6234-6237.
- [117] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372-11375.
- [118] M. Varlan, B. A. Blight, S. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12059-12061.
- [119] F. Cheng, E. M. Bonder, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17286-17289.
- [120] B. Ke, W. Chen, N. Ni, Y. Cheng, C. Dai, H. Dinh, B. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2494-2496.
- [121] H. Zhao, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2012**, *31*, 2327-2335.
- [122] L. Ji, R. M. Edkins, L. J. Sewell, A. Beeby, A. S. Batsanov, K. Fucke, M. Drafcz, J. A. K. Howard, O. Moutounet, F. Ibersiene, A. Boucekkine, E. Furet, Z. Liu, J.-F. Halet, C. Katan, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13618-13635.
- [123] Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2758-2771.
- [124] M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 997-999.
- [125] D. X. Cao, Z. Q. Liu, Q. Fang, G. B. Xu, G. Xue, G. Q. Liu, W. T. Yu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2201-2206.
- [126] N. S. Makarov, S. Mukhopadhyay, K. Yesudas, J.-L. Brédas, J. W. Perry, A. Pron, M. Kivala, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3781-3793.

- [127] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339-1351.
- [128] T. E. Hurst, T. K. Macklin, M. Becker, E. Hartmann, W. Kügel, J.-C. Parisienne-La Salle, A. S. Batsanov, T. B. Marder, V. Snieckus, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8155-8161, S8155/8151-S8155/8168.
- [129] K. C. Lam, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2010**, *29*, 1849-1857.
- [130] M. S. Cheung, T. B. Marder, Z. Lin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3018-3028.
- [131] A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Palsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13349-13362.
- [132] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhaliid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.
- [133] L. Weber, D. Eickhoff, T. B. Marder, M. A. Fox, P. J. Low, A. D. Dwyer, D. J. Tozer, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369-1382.
- [134] X. Yin, J. Chen, R. A. Lalancette, T. B. Marder, F. Jäkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9761-9765.
- [135] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922-5927.
- [136] Z. Zhang, R. M. Edkins, J. Nitsch, K. Fucke, A. Eichhorn, A. Steffen, Y. Wang, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 177-190.
- [137] Z. Zhang, R. M. Edkins, J. Nitsch, K. Fucke, A. Steffen, L. E. Longobardi, D. W. Stephan, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 308-321.
- [138] H.-X. Zhang, H. Zhang, C.-Y. Zhang, C.-X. Bai, X.-Q. Zhang, *J. Polym. Sci. A Pol. Chem.* **2012**, *50*, 4805-4808.
- [139] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327-3329.
- [140] R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1976**, *1*, 423-460.
- [141] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [142] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [143] Y. Vidavsky, A. Anaby, N. G. Lemcoff, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 32-43.
- [144] N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, *19*, 866-867.
- [145] D. Y. Curtin, E. W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4714-4719.
- [146] S. M. Korneev, D. E. Kaufmann, *Synthesis* **2002**, 491-496.
- [147] S. Menichetti, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1511-1515.
- [148] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
- [149] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [150] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [151] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729-1742.
- [152] S. Carter, J. N. Murrell, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 399-408.
- [153] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4971-4971.
- [154] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. 1952* **1952**, *7b*, 377-379.
- [155] E. O. Fischer, E. Ruch, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 676.
- [156] L. Kaplan, W. L. Kester, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5531-5532.
- [157] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
- [158] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355-358.
- [159] R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1253-1254.

- [160] M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173-180.
- [161] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
- [162] P. V. Roling, M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1420-1424.
- [163] N. N. Sedova, S. K. Moiseev, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, C53-C56.
- [164] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219-224.
- [165] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946-5954.
- [166] K. L. Rinehart, A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111-4112.
- [167] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241-249.
- [168] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27-C28.
- [169] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1927-1928.
- [170] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060-5081.
- [171] S. Dey, W. Sun, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3630-3639.
- [172] H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2338-2340.
- [173] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765-5774.
- [174] H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31-42.
- [175] S. Sadeh, H. Bhattacharjee, E. Khozeimeh Sarbisheh, J. W. Quail, J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16320-16330.
- [176] H. P. Withers, D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283-1288.
- [177] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817-1822.
- [178] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959-4966.
- [179] M. Herberhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1837-1839.
- [180] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976-10986.
- [181] A. Bucaille, T. Le Borgne, M. Ephritikhine, J.-C. Daran, *Organometallics* **2000**, *19*, 4912-4914.
- [182] H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906-4908.
- [183] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483-4488.
- [184] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785-787.
- [185] G. R. Whittell, B. M. Partridge, O. C. Presly, C. J. Adams, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4354-4357.
- [186] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117-120.
- [187] H. Braunschweig, T. Kupfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4242-4243.
- [188] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Schwab, *Organometallics* **2010**, *29*, 934-938.
- [189] H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, *European Journal of Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4423-4426.

- [190] F. Bauer, H. Braunschweig, K. Gruss, T. Kupfer, *Organometallics* **2011**, *30*, 2869-2884.
- [191] H. Braunschweig, F. Seeler, R. Sigritz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2354-2356.
- [192] H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmitt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, *Angew. Int. Ed. eingereicht*.
- [193] H. Braunschweig, T. Steffenhagen, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [194] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45-C47.
- [195] W. Ruf, T. Renk, W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1028-1034.
- [196] A. Appel, H. Nöth, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 621-626.
- [197] G. Wilke, N. B. Arbeiten Bogdanovič, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H. J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10-20.
- [198] J. Strating, J. H. Wieringa, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1969**, 907-908.
- [199] R. S. Brown, R. W. Nagorski, A. J. Bennet, R. E. D. McClung, G. H. M. Aarts, M. Klobukowski, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2448-2456.
- [200] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [201] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [202] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 237-252.
- [203] K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadle, M. L. Ziegler, R. P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 323-351.
- [204] L. Y. Goh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 431-437.
- [205] H. Bera, H. Braunschweig, R. Dörfler, K. Hammond, A. Oechsner, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12092-12098.
- [206] S. Heimann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2014**, *33*, 2295-2300.
- [207] A. Tsurusaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3752-3758.
- [208] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie* **2003**, *3. Auflage*, Gruyter Verlag, Berlin.
- [209] P. S. Bailey in *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 2, Nonolefinic Compounds*, Academic Press, New York, **1982**, chap. 2.
- [210] R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745-752.
- [211] C. Harries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *343*, 311-344.
- [212] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271-10275.
- [213] H. M. Seip, R. Seip, W. Siebert, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 15-20.
- [214] I. V. Koval', *Russ. Chem. Rev.* **1994**, *63*, 735-750.
- [215] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557-5560.
- [216] H. Meier, in *Huben-Weyl Methoden der Organischen Chemie; Klamann, D., Ed.; Thieme Verlag, Stuttgart* **1985**, *11*, 1482-1510.
- [217] M. Sander, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 297-339.
- [218] E. M. Lown, H. S. Sandhu, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7164-7165.
- [219] R. D. Adams, J. A. Queisser, J. H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10674-10675.

- [220] A. Ibdah, W. S. Jenks, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5351-5357.
- [221] S. R. Harring, T. Livinghouse, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Eds.: C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, pp. 241-258.
- [222] W. Adam, R. M. Bargon, W. A. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3871-3876.
- [223] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606-5609.
- [224] P. Luger, C. Zaki, J. Buschmann, R. Rudert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 254-255.
- [225] G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1947-1956.
- [226] G. J. H. Van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 2593-2601.
- [227] F. H. Allen, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2843-2853.
- [228] M. C. Caserio, C. L. Fisher, J. K. Kim, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4390-4393.
- [229] D. A. Carlson, C. S. Roan, R. A. Yost, J. Hector, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1564-1571.
- [230] T. Kondo, S.-y. Uenoyama, K.-i. Fujita, T.-a. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 482-483.
- [231] N. Yamagiwa, Y. Suto, Y. Torisawa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6197-6201.
- [232] X.-R. Wang, F. Chen, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4547-4551.
- [233] A. Ogawa, K. Yokoyama, H. Yokoyama, M. Sekiguchi, N. Kambe, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5931-5934.
- [234] B. Hermans, N. Colard, L. Hevesi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4629-4632.
- [235] A. V. Martynov, A. R. Zhinkin, S. V. Amosova, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 190-192.
- [236] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H. W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584-603.
- [237] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [238] T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 646-657.
- [239] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540-1573.
- [240] D. P. Nair, M. Podgórski, S. Chatani, T. Gong, W. Xi, C. R. Fenoli, C. N. Bowman, *Chem. Mat.* **2014**, *26*, 724-744.
- [241] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, *46*, 12057-12064.
- [242] A. Pogantsch, S. Rentenberger, G. Langer, J. Keplinger, W. Kern, E. Zojer, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 403-409.
- [243] L. Nurmi, J. Lindqvist, R. Randev, J. Syrett, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2009**, 2727-2729.
- [244] E. C. Hagberg, M. Malkoch, Y. Ling, C. J. Hawker, K. R. Carter, *Nano Letters* **2007**, *7*, 233-237.
- [245] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5669-5677.
- [246] A. Dondoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8995-8997.
- [247] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4820-4870.
- [248] M. S. Kharasch, A. T. Read, F. R. Mayo, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1938**, *57*, 752-754.
- [249] K. Griesbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 273-287.
- [250] C. Chatgililoglu, C. Ferreri, M. Ballestri, Q. G. Mulazzani, L. Landi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4593-4601.
- [251] C. Chatgililoglu, A. Samadi, M. Guerra, H. Fischer, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 286-291.
- [252] F. Dénès, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587-2693.
- [253] C. F. H. Allen, J. O. Fournier, W. J. Humphlett, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2616-2620.
- [254] N. A. LeBel, R. F. Czaja, A. DeBoer, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3112-3126.
- [255] H. L. Goering, D. I. Relyea, D. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 348-353.

- [256] E. S. Huyser, H. Benson, H. J. Sinnige, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 622-625.
- [257] N. A. LeBel, A. DeBoer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2784-2785.
- [258] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- [259] S. M. Cornet, K. B. Dillon, C. D. Entwistle, M. A. Fox, A. E. Goeta, H. P. Goodwin, T. B. Marder, A. L. Thompson, *Dalton Trans.* **2003**, 4395-4405.
- [260] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, *25*, 4196-4206.
- [261] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [262] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [263] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [264] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [265] 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. J. A. Montgomery, 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, N. J. Milliam, M. Klene, J. E. Knox, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01* **2010**, *Gaussian, Inc., Wallingford*.
- [266] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.
- [267] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449.
- [268] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [269] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [270] 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 09, Revision D.01* **2009**, *Gaussian, Inc., Wallingford*.
- [271] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

Synthese und Reaktivität NHC-stabilsierter Diborene

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Würzburg, den 20.09.2016

Stefan Ullrich