

**Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

**Synthese und Reaktivität neuer Bor-haltiger
Heterocyclen
und
Element-Element-Bindungsaktivierungen
durch
vicinale Biscarbenoide**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Hauke Kelch

Würzburg



Synthese und Reaktivität neuer Bor-haltiger Heterocyclen

und

**Element-Element-Bindungsaktivierungen durch
vicinale Biscarbenoide**



vorgelegt von

Hauke Kelch

aus

Bremerhaven

Würzburg 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer:

3. Prüfer:

4. Prüfer:

5. Prüfer:

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*Meinen
Eltern*

***Das Universum ist nicht nur fremdartiger, als wir denken,
es ist sogar fremdartiger als wir denken können.***

WERNER HEISENBERG

***I have a theory that the truth is never told during the
nine-to-five hours.***

HUNTER S. THOMPSON

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom Mai 2013 bis April 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von *Prof. Dr. Holger Braunschweig* durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Elucidating the Reactivity of Vicinal Dicarbenoids: From Lewis Adduct Formation to B-C Bond Activation**
Hauke Kelch, Stephanie Kachel, Mehmet Ali Celik, Marius Schäfer, Benedikt Wennemann, Krzysztof Radacki, Alex R. Petrov, Matthias Tamm, Holger Braunschweig
Chemistry – A European Journal, **2016**, 22, 13815–13818.
- **Cyclisation of Biscarbenoids – A Novel Mode of Cyclobutadiene Stabilisation**
Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig, Mehmet Ali Celik, Theresa Dellermann, Hauke Kelch
Chemical Communications, **2016**, 52, 13249–13252.
- **Scope of the Thermal Ring Expansion Reaction of Boroles with Organoazides**
Holger Braunschweig, Mehmet Ali Celik, Theresa Dellermann, Gernot Frenking, Kai Hammond, Florian Hupp, Hauke Kelch, Ivo Krummenacher, Felix Lindl, Lisa Mailänder, Jonas Müssig, Annika Ruppert
Chemistry – A European Journal, **2017**, *Manuscript akzeptiert*.
- **Alkylideneborate Zwitterions and C-C Coupling by Atypical Diboration of Electron-Rich Alkynes**
Julian Böhnke, Holger Braunschweig, Andrea Deißberger, Rian D. Dewhurst, Stephanie Kachel, Hauke Kelch, Dominic Prieschl
Chemistry – A European Journal, **2017**, *Manuscript eingereicht*.

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Holger Braunschweig*, der mir die Möglichkeit zur Promotion in seinem Arbeitskreis gegeben hat. Vielen Dank für die interessanten Themen und den unglaublichen Grad an wissenschaftlicher Freiheit, diese selbstbestimmt zu bearbeiten. Danke auch für dein immer offenes Ohr bei Problemen und Diskussionen, sowie das in mich gesetzte Vertrauen. Wissenschaftliche Preise hast du zur Genüge – sollte jemals einer für Menschlichkeit ausgeschrieben werden, brauchen wir den Rest garnicht erst zu nominieren! Danke Holger!

Großer Dank gebührt weiterhin:

Dr. Daniela Gamon, die mich die Grundlagen meines Handwerks gelehrt und für die Borolchemie fasziniert hat. Vielen Dank für die super Betreuung bei Bachelorarbeit und Forschungspraktikum. Now it's time for me to put the lime in the coconut!

In diesem Sinne gilt mein Dank ebenfalls der alten Borol-Garde des Labors 220 – *Dr. Christian Hörl* sowie *Dr. Johannes Wahler*. Vielen Dank für die Einarbeitung und Unterstützung sowie die geniale Arbeitsatmosphäre.

Der neuen Besatzung meines alten 220er Labors:

Michael „Schlonzi“ Meier, *Carsten Lenzyk* und *Dr. Dipak Roy* danke ich ebenfalls für die tolle Zeit und wünsche noch viel Erfolg für die Zukunft – bin gespannt von euch zu lesen!

Meinem Mitkommilitonen und Kollegen im Labor 216 – *Dr. Benedikt Wennemann*. Danke für die tolle Zeit im Labor und die legendären Exkursionen. In diesem Sinne...ich brauch die Nummer, Pablo!

Meiner Laborkollegin sowie thematischen Nachfolgerin *Stephanie Kachel* danke ich für die großartige Zusammenarbeit und die tolle Zeit im Labor. Freue mich schon auf die nächsten Merkwürdigkeiten, die das Alkin anstellt!

Ebenfalls danke ich meiner Laborkollegin *Carina Brunecker* für die super Atmosphäre und wünsche alles Gute für die Zukunft – auf welchem Thema auch immer – du wirst es gut machen! Party?

Vielen Dank Mädels, ihr seid echt die Besten! A Milli!

Dr. Krzysztof Radacki für die kompetente Hilfe bei kristallographischen und theoretischen Problemstellungen und die Bereitschaft für so manche Sondermessung. Vielen Dank, Kris!

All den anderen X-Minions, die Geduld für meine teils obskuren Moleküle aufgebracht haben: *Dr. Nicole Arnold, Dr. Marius Schäfer, Dr. Christoph Schneider, Dr. Theresa Dellermann, Julian Böhnke, Alexander Hoffmann, Jonas Müssig, Carsten Lenzyk* und *Thorsten Thiess*. Vielen Dank für eure Hilfsbereitschaft.

Dr. Rüdiger Bertermann und *Marie-Luise Schäfer* für die gewissenhafte Durchführung von Spezialmessungen und wertvolle Diskussionen.

Meinen Theoriepartnern *Dr. Mehmet Ali Celik* und *Julian Böhnke* für das übersetzen meiner Hirngespinnste in verständliche Maschinensprache. Vielen Dank für Mechanismen, Orbitale, Bits und Bytes!

Meinen Praktikanten, die mich die Jahre über begleitet haben: *Christian Possiel, Michael Dömling* und *Tatjana Ribbeck*. Danke für euren Arbeitseinsatz und die gute Laune, auch wenn das Thema nicht immer wollte!

Den Publikationsgöttern aus dem 4. Stock: *Dr. Ivo Krummenacher* und *Dr. Rian Dewhurst* für Diskussionen, Messungen und Hilfe bei der Veröffentlichung von Ergebnissen.

Ein großer Dank geht ebenfalls an die Destillenfée, *Andrea Deißberger* für abendliche Argon-Kontrolle und Diskussionen auf dem Heimweg.

All den diskussionsfreudigen Geistern des AK-Braunschweigs: *Tobias Brückner, Alexander Herrmann, Merlin Heß, Marc-André Legaré, Felix Lindl, Dominic Prieschl, Jens Seufert* und jedem anderen, der es nicht lassen kann, bei Wein, Weib und Gesang Moleküle auf Küchenpapier zu kritzeln.

Den Laboranten des 204er Labors: *Kai Hammond* und *Marcel Müller* für Hilfestellung bei Versuchen und Spezialmessungen.

Den Mitarbeiterinnen des Sekretariats, *Birgit Zepke* und *Sabine Timmroth* für den Reibungslosen Ablauf jedweder Bürokratie.

Der „freundlichen Glasbläserei“ alias *Bertholdt Fertig* für Spezialaufträge und Reparaturen!

Der Elementaranalyse unter *Lieselotte Michels*, für das ein oder andere Wunder in Form korrekter CHN-Analysen.

Dr. Carsten Kollan für die sorgfältige Korrektur und Diskussion dieser Arbeit.

All den Mitgliedern des *AK-Braunschweigs* und des *Instituts für Anorganische Chemie*. Vielen Dank, Leute – für bierseelige Diskussionen, Hilfestellungen, Ablenkung und viele, viele schöne Momente!

Meinen *Freunden* und meiner *Familie*, die mir stets einen großartigen Rückhalt bei all meinen Entscheidungen gegeben haben. Vielen Dank für eure Freundschaft, Unterstützung und die vielen Abenteuer die wir miteinander erlebt haben – und die, die noch kommen werden!

Ein besonderer Dank gebührt *Julia Meßbacher*, die mich die letzten Jahre auf meinem Weg begleitet hat. Du bist ein großartiger Mensch und ich danke dir für die tolle Zeit, die wir bisher miteinander verbracht haben, sowie deine Unterstützung und Geduld in schwierigen Momenten.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	18
Verzeichnis nummerierter Verbindungen	20
Abkürzungsverzeichnis	23
Teil I Synthese und Reaktivität neuer Bor-haltiger Heterocyclen.....	26
1 Einleitung.....	26
1.1 Borole als Lewis-Säuren	26
1.1.1 Reaktivität von Borolverbindungen.....	29
1.1.2 Einfluss des Rückgrates auf die elektronische Struktur von Borolen	41
1.2 Zielsetzung.....	47
2 Diskussion der Ergebnisse.....	48
2.1 Darstellung und Reaktivität rückgratfunktionalisierter Bor-Heterocyclen	48
2.1.1 Synthese und Charakterisierung Boryl-funktionalisierter Rückgratsysteme	48
2.2 Quantifizierung der elektronischen Einflüsse des Perfluorphenyl- Rückgrates.....	63
2.2.1 Synthese und Charakterisierung von 1-Pentafluorphenyl-2,3,4,5- tetraphenylborol	63
2.2.2 Vergleich elektronischer Eigenschaften der Boroltriade	66
2.2.3 Ringerweiterung zu 1,2-Azaborininen.....	70
3 Zusammenfassung.....	73
4 Summary.....	76
5 Experimenteller Teil	79
5.1 Allgemeine Ausführungen	79
5.2 Analytik.....	79
5.3 Ausgangsverbindungen.....	80
5.4 Synthese und Charakterisierung	80
Teil II Bor-Element Bindungsaktivierung durch vicinale Biscarbenoide.....	85
1 Einleitung.....	85
1.1 Carbene und Carbenoide als Lewis-Basen	85
1.1.1 Entwicklung und Eigenschaften von Carbenen	85
1.1.2 Einsatz von Carbenen in der aktuellen Chemie	87
1.1.3 Carbenoide – maskierte Carbenverbindungen.....	91
1.2 Zielsetzung.....	94

2	Diskussion der Ergebnisse	96
2.1	Physikalische Eigenschaften von Bis(piperidyl)acetylen	96
2.2	Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Boranen	100
2.2.1	Adduktbildung mit Trihalogenboranen	100
2.2.2	Adduktbildung mit Phenyldihalogenboranen	101
2.2.3	Umsetzung mit Triphenylboran	104
2.2.4	Umsetzung mit Dimesityl(phenylethynyl)boran	112
2.2.5	Reaktivität gegenüber Borolen	116
2.3	Reaktivität gegenüber Iminoboranen	122
2.3.1	Darstellung freier Azaborete.....	122
2.3.2	Darstellung von 1,4-Azaborininen.....	128
2.3.3	Theoretische Betrachtungen des Reaktionsmechanismus	132
2.4	Reaktivität gegenüber Diboran(4)-Verbindungen	134
2.5	Lewis säuren-induzierte Cyclisierung von Bis(piperidyl)acetylen.....	140
3	Zusammenfassung.....	148
4	Summary.....	153
5	Experimenteller Teil	158
5.1	Allgemeine Ausführungen	158
5.2	Analytik.....	158
5.3	Ausgangsverbindungen.....	159
5.4	Synthese und Charakterisierung	159
6	Anhang zur Kristallstrukturanalyse	166
7	Eidesstattliche Erklärung.....	181
8	Literaturverzeichnis.....	182

Verzeichnis nummerierter Verbindungen

- 1 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
- 2 Tris(pentafluorphenyl)boran
- 3 1,2,3,4,5-Penta(perfluorphenyl)borol
- 4 1-Furanyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 5 1-Thienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 6 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 7 Cymantrenyl-1,3-bis-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 8 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 9 1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-1 λ 4-borol-1-yl-benzoat
- 10 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)thiophen
- 11 (1R,4R)-1,2,3,4,5,6,7-heptaphenyl-7-borabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
- 12 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-7-borabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien
- 13 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyl-1H-borepin
- 14 (3aR,4S)-1,2,3,3a,4,5-Hexaphenyl-3a,5-dihydro-4H-benzo[b]cyclopenta[d]borinin
- 15 1,2,3,4,5,6,7-Hepta(perfluorphenyl)-1H-borepin
- 16 1,2,3,4,5,6,7-Hepta(perfluorphenyl)-1H-borepin Pyridinaddukt
- 17 2-(Diphenylmethylen)-1,3,4,5,6-penta(perfluorphenyl)-1,2-dihydroborinin
- 18 (2S,5R)-5,6-Diethyl-1,2,3,4,7-pentaphenyl-114-boratricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hepta-3,6-dien
- 19 3,4-Diethyl-1,2,5,6,7-penta(perfluorphenyl)-1H-borepin
- 20 1-(2,6-Dibrom-4-methylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-borol
- 21 (E)-1-((2,6-Dibrom-4-methylphenyl)diazenyl)-2-mesityl-3,4,5,6-tetraphenyl-1 λ 4,2 λ 4-azaborinin
- 22 1,2,3,4,5-Penta(perfluorphenyl)-2,5-dihydro-1H-borol
- 23 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis-(2-methylthienyl)borol
- 24 1,1-Bis- η^5 -cyclopentadienyl-2,3,4,5-Tetrakis(pinakolboryl)zirkonol
- 25 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboyl)stannol
- 26 Chlor(1-chlor-5-phenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)-2,5-dihydro-1H-borol-2-yl)dimethylstannan

- 27 Chlor(1-chlor-5-phenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)-2,5-dihydro-1H-borol-2-yl)dimethylstannan-4-Carbonitrilpyridinaddukt
- 28 2,2',2'',2'''-(2-phenyl-2H-borol-2,3,4,5-tetrayl)tetrakis(pinakolboran)-Pyridinaddukt
- 29 2,2',2'',2'''-(2-phenyl-2H-borol-2,3,4,5-tetrayl)tetrakis(pinakolboran)-4-Picolinaddukt
- 30 2,2',2'',2'''-(2-phenyl-2H-borol-2,3,4,5-tetrayl)tetrakis(pinakolboran)-4-Dimethylaminopyridinaddukt
- 31 Chlordimethyl((1Z,3E)-1,2,3,4-tetrakis(pinakolboryl)buta-1,3-dien-1-yl)stannan
- 32 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)borol
- 33 1-Perfluorphenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 34 2-(Perfluorphenyl)-1,3,4,5,6-pentaphenyl-1 λ 4,2 λ 4-azaborinin
- 35 2-(Perfluorphenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1 λ 4,2 λ 4-azaborinin
- 36 Bis(piperidyl)acetylen
- 37 1,2-Di(1 λ 4-piperidin-1-yliden)-1,2-bis(trihalogen- λ 4-boranyl)ethan
- 38a 1,2-Bis(dichlor(phenyl)- λ 4-boranyl)-1,2-di(1 λ 4-piperidin-1-yliden)ethan
- 38b 1,2-Bis(dibrom(phenyl)- λ 4-boranyl)-1,2-di(1 λ 4-piperidin-1-yliden)ethan
- 39 (Z)-1,1'-(1-(Diphenylboranyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)dipiperidin
- 40 (E)-1,1'-(1-(Diphenylboranyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)dipiperidin
- 41 (E)-1,1'-(1-(Diphenylboranyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)dipiperidin Dimethylimidazol-2-ylidenaddukt
- 42 Lithium-(E)-diphenyl{2-phenyl-1,2-di(piperidin-1-yl)vinyll}hydroborat
- 43 (Z)-1,1'-(1-(Dimesitylboranyl)-4-phenylbut-1-en-3-yn-1,2-diyl)dipiperidin
- 44 (E)-1,1'-[1-{1,2-Di(piperidin-1-yl)-2-(thiophen-2-yl)vinyll}-2,5,6,7-tetraphenyl-1H-borepin-3,4-diyl]dipiperidin
- 45 (E)-1,1'-[1-{1,2-Di(piperidin-1-yl)-2-(phenyl)vinyll}-2,5,6,7-tetraphenyl-1H-borepin-3,4-diyl]dipiperidin
- 46 Bis(*tert*-butyl)iminoboran
- 47 *tert*-Butyl(mesityl)iminoboran
- 48 4-*tert*-Butyl-2,6-dibenzhydryl(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)iminoboran
- 49 1,1'-(1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydro-1,2-azaboret-3,4-diyl)dipiperidin
- 50 1,1'-{1-(*tert*-Butyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaboret-3,4-diyl}dipiperidin
- 51 (E)-N,1-Di-*tert*-butyl-1-chlor-N-{1,2-di(piperidin-1-yl)vinyll}aminoboran
- 52 1,4-Di-*tert*-butyl-2,3,5,6-tetra(piperidin-1-yl)-1,4-dihydro-1,4-azaborinin

-
- 53** 1-(*tert*-Butyl)-4-mesityl-2,3,5,6-tetra(piperidin-1-yl)-1,4-dihydro-1,4-azaborinin
- 54** 1-Catecholpiperidin
- 55** 1,1',1'',1'''-((1*Z*,3*Z*)-1,4-Di(catecholboranyl)buta-1,3-dien-1,2,3,4-tetrayl)tetrapiperidin
- 56** 1,2,3,4-Tetrakis(piperidin-1-yl)cyclobuta-1,3-dien Dimethyldichlorstannanaddukt

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Äq.	Äquivalent
B3LYP	Hybridfunktional: Becke, three parameter Lee-Yang-Parr
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen
cAAC	Cyclisches Alkyl(amino)carben
Catechol	1,2-Dihydroxybenzol
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclische Voltammetrie
DBPO	Di(benzoyl)peroxid
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Duryl	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
E	Element
El	Electrophil
ESR	Elektronenspin-Resonanz
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl
FLP	Frustriertes Lewis-Paar
HOMO	Highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
/Me	1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden
IR	Infrarot

LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes besetztes Molekülorbital
Me	Methyl
Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl
MO	Molekülorbital
NBO	Natural Bond Orbital
nBu	n-Butyl
NHC	N-heterocyclisches Carben
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
NIR	Nah-Infrarot
Nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
NOESY	Nuclear Overhauser-Effect Spectroscopy
PCM	Polarizable Continuum Model
Ph	Phenyl
Pinakol	1,1,2,2-Tetramethylethylenglycol
Ppm	parts per million
py	Pyridin
R	(organischer) Rest
s, min, h	Sekunde(n), Minute(n), Stunde(n)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar
VT	Variable Temperatur

Xyl	2,6-Dimethylphenyl
z. B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung, angegeben in ppm

Teil I Synthese und Reaktivität neuer Bor-haltiger Heterocyclen

1 Einleitung

1.1 Borole als Lewis-Säuren

Der Einsatz von Lewis-sauren Borverbindungen in p-dotierten Halbleitern findet in der Elektronik und insbesondere Photovoltaik schon seit ca. 30 Jahren intensive Anwendung. Hier wird der intrinsische Elektronenmangel von Bor genutzt, um einen elektrischen Gradienten zu erzeugen, der, im Falle von Solarzellen, zur Erzeugung einer Spannung genutzt werden kann. Auch auf molekularer Ebene lässt sich dreifach koordiniertes Bor aufgrund seines freien p_z -Orbitals als leistungsstarke Akzeptoreinheit einsetzen. Erste Anwendungen dieser Art finden sich in organischen konjugierten Polymeren, in denen Boraneinheiten des Typs R_2B - verbaut werden.^[1-3] Zwar lässt sich durch Variation der Reste R die Acidität und damit Akzeptorstärke steuern, jedoch ist ein oberer Grenzwert gegeben, der mit boranbasierten Akzeptoren nicht überschritten werden kann. Die seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts bekannten Borolverbindungen des Typs R_4C_4BR' zeichnen sich durch eine deutlich gesteigerte Acidität aus, die aus ihrer einzigartigen elektronischen Konfiguration resultiert. Als fünfgliedrige Heterocyclen mit vier π -Ele

ktronen sind Borole isoelektronisch zum hypothetischen Cyclopentadienyl-Kation Cp^+ . Durch das freie p_z -Orbital des Boratoms ist eine Delokalisation des π -Systems über den kompletten Heterocyclus gewährleistet, was nach Hückels Regel in einem formal antiaromatischen Zustand resultiert. Eine Betrachtung der Grenzorbitale zeigt, dass die Substitution einer CH^+ -Einheit durch ein BR -Fragment zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führt, da die Molekülsymmetrie von D_{5h} auf C_{2v} erniedrigt wird. Während man für das Cp^+ einen hochenergetischen Triplett-Grundzustand vorhersagt, liegen neutrale Borolverbindungen als stabiler Singulettzustand vor und sind daher synthetisch zugänglich.^{[4-}

5]

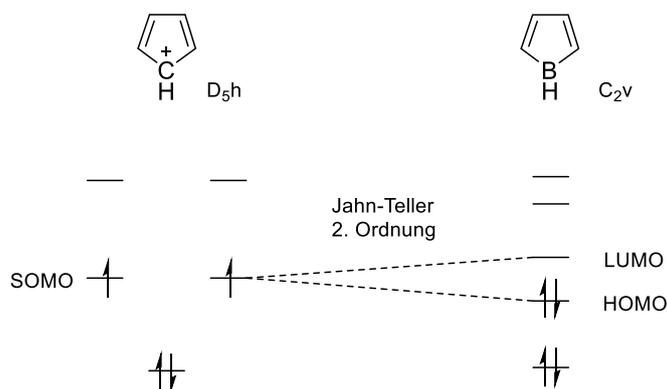


Abbildung 1: Gegenüberstellung der Grenzorbitale des Cyclopentadienyl-Kations und des H-Borols.

Der geringe HOMO-LUMO Abstand verursacht für alle bekannten Borolverbindungen eine Absorptionswellenlänge im Bereich des sichtbaren Lichtes, daher sind sämtliche Borolverbindungen starke Chromophore. Kinetische Stabilisierung des hoch reaktiven Ringsystems durch sterisch anspruchsvolle Substituenten ist darüber hinaus notwendig, um spontane Dimerisierung in einer zum Cyclopentadien analogen Diels-Alder Reaktion zu unterbinden.^[6]

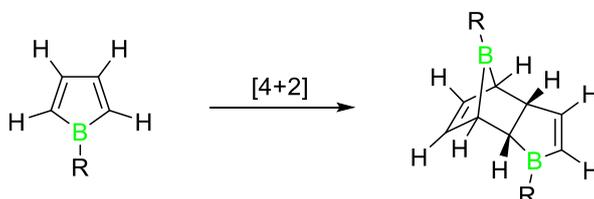


Abbildung 2: Dimerisierung kinetisch unzureichend stabilisierter Borole in einer [4+2]-Cycloaddition.

Die Standardsynthese von Borolverbindungen erfolgt über die reduktive Kupplung von Diphenylacetylen (Tolan) zu 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien. Dieses wird anschließend in einer doppelten Salzmeliminierung mit Dichlor(dimethyl)stannan zum korrespondierenden Stannol umgesetzt. Das Stannol kann anschließend in einer Zinn-Bor-Austauschreaktion mit verschiedenen Dihalogenboranen zum gewünschten Borol reagieren. Während diese Route sehr robust bezüglich des Substituenten am Boratom ist, bleibt das Rückgrat allerdings auf Phenyl- und Toly substituenten beschränkt.^[7] Eine weitere Möglichkeit ist die reduktive Kupplung von Alkinen mittels Rosenthals Komplexes. Die so generierten Zirkonole tolerieren eine Vielzahl von Substituenten am Al-

kin und sind daher für die Rückgratvariation an Borolverbindungen vielversprechend. Durch Kupfer(I)-katalysierte Transmetallierung kann im Anschluss wieder die Zinnspezies generiert werden. Durch Iodierung und doppelte Salzeliminierung kann auch das Zirkonol in die Dilithiospezies überführt werden. Dieses Verfahren bietet sich besonders dann an, wenn das Borolrückgrat funktionalisiert und das Boran sterisch anspruchsvoll ist, da dieses durch die offenkettige Butadienstruktur leichter inseriert werden kann. Des Weiteren existieren Beispiele für die direkte Umsetzung der Zirkoniumspezies mit Halogenboranen. Diese sind jedoch in ihrer Anwendungsbreite auf wenige Vertreter beschränkt.^[6, 8]

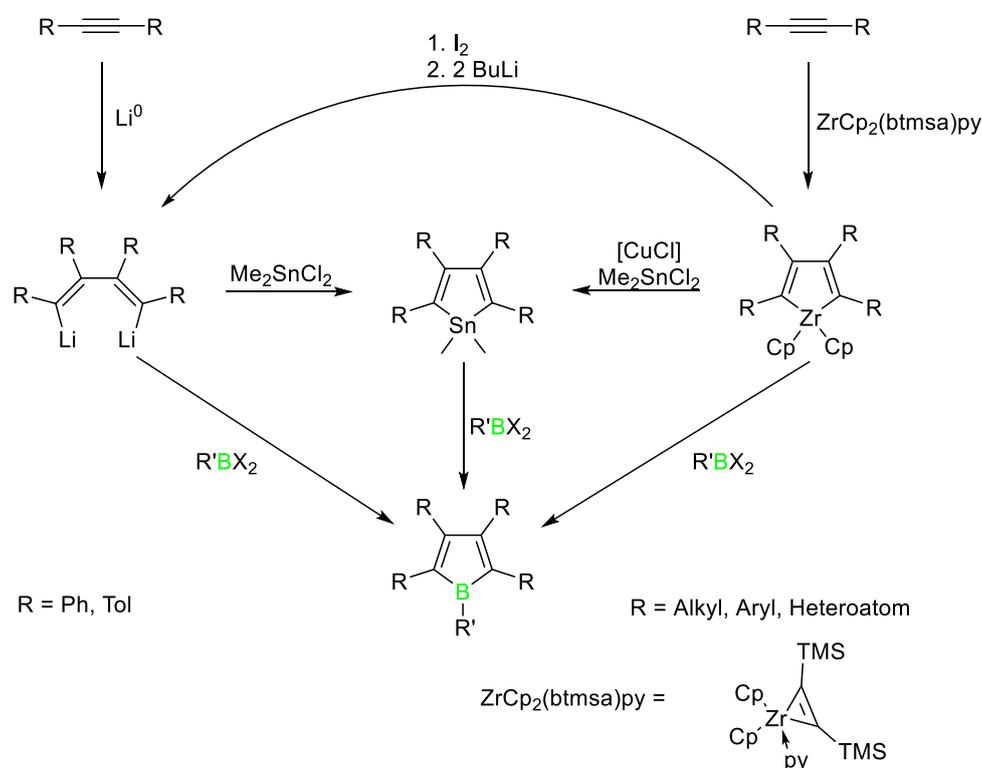


Abbildung 3: Verschiedene Borol-Synthesestrategien.

Ein grundlegend anderer Zugang zu unsymmetrisch substituierten Borolen wurde von *Wrackmeyer* und Mitarbeitern bereits 1986 auf Basis einer 1,1-Carborierung entwickelt. Es zeigt sich, dass Lewis-acide Triorganylborane in der Lage sind, Bisalkinylverbindungen mit terminaler Stannylgruppe zu organoborieren. Die erhaltenen Alkene unterliegen bei thermischer Behandlung einer Reihe von Folgereaktionen und enden letztendlich in der Borolspezies.^[9-10]

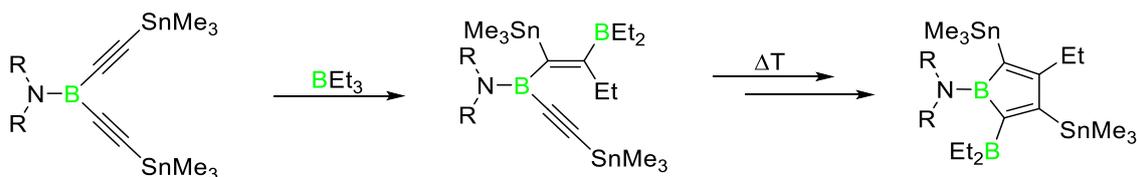


Abbildung 4: Zugang zu unsymmetrisch substituierten Borolen durch 1,1-Carborierung.

In jüngster Zeit beschäftigte sich die Arbeitsgruppe um *Erker* intensiv mit der Carborierungschemie. Durch den Einsatz des hochgradig Lewis-aciden Tris(pentafluorphenyl)boran kann auf die aktivierenden, jedoch auch limitierenden Triorganylstannylgruppen verzichtet werden, um so einen allgemeineren Zugang zu rückgratfunktionalisierten Borolen zu erhalten.^[11-13] Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus beinhaltet ebenfalls eine 1,1-Carborierung, gefolgt von einer 1,1-Vinyloborierung. Die auf diese Art erhaltenen hochsubstituierten Borole sind in ihrer Reaktivität den klassischen Vertretern sehr ähnlich, wie an einer analogen Addukt- und Diels-Alder Chemie ersichtlich ist. Allerdings finden sich abweichende Reaktivitäten gegenüber Kohlenmonoxid bzw. photolytischer Anregung.^[12-13]

In den letzten Jahren konnte von *Marder et al.* eine weitere Synthese erarbeitet werden die Zugang zu Fluoromes-substituierten Borolen liefert (Fluoromes = 1,3,5-Trifluormethylphenyl). Das durch Umsatz des 1,3,5-Trifluormethylphenyl-BF₃K-Salzes mit Dilithiotetraphenylbutadien erhaltene Borol zeichnet sich durch eine drastisch gesteigerte Stabilität gegenüber Luft und Wasser aus, was für den Einsatz dieser Verbindungen in technischen Anwendungen von großer Bedeutung ist.^[14]

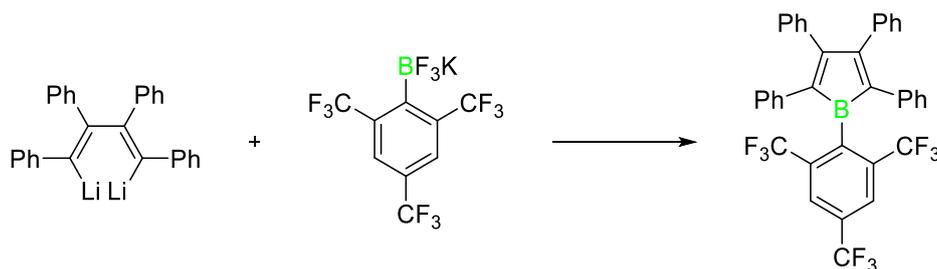


Abbildung 5: Darstellung des Fluoromes-substituierten Borols mit erhöhter Hydrolysestabilität.

1.1.1 Reaktivität von Borolverbindungen

Aufgrund der ausgesprochen energiereichen elektronischen Konfiguration gehen Borolverbindungen bereitwillig Reaktionen mit vielen verschiedenen Substraten ein. Ein

Überblick über die typischen Reaktivitäten ist in Abbildung 6 gegeben. In erster Näherung lässt sich eine Unterteilung in die Chemie des freien p_z -Orbitales und die des Butadienylrückgrates vornehmen. Der Elektronenmangel von Borolverbindungen kann zum einen durch die Ausbildung von Lewis Säure-Base-Addukten, zum anderen aber auch durch Reduktionsprozesse ausgeglichen werden. Das π -System des Borolrückgrates kann aufgrund des freien Orbitals am Borzentrum als äußerst elektronenarmes Dien verstanden werden und verfügt daher über eine reichhaltige Diels-Alder Chemie. Als letzter Punkt sei die Insertion von Heteroatomen in den Fünfring genannt, was zur Aufhebung des antiaromatischen Zustandes unter Bildung ringerweiterter Verbindungen führt.^[4, 15]

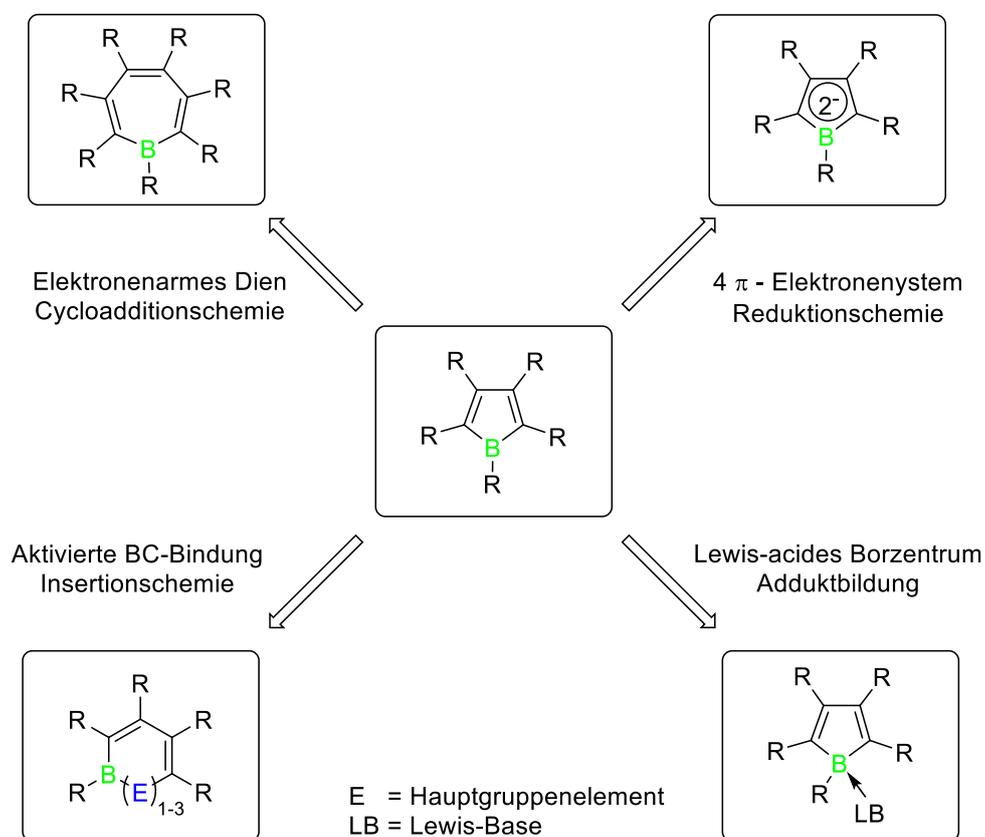


Abbildung 6: Überblick über typische Borol-Reaktivitäten.

1.3.1.1 Adduktbildung

Durch Wechselwirkung mit Lewis basischen Substanzen bilden Borole die korrespondierenden Addukte aus und der ehemals antiaromatische Zustand wird durch Füllen des p_z -Orbitals aufgehoben. Dies lässt sich nachvollziehen durch die Änderung grundlegender physikalischer Parameter. Durch Besetzen des Borol-LUMOs verschiebt sich die Absorptionswellenlänge hypsochrom und die ehemals über einen weiten Spektralbereich absorbierenden Verbindungen erscheinen sämtlich blassgelb gefärbt als Folge des nun deutlich größeren HOMO-LUMO Abstandes.^[4, 15-16] Im ^{11}B NMR-Spektrum erscheinen die Addukte deutlich zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was auf erhöhte Elektronendichte am Borzentrum hin deutet. Auch die Halbwertsbreite verringert sich stark, da das nun tetrakoordinierte Borzentrum ein geringeres Quadrupolmoment aufweist. Die Festkörperstrukturen von Boroladdukten zeigen verlängerte B–C Bindungslängen aufgrund des größeren p-Charakters und deutlich alternierende Bindungslängen, die für stark lokalisierte Bindungen sprechen.^[16-19] All diese Charakteristika treffen für viele verschiedene Addukte mit N-, O- und P-basischen Verbindungen, sowie Carbenen zu. Im Allgemeinen ist die Adduktbildung ein quantitativer Vorgang mit hoher Triebkraft, jedoch gibt es einige Ausnahmen. Im Falle von schwachen und sterisch gehinderten Lewis Basen werden reversible Addukte gebildet, wie z.B. bei der Reaktion des perfluorphenylsubstituierten Borols mit Kohlenstoffmonoxid.^[20] Ein Sonderfall ist die Reaktion von Pentaphenylborol (**1**, Abbildung 7) mit der sterisch gehinderten Base 2,6-Lutidin. Das System bildet bei Raumtemperatur im Gleichgewicht nur zum geringen Anteil das korrespondierende Lewis-Addukt gegenüber den Edukten aus. Bei tieferen Temperaturen verringert sich der Beitrag der Reaktionsentropie, so dass bei -50 °C das Addukt **1**(2,6-Lutidin) quantitativ erhalten werden kann. Durch den annähernd linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und chemischer Verschiebung des Produktsignales lässt sich das System als ^{11}B -NMR-Thermometer verwenden. Darüber hinaus weist das 2,6-Lutidinaddukt eine bemerkenswerte Photochemie auf. Durch Photolyse bei tiefen Temperaturen kann eine Umlagerung induziert werden, bei der die Lutidinbase vom Borzentrum auf einen der benachbarten endocyclischen Kohlenstoffatome unter Ausbildung eines zwitterionischen Borataalkens migriert.^[21]

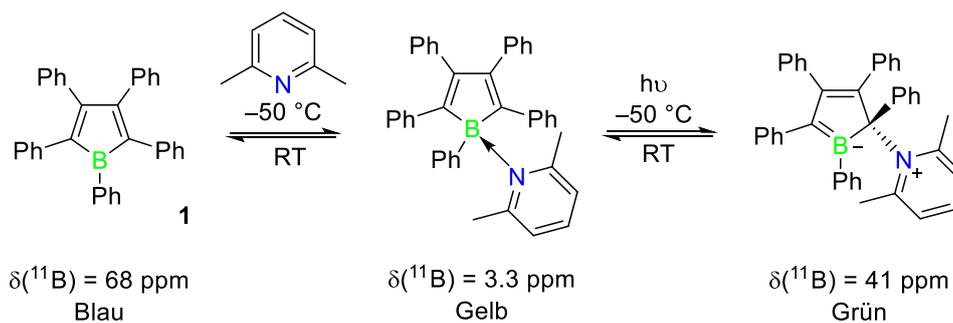


Abbildung 7: Thermo- und Photochemie des 2,6-Lutidinadduktes von Pentaphenylborol.

Der antiaromatische Zustand des Borols, in Kombination mit dem freien Orbital des Boratoms, führt wie bereits erwähnt, zu einer drastisch gesteigerten Lewis-Acidität. Experimentell konnte dies von *Piers* et al durch Transferexperimente zwischen dem Nitriladdukt von Tris(pentafluorphenyl)boran^[22] (**2**) und perfluoriertem Pentaphenylborol (**3**) bestätigt werden, bei der ein quantitativer Umsatz zum Borol-Addukt beobachtet werden konnte.^[23] Auch für einen Großteil der zumeist tetraphenylsubstituierten Borolverbindungen konnte eine qualitative Aciditätsreihe aufgestellt werden, die Abhängig vom Einfluss des *exo*-Substituenten am Boratom ist.^[24] Aufgrund der hohen Elektronegativität der fünf Perfluorphenylsubstituenten, besitzt Verbindung **3** erwartungsgemäß die höchste Acidität in der Reihe, gefolgt vom nicht fluorierten Analogon **1**. Heteroaromaten wie Thiophen und Furan führen zu einer herabgesenkten Acidität im Vergleich zu Borol **1**. Im Rahmen einer Analyse der Festkörperstrukturen konnte festgestellt werden, dass die heteroaromatisch substituierten Borolverbindungen (**4**, **5**) eine deutliche Koplanarität zwischen den beiden Ringsystemen aufweisen, was auf einen Übertrag von Elektronendichte vom Heteroaromaten auf das Borolzentrum hinweist. Kalkulation der NICS-Werte dieser Systeme unterstützte die strukturellen Befunde, da durch die Konjugation zwischen den beiden Cyclen sowohl eine Verminderung der Aromatizität im Substituenten als auch der Antiaromatizität im Borolylfragment stattfindet.^[5, 25]

Eine besonders starke Wechselwirkung zwischen Borzentrum und Substituent findet sich in den mit organometallischen Sandwich- und Halbsandwichkomplexen substituierten Vertretern. Die Festkörperstruktur des Ferrocenylborols **6** weist eine deutliche Abwinkelung von 29.4° des Borolylfragments zum Eisen hin auf, was auf eine merkliche elektronische Interaktion schließen lässt.^[26] Dies konnte auch NMR-spektroskopisch durch eine, im Vergleich zu rein organisch substituierten Borolen,

deutlich zu niedrigeren Frequenzen verschobene ^{11}B -NMR-Resonanz bestätigt werden. Die räumliche Nähe des Eisenfragmentes erlaubt eine Überlappung des freien p_z -Orbitals des Bors mit d-Orbitalen des Eisens von geeigneter Symmetrie.

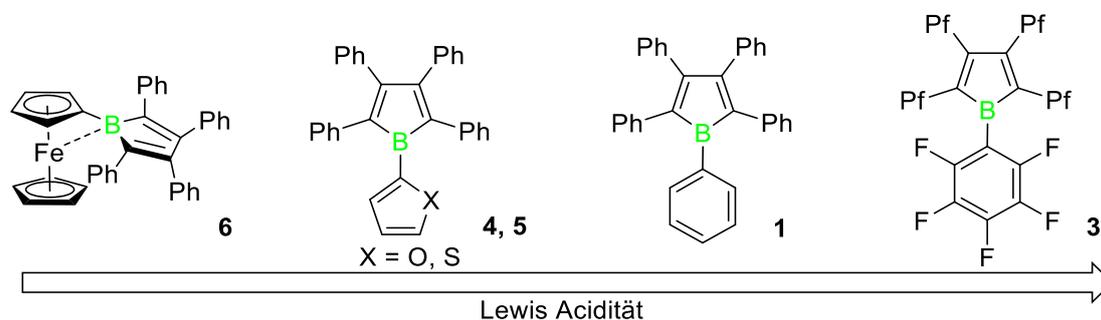


Abbildung 8: Relative Lewis-Aciditäten verschiedener Borolverbindungen (Pf = Perfluorphenyl).

1.3.1.2 Reduktionschemie

Die hohe Lewis Acidität von Borolverbindungen spiegelt sich wider in einem außerordentlich niedrigen Reduktionspotential. Durch Reaktion mit einem Überschuss Alkali- oder Erdalkalimetallen kann der zentrale BC_4 -Ring zweifach reduziert werden, wodurch das Borzentrum sein Elektronenoktett erhält.^[27-30] Wie im Falle der Adduktbildung, hat auch die Reduktion erheblichen Einfluss auf die resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften. Durch die erhöhte Elektronendichte und die Aufhebung des antiaromatischen Charakters, verschiebt sich die NMR-Resonanz des ^{11}B -Kerns zu deutlich niedrigeren Frequenzen. Der HOMO-LUMO Abstand ändert sich ebenfalls in Analogie zur Adduktbildung – die Boroldianionen erscheinen als rotbraun gefärbte Verbindungen, unabhängig von der Farbe der korrespondierenden Neutralverbindung.

Boroldianionen weisen eine hohe Affinität zu Übergangsmetallen auf. So konnten in Arbeiten von *Herberich* schon 1977 borolylbasierte Halbsandwichverbindungen durch Redoxreaktion von **1** mit Metallcarbonylen des Eisens und Nickels dargestellt werden.^[31-32]

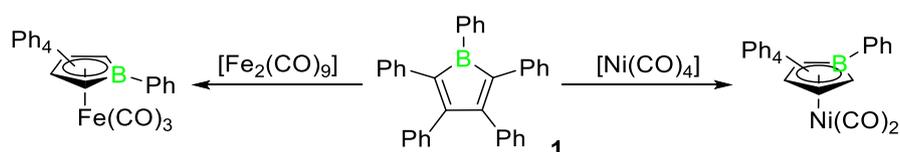


Abbildung 9: Schematische Darstellung von borolylbasierten (Halb-)Sandwichkomplexen.

Eine weitere, generell anwendbare Synthesestrategie ist die Umsetzung von Boroldianionen mit Metallhalogeniden unter Salzeliminierung. Auf beiden Wegen konnten ver-

schiedenste homo- und heterometallische Halbsandwich- bzw. Multideckerkomplexe erhalten werden.^[6, 33-45] Analysen der Festkörperstrukturen ergaben eine Bindungssituation, die eng mit der des isoelektronischen Cyclopentadienylanions verwandt ist. Man findet eine η^5 -Koordination des Borolylfragmentes und nur eine schwache Rotationsbarriere um das Zentrum des Fünfringes.

Studien der Reduktionschemie des Ferrocenylborols **6** konnten zeigen, dass das dianionische BC_4 -Strukturmotiv so stark an das Metallzentrum bindet, dass es zu einer intramolekularen Cp-Migration kommt. Resultat nach vollständiger Reduktion ist ein gemischter Sandwichkomplex **6a** mit einem Cp- und einem Borolliganden, der das nun freie Cp als Substituenten trägt.^[29]

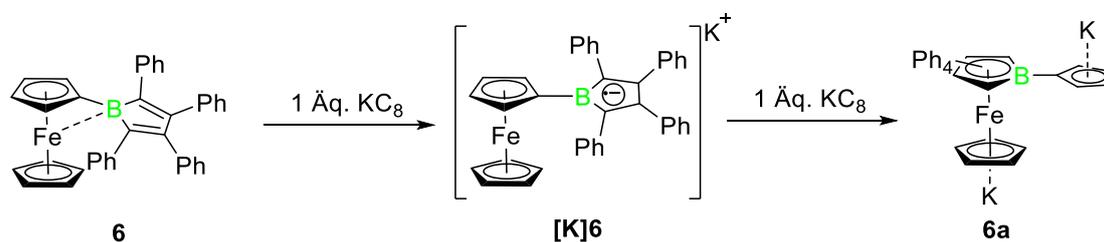


Abbildung 10: Reduktionschemie von Ferrocenylborol.

Diese enge Verwandtschaft bei stärkeren Donoreigenschaften macht dianionische Borolverbindungen äusserst attraktiv für den Einsatz als sterisch anspruchsvolle Cp-Analoga in katalytischen Prozessen und Elementaktivierungsreaktionen.^[46-52]

Da das Kation nach der Reduktion im Regelfall über bzw. unter dem Borolyl-Centroiden positioniert ist, kann dieses unter Umständen zur selektiven Koordination anderer Liganden herangezogen werden. Ein Beispiel hierfür ist die Reduktion von Cymantrenyl-1,3-bis-2,3,4,5-tetraphenylborol (**7**) mit Magnesium-Anthracen (Abbildung 11). Man findet hier die intramolekulare Koordination einer Carbonylgruppe an das benachbarte Magnesiumdication über den terminalen Sauerstoff, woraus eine Schwächung der $C\equiv O$ bindung resultiert. Dieser Befund konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden, die eine neue Carbonylbande bei signifikant verringerten Wellenzahlen detektierten.^[19] Eine sauerstoffzentrierte Koordi-

nationschemie von Carbonylgruppen ist in der Literatur äußerst selten beschrieben.^[53-54]

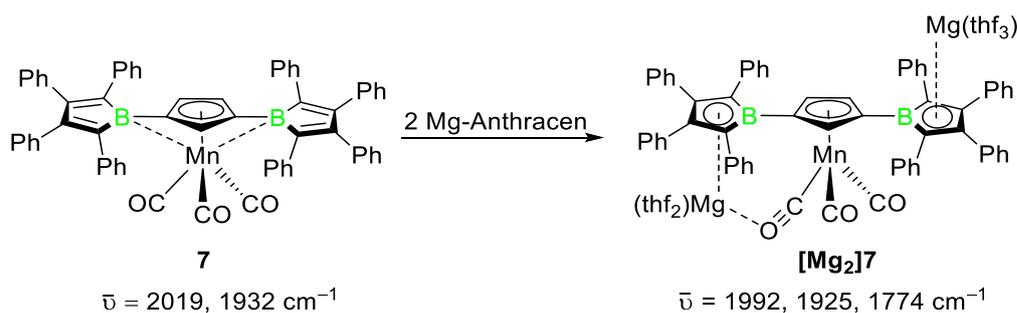


Abbildung 11: Vollständige Reduktion von Bis(borolyl)cymantren mit Magnesium unter Koordination eines Carbonylsauerstoffes.

Während die dianionischen Borolsysteme seit mehreren Dekaden bekannt sind, konnten unvollständig reduzierte Systeme erst in jüngster Zeit erhalten werden. Hinweise für die Existenz dieser Verbindungsklasse konnten aus cyclovoltammetrischen Messungen erhalten werden, die zwei Einelektronen-Übertragungsprozesse bestätigten. Der erste vollständig charakterisierte Vertreter einer solchen Einelektronen-Reduktion konnte durch die Umsetzung von Mesitylborol (**8**) mit dem 19-Valenzelektronenkomplex Decamethylcobaltocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]$ dargestellt werden. Das erhaltene Borolradikalmonoanion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}][\mathbf{8}]$ mit fünf π -Elektronen weist Bindungslängenalternanz auf, deren Parameter zwischen denen der neutralen und dianionischen Spezies liegen. Quantenchemische Berechnungen der NICS-Werte bekräftigen die experimentellen Befunde, dass eine Bindungssituation zwischen Antiaromat und Aromat vorliegt. ESR-Spektroskopie lieferte den erwartungsgemäßen Befund, dass das ungepaarte Elektron über das BC_4 -System delokalisiert ist. Die Reaktivität des Radikalanions jedoch kann als borzentriert beschrieben werden. So führt die Umsetzung des Radikalanions mit dem Radikalfänger Di(benzoyl)peroxid (DBPO) zu einer radikalischen Rekombination am Borzentrum unter Bildung von **9**.^[55-56]

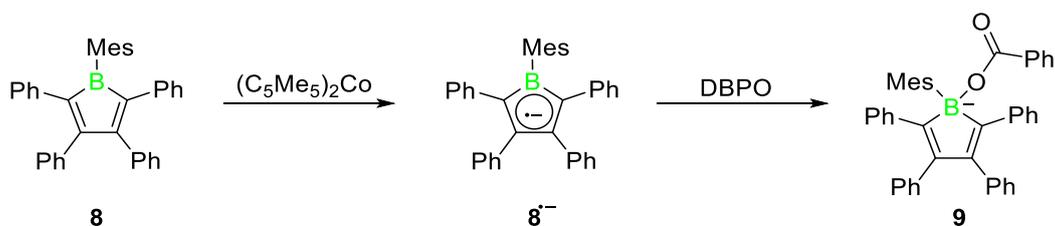


Abbildung 12: Darstellung eines borolbasierten Monoradikalanions und Abfangreaktion mit Di(benzoyl)peroxid.

Aufgrund der kinetischen Stabilisierung durch die sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppe konnte das Radikalanion vollständig charakterisiert werden. Reduktion von 1-Duryl-2,3,4,5-tetraphenylborol lieferte analoge Ergebnisse, jedoch konnte für dieses System die Struktur im Festkörper nicht bestimmt werden. Für das kinetisch wesentlich labilere Pentaphenylborol (**1**) musste eine andere Synthesestrategie gewählt werden. Als erfolgreich erwies sich die *in-situ* Generation des Radikalanions durch eine Komproportionierungsreaktion. Durch Umsetzung des Dianions von Verbindung **1** mit seiner korrespondierenden Neutralspezies konnte ebenfalls ein Radikalanion erhalten werden. Die aus ESR-spektroskopischen Messungen erhaltenen G-Werte sprechen für eine vergleichbare elektronische Situation.^[24]

Die Komproportionierungsreaktion zwischen vollständig reduziertem Borol und seiner Neutralspezies erwies sich als äußerst attraktive Methode zur Generierung von selektiv einfach reduzierten Borolzentren. Im Fall des 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)thiophens (**10**) wurde durch analoges Vorgehen das Dikaliumsalz des Bisborols erhalten.^[57] Spektroskopische und theoretische Untersuchungen belegen, dass es sich bei dieser Verbindung um ein NMR-aktives Singulett Biradikal handelt. Die Festkörperstruktur dieser Verbindung weist ein eindeutig coplanares, chinoides Strukturmotiv auf, was für eine starke elektronische Delokalisation über das π -System des Thiophenlinkers spricht.^[58-60] Im Einklang mit diesen Befunden findet man im UV-Vis-NIR Spektrum von $K_2[10]$ ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 800$ nm, ein typisches Charakteristikum chinoider Moleküle.^[61] Das sog. negative Bipolaron kann aufgrund dieser strukturellen und elektronischen Eigenschaften als Modellsystem für den Ladungstransfer in organischen Halbleitern herangezogen werden.^[61-76]

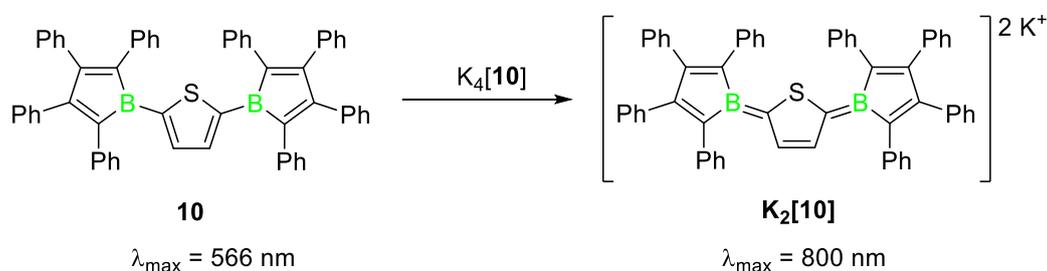


Abbildung 13: Darstellung des negativen Bipolarons $K_2[10]$ durch selektive Komproportionierungsreaktion.

1.3.1.3 Cycloadditionschemie

Aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Konfiguration können Borole als elektro-nenarme Diene angesehen werden. Die Tatsache, dass diese bei unzureichender kineti-scher Stabilisierung zur spontanen Dimerisierung neigen, unterstreicht die hohe Reakti-rität des elektronenarmen Butadiendiylfragmentes.^[4, 6, 8, 15, 77] Es liegt daher nahe, sie für Diels-Alder Reaktionen in Betracht zu ziehen. Schon 1969 in einer der ersten Publi-kationen zu Borol **1** von *Eisch* und Mitarbeitern wurde die Reaktivität gegenüber Diphenylacetylen untersucht. Nach saurer Aufarbeitung wurde *cis*-Hexaphenyl-1,4-dihydrobenzol als Hauptprodukt erhalten, was auf die Existenz des intermediären Diels-Alder-Produktes 7-Boranorborenen schließen lässt.^[7] Sechs Jahre später wurde eben-falls von *Eisch* eine ausführlichere Reaktionssequenz postuliert^[78] und später vervoll-ständigt.^[79] Auf die initiale Bildung des Diels-Alder Produktes **11**, welches sich durch eine Wechselwirkung zwischen dem freien p_z -Orbital des Bors und der π -Elektronenwolke der benachbarten Doppelbindung stabilisiert, folgt eine 1,3-sigmatrope Umlagerung die zum gespannten, bicyclischen Intermediat **12** führt. Disro-tatorische Ringöffnung dieser Verbindung führt unter Insertion der BR-Einheit zur Bil-dung von Heptaaphenylborepin **13**. Da durch Behandeln des Borepins mit Lewis-Basen das Addukt von **12** erhalten wird, muss auf dieser Stufe ein Gleichgewicht vorliegen, welches wahrscheinlich durch Abbau der Ringspannung und Gewinn der aromatischen Stabilisierungsenergie auf Seiten des 6π -aromatischen Borepins liegt. Dieses stellt je-doch nicht das globale Minimum dar, sondern kann durch Erhitzen in einer erneuten Isomerisierung in das thermodynamisch stabile Indenderivat **14** überführt werden.

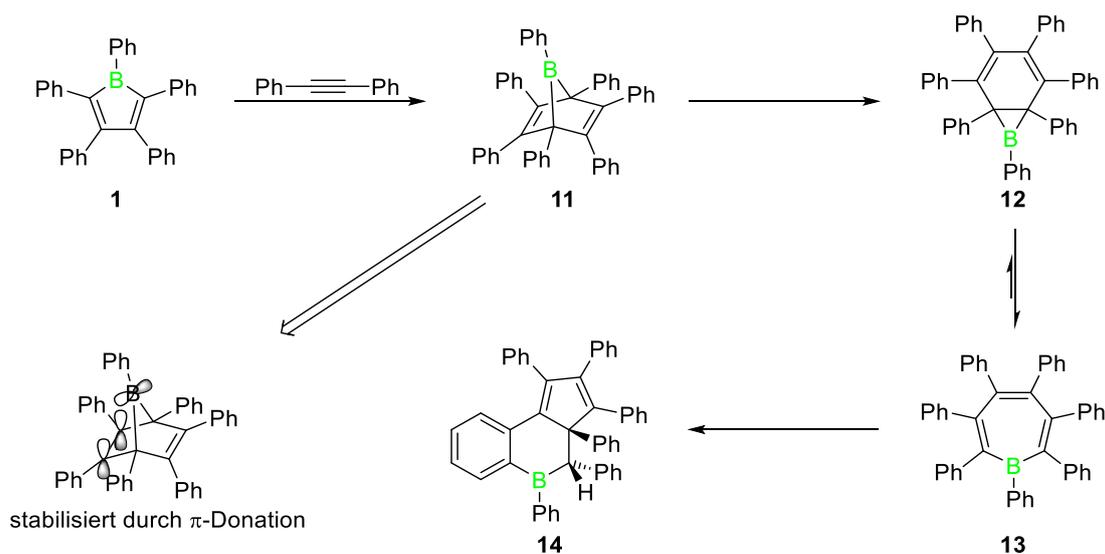


Abbildung 14: Cycloaddition zwischen **1** und Diphenylacetylen unter Bildung von Heptaaphenylborepin (**13**) und Bora-Inden (**14**).

Da der durch eine 1,3-sigmatrope Verschiebung entstehende Bicyclus **12** nur indirekt aus dem nachfolgenden Borepin dargestellt werden kann, konnte dessen tatsächliche Relevanz in der Reaktionskaskade von *Eisch* trotz beachtlicher Anstrengungen nicht zweifelsfrei gesichert werden. Der Arbeitsgruppe *Piers* gelang es Jahrzehnte später, ausgehend von Verbindung **3** durch Reaktion mit unterschiedlich substituierten Alkinen $R-C\equiv C-R$ ($R = C_6F_5$, Ph, Et), den Reaktionsverlauf systematisch aufzuklären.^[80] Es zeigt sich eine divergente Reaktivität, in Abhängigkeit zum gewählten Substituenten. Die Reaktion von Verbindung **3** mit ebenfalls perfluoriertem Diphenylacetylen kann aufgrund der energetischen Lage der Grenzorbitale als analog zur *Eisch*-Synthese angesehen werden, wohingegen die Phenyl- und Ethyl-substituierten Alkine im Vergleich wesentlich elektronenreicher sind und teilweise andere Reaktionspfade beschritten werden. Die Reaktion mit Diphenylacetylen verläuft erwartungsgemäß schneller, resultiert jedoch in einem Produktgemisch. Die dabei denkbaren Isomere des Borepins machen dabei nur 25% des Gesamtumsatzes aus. Das Hauptprodukt der Reaktion stellt ein 2,4-Boracyclohexadien da, dass sich aus dem elektrophilen Angriff von Borol **3** an das elektronenreiche Alkin ergibt. Es folgt eine 1,2-Arylmigration um das Produkt **17** mit exocyclischer Methyleneinheit zu erhalten. Wird das ebenfalls elektronenreiche Alkin 3-Hexin verwendet, dass jedoch aufgrund der Alkylsubstituenten wesentlich weniger zur Migration befähigt ist, kann wieder der klassische Diels-Alder Reaktionspfad beschritten werden. Die Festkörperstruktur des isolierten Cycloadditionsproduktes **18** weist eine Wechselwirkung zwischen dem verbrückenden Borfragment und einem benachbarten Kohlenstoff auf, die ein eindeutiges Indiz für die von *Eisch* postulierte Bildung des Bicyclus **12** darstellt.

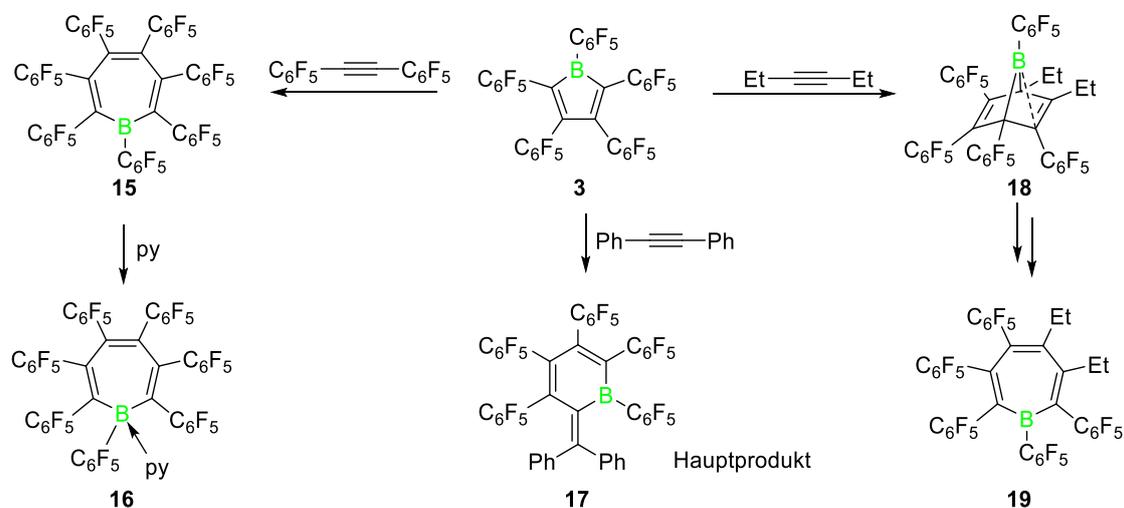


Abbildung 15: Reaktivität von Penta(perfluorophenyl)borol gegenüber unterschiedlichen Alkinen.

Durch VT-NMR-Studien an der symmetrischen Diels-Alder-Verbindung **11** konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter fluktuierendes Verhalten der verbrückenden BR-Einheit feststellen. Die sog. Homokonjugation zwischen den π -Elektronen einer Doppelbindung und dem p_z -Orbital des Borzentrums wird zugunsten der anderen ständig gebrochen und neu geknüpft, allerdings auf einer Zeitskala, die durch NMR-Technik nicht aufgelöst werden kann.^[81]

Dass die Anwendungsbreite der Cycloadditionschemie nicht nur auf Kohlenstoff beschränkt ist, konnte 2015 von *Martin* und Mitarbeitern bewiesen werden. Ihnen gelang es durch Umsetzungen von Pentaarylborolen mit Phosphaalkinen des Typs $P\equiv C-R$ ebenfalls Diels-Alder Reaktionen durchzuführen. Quantenchemische Berechnungen deuten auf die Bildung des klassischen Cycloadditionsproduktes als Intermediat hin, worauf eine Insertion der C-R-Einheit in das nun aktivierte Ringsystem folgt. Das erhaltene Produkt wird von den Autoren als 1-Phospha-6-boratricyclohept-3-en beschrieben.^[82]

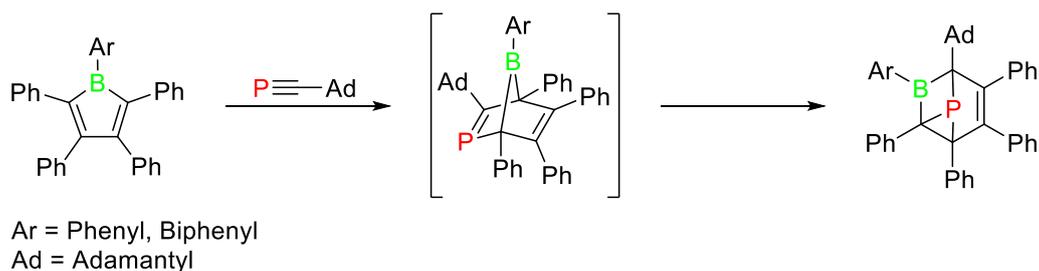


Abbildung 16: Insertion eines Phosphaalkins in Borolverbindungen unter Bildung eines 1-Phospha-6-Boratricyclohept-3-ens.

1.3.1.4 Insertionschemie

Die von *Piers* und *Martin* gemachten Beobachtungen geben Grundlage zu der Vermutung, dass das antiaromatische BC_4 -System in Verbindung mit der relativ labilen endocyclischen B-C σ -Bindung in der Lage ist, eine Vielzahl von Reaktionspartnern unter Ringerweiterung aufzunehmen. Weitere Hinweise bezüglich dieses Reaktionstypus konnten von *Braunschweig* durch Studien an 1-Halogen-tetraphenylborolen erhalten werden.^[30, 83] Durch mildes Erhitzen lassen sich diese Verbindungen selektiv zu chiralen spiro-Verbindungen dimerisieren, wobei eines der vormaligen Borozentren unter Insertion eines α -Kohlenstoffes des Partnermoleküls reagiert (Abbildung 17). Da analoges Verhalten für nicht-halogensubstituierte Borole nicht bekannt ist, wird hier die in-

termediäre Bildung eines Boraalkens vorgeschlagen, das durch die Bor-Halogen Bindung mesomer stabilisiert wird.

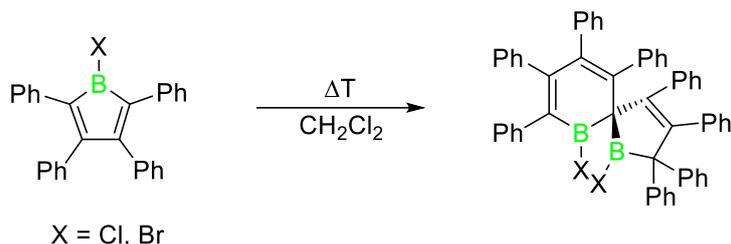
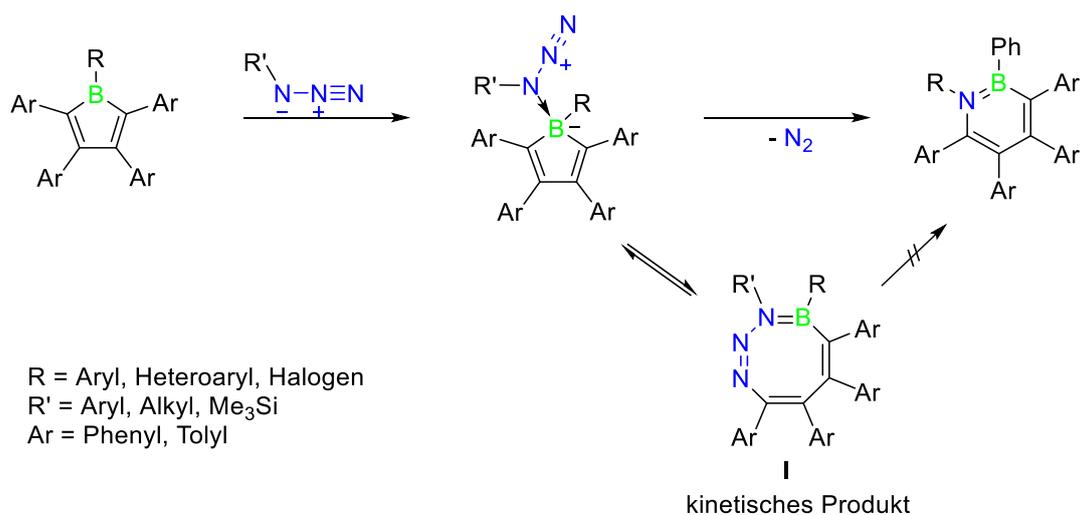


Abbildung 17: Thermische Dimerisierung von Haloborolen.

Tatsächlich konnte kurze Zeit später von *Braunschweig* und *Martin* unabhängig voneinander die Bildung von 1,2-Azaborininen durch Reaktion von Borolverbindungen mit organischen Aziden beobachtet werden.^[84-85] Der Reaktionsverlauf umfasst die Bildung eines schwach gebundenen Adduktes zwischen Borol und γ -Stickstoff der Azidgruppe. Nachfolgende Extrusion von Distickstoff liefert direkt das korrespondierende 1,2-Azaborinin. Durch *Martin* und Mitarbeiter konnte ein Intermediat **I** als Addukt mit einem weiteren Äquivalent Borol abgefangen werden in dem sich die Azidgruppe vollständig unter Bildung eines BN_3C_4 -Systemes in das Borol insertiert. Durch quantenchemische Berechnungen von *Braunschweig* konnte gezeigt werden, dass dieses das Produkt eines kinetisch bevorzugten Reaktionspfades ist, der jedoch nicht zur Bildung des gewünschten Produktes führt, da die Rückreaktion bevorzugt ist.



R = Aryl, Heteroaryl, Halogen
R' = Aryl, Alkyl, Me₃Si
Ar = Phenyl, Toly

Abbildung 18: Ringerweiterung von Borolen zu 1,2-Azaborininen durch Nitreninsertion mit Aziden.

Durch Variation der Borolverbindung bzw. des Azides lässt sich eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Azaborinine herstellen.^[86] Wird jedoch die Sterik des Systems über einen Grenzwert hinaus erhöht, kann ein abweichender Reaktionspfad beschriftet werden. So konnte beispielsweise durch die Reaktion von Mesitylazid mit in *ortho*-Stellung zweifach bromiertem Tolyllborol **20** eine Adduktbildung durch den weniger nukleophilen, aber weitaus leichter zugänglichen γ -Stickstoff realisiert werden. Es folgt ebenfalls eine Insertion in den BC_4 -Fünfring, jedoch in diesem Fall unter Erhalt des N_3 -Strukturmotives. Das resultierende Molekül **21** kann als Azaborinin-substituierter Azo-Farbstoff betrachtet werden.^[87]

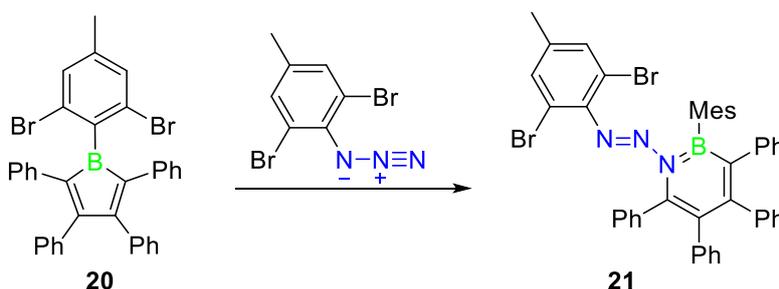


Abbildung 19: Bildung eines Azaborinin-substituierten Azofarbstoffes durch sterische Hinderung des α -Stickstoffes.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte von *Braunschweig* und *Martin* eine Vielzahl von ringerweiterten Produkten durch die Insertion unterschiedlichster dipolarer Moleküle dargestellt werden.^[82, 86, 88-94] Viele dieser Verbindungen sind durch die Ausbildung hochsubstituierter organischer Heterocyclen von Relevanz für medizinische und pharmazeutische Anwendung. Dies konnte im Falle der zum Benzol isosteren 1,2-Azaborinine kürzlich von *Liu* und Mitarbeitern durch quantitative Studien der Bindungseigenschaften an Lysozym T4 Mutanten bewiesen werden.^[94-96]

1.1.2 Einfluss des Rückgrates auf die elektronische Struktur von Borolen

Während der Bor-gebundene Substituent von Borolverbindungen über die etablierte Route des Zinn-Bor-Austausches vielfältig variierbar ist, beschränkt sich das Substitutionsmuster des Rückgrates auf Phenyl- und Tollylliganden. Sollen andere Substituenten eingeführt werden, versagt die Synthesemethode, da die korrespondierenden Alkine keine reduktive Kupplung mit elementarem Lithium eingehen (siehe Abbildung 3).

Über die Zirkonium-vermittelte Kupplung von Alkinen lassen sich jedoch die gewünschten Reste einführen. So konnte das perfluorierte Borol **3** von *Piers* auf diesem Weg dargestellt werden. Der Vergleich mit dem unfluorierten Vertreter **1** ergibt einige interessante Befunde. Erwartungsgemäß erscheint die Absorption von Verbindung **3** ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$) gegenüber Verbindung **1** ($\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$) blau verschoben, was auf einen erhöhten HOMO-LUMO-Abstand schließen lässt. Im Gegensatz zu Verbindung **1**, welche sich in der Festkörperstruktur durch intermolekulare π -Donation zwischen der borständigen Phenylgruppe und dem Borzentrum eines benachbarten Moleküls stabilisiert und damit zu einer Abnahme der Bindungslängenalternanz führt, finden sich im perfluorierten Molekül keine solchen Wechselwirkungen. Stattdessen kristallisiert das Molekül in einer gestaffelten Konformation mit jeweils um 180° verschobenen BC_4 -Einheiten. Dennoch finden sich ähnliche Bindungsparameter, die auf einen Grad an Delokalisation über das formal antiaromatische System schließen lassen. Quantenchemische Rechnungen konnten diesen experimentellen Befund jedoch nicht reproduzieren. Diskutiert werden hier Fehlordnungseffekte im BC_5 -Ring, die quantitative Aussagen über die tatsächlichen Bindungslängen verhindern. Während die gesteigerte Lewis-Acidität bereits besprochen wurde, besitzt das Molekül darüber hinaus gesteigerte Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen. Die Reaktion mit Diwasserstoff führt zu einer Aktivierung von H_2 am Lewis-aciden Zentrum im Zeitraum weniger Minuten, sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die analoge Aktivierung am unfluorierten Vertreter **1** verläuft dagegen wesentlich langsamer.

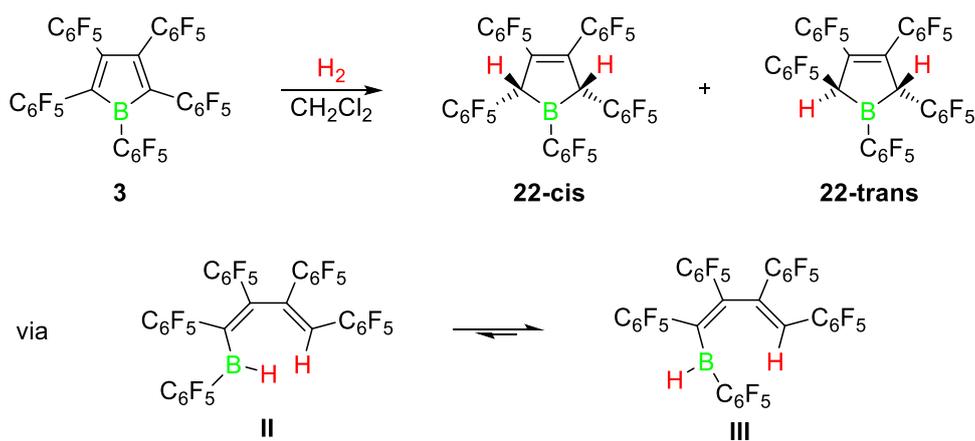


Abbildung 20: Aktivierung von Diwasserstoff an **3**.

Wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist, verläuft die Aktivierung von H_2 nicht selektiv, sondern führt zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-Produkt. Rechnungen zeigten, dass

das *trans*-Produkt in Lösung um ca. $6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als das *cis*-Isomer. Eine quantitative Überführung zum thermodynamischen Produkt konnte durch Bestrahlung herbeigeführt werden. Wird die Reaktion im Festkörper durchgeführt, bildet sich das kinetische *cis*-Produkt im zehnfachen Überschuss. Aufgrund des Vorliegens eines Isomerenmischens postuliert man einen B-C σ Bindungsbruch, nach Annähern des H₂-Moleküls unter Bildung eines *cis*-1,3-Butadienylborans (**II**) als kurzlebiges Intermediat. Kontrollexperimente bestätigten, dass auf anderem Weg synthetisiertes Boran **II** tatsächlich spontan zu Boracyclopent-3-en isomerisiert.

Aufgrund der erhöhten Lewis-Acidität lassen sich auch Adduktverbindungen mit äußerst schwachen Lewis-Basen darstellen und charakterisieren. Setzt man Verbindung **3** bei tiefen Temperaturen unter eine Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre, wird quantitativ das korrespondierende Addukt erhalten. Dieses konnte vollständig charakterisiert werden und ist bei Raumtemperatur stabil. Die Adduktbildung ist reversibel und das CO-Molekül kann durch Erhitzen oder Anlegen eines Vakuums wieder abgespalten werden, wobei das Borol regeneriert wird. Verglichen dazu konnte ein CO-Addukt mit der ebenfalls starken Lewis-Säure **2** nur in Matrixisolationsstudien nachgewiesen werden, wobei oberhalb von $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ spontane Zersetzung eintritt.

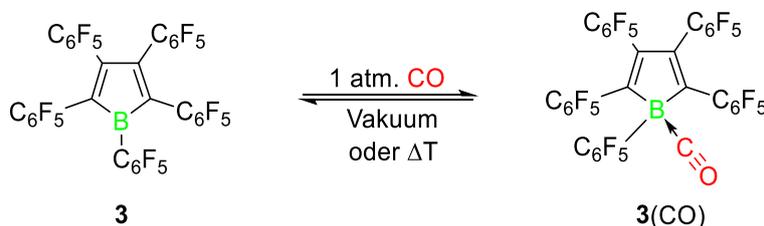


Abbildung 21: Adduktbildung zwischen Penta(perfluorophenyl)borol und der schwachen Lewis-base Kohlenstoffmonoxid.

Unfluoriertes Borol **1** geht diese Reaktion ebenfalls ein, jedoch zeigt sich hier eine drastische Abnahme der thermischen Stabilität. Oberhalb von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt eine Insertion der Carbonylgruppe unter Bildung eines sechsgliedrigen Acylborans (**IV**).

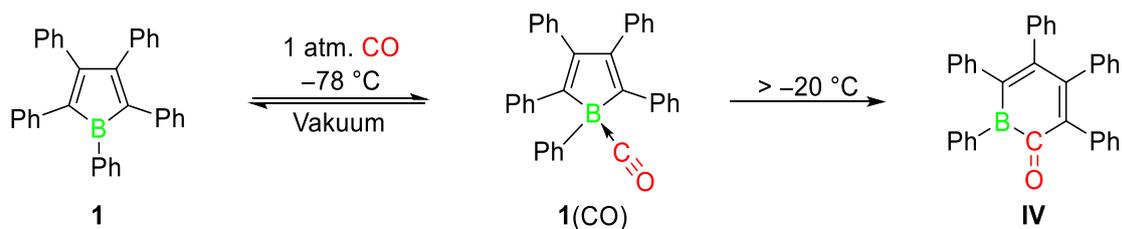


Abbildung 22: Bildung des Kohlenmonoxid-Adduktes von **1** und nachfolgende Insertion unter Ringerweiterung.

Auf der Grundlage quantenchemischer Berechnungen wurden beide Systeme miteinander verglichen. Man findet ähnliche Bindungsverhältnisse, jedoch ist im perfluorierten System die B-CO σ -Bindung wesentlich stärker ausgeprägt, was durch eine deutliche Erhöhung der CO-Streckschwingung ($\bar{\nu} = 2231 \text{ cm}^{-1}$) hin zum nicht-klassischen Bereich verdeutlicht wird. Der Fakt, dass das schwächer gebundene CO zur Insertion neigt, während das stärker gebundene dissoziiert, erscheint auf den ersten Blick unlogisch, lässt sich jedoch durch eine Betrachtung der Grenzorbitale erklären. Während das LUMO beider Verbindungen im Wesentlichen auf dem π^* -Orbital des Rückgrates und dem CO lokalisiert ist, findet man eine starke Diskrepanz in der energetischen Lage und Form der HOMOs. Für Borol **1** ist das HOMO erwartungsgemäß ebenfalls auf dem BC_4 -System lokalisiert, in Borol **3** hingegen findet man den Hauptanteil der Spindichte auf den flankierenden Perfluorphenylgruppen, was zu einer deutlich verringerten Rückbindung in das π^* -Orbital des CO-Moleküls führt.

Ein weiterer Vertreter der rückgratfunktionalisierten Borolverbindungen konnte von *Yamaguchi* und Mitarbeitern ebenfalls über die Zirkonolroute dargestellt werden. Das erhaltene 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis-(2-methylthienyl)borol (**23**) besitzt ebenfalls antiaromatischen Charakter, weist jedoch einige strukturelle Besonderheiten auf. Die Thienylgruppen in 2,5-Position weisen signifikant verkürzte Bindungslängen zum zentralen Borolring auf und auch der Grad der Verdrillung der beiden Substituenten ist im Vergleich zum Mesitylborol **8** deutlich abgeschwächt, was auf eine partielle Konjugation der beiden flankierenden Gruppen über den Borolring hindeutet. Die Autoren schlagen hier die Beteiligung einer chinoiden Grenzstruktur vor, die durch Donation der exocyclischen Thienylgruppen in das BC_4 -Strukturmotiv zu einem elektronenreichen Borol führen soll. Diese Beschreibung der strukturellen Merkmale wird unterstützt durch das UV-Vis Spektrum der Verbindung welches ein, dem HOMO-LUMO-Übergang entsprechendes, Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 735 \text{ nm}$ mit einem für Borole äußerst

hohen Extinktionswert aufweist. Das Maximum der grünen Verbindung ist gegenüber Pentaphenylborol um 175 nm rot verschoben und entspricht einem wesentlich kleineren HOMO-LUMO Abstand. Auch die Elektrochemie der Verbindung lässt auf einen signifikanten Beitrag der Thienylgruppen zur elektronischen Konfiguration des Moleküls schließen. Man findet eine reversible Reduktion, bei -1.57 V gegen Ferrocen, die auf eine gegenüber Borol **1** ($E_{1/2} -1.96$ V) gesteigerte Akzeptorfähigkeit hindeutet. Darüber hinaus, konnte eine ebenfalls reversible Oxidationswelle bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0.04$ V gegen Ferrocen detektiert werden, die bei anderen Borolspezies nicht vorkommt.

Ein Vergleich der Grenzorbitale der Borole **1**, **3** und **23** verschafft einen schematischen Überblick über die elektronischen Einflüsse der Rückgratstrukturen.

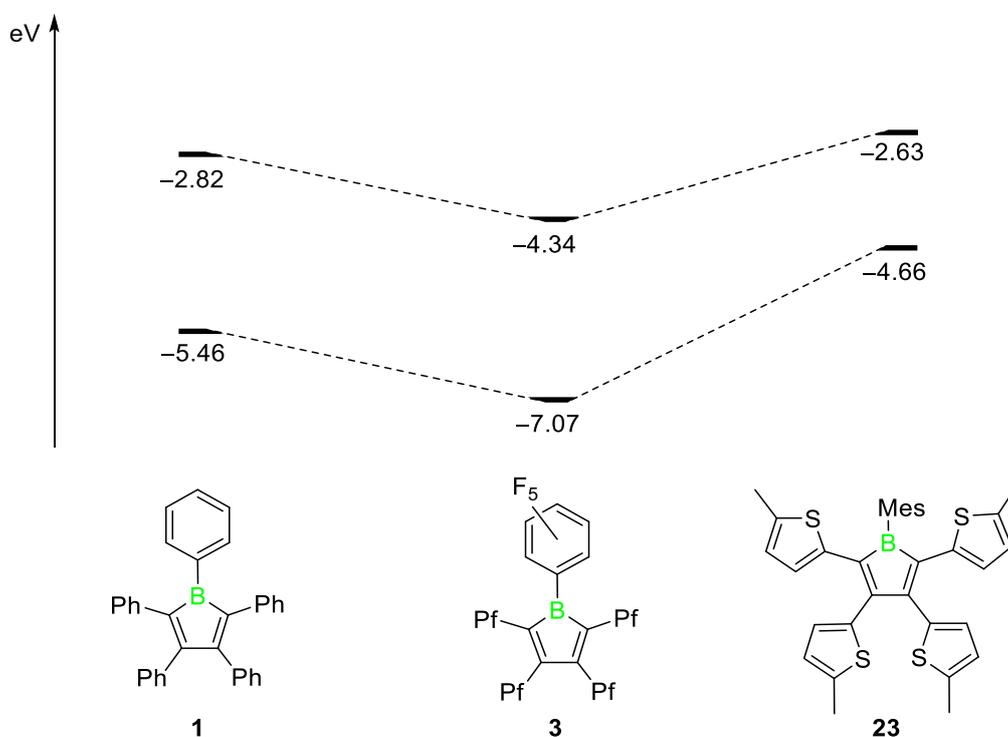


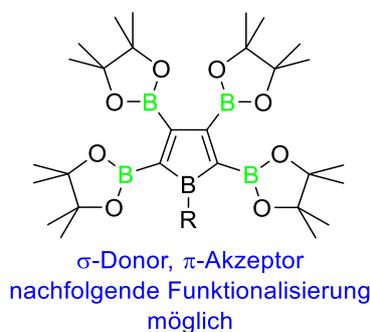
Abbildung 23: Grenzorbitale ausgewählter Borolverbindungen mit unterschiedlicher Rückgratssubstitution.

Durch Fluorierung in Borol **3** wird eine deutliche Absenkung sowohl der Energie des HOMOs als auch des LUMOs gegenüber unfluoriertem Borol **1** erwirkt – eine systematische Zuordnung der Effekte des Rückgrates ist jedoch nicht durchführbar, da auch der Bor-ständige Substituent variiert wurde. Dem gegenüber erkennt man in Borol **23**, dass durch die Rückgratssubstitution der Einfluß auf die energetische Lage des HOMOs do-

minant ist, während die Lage des LUMOs gegenüber Borol **1** und anderen Arylborolen annähernd unverändert bleibt.

1.2 Zielsetzung

Die von *Piers* und *Yamaguchi* beschriebenen Borolverbindungen **3** und **23** machen deutlich, dass die Substituenten des C₄-Rückgrates einen wesentlichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften ausüben. Klassifiziert man die Substituenten nach den elektronischen Effekten, findet man für den perfluorierten Phenylrest einen ausgeprägten induktiven Effekt (–I), der aufgrund der hohen Gruppenelektronegativität den für Phenylsubstituenten bekannten mesomeren Effekt (+M) überlagern sollte. Im Fall von Borol **23** wurde bereits die chinoide Struktur erwähnt, die ein klares Anzeichen für einen starken +M-Effekt des Thienylsubstituenten ist. Der induktive Einfluss beschränkt sich auf einen schwachen, für Arylverbindungen typischen –I-Effekt. Es liegt daher nahe, Substituenten zu verwenden, die abweichende elektronische Effekte besitzen. Borylgruppen sind synthetisch wertvolle Bausteine und scheinen für den Rahmen dieser Arbeit ideal zu sein, da sie aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz im Vergleich zu Kohlenstoff als starke σ -Donoren (+I-Effekt) wirken und darüber hinaus über ein vakantes p_z-Orbital am Bor (–M-Effekt) verfügen. Die Wahl fällt hierbei auf Pinakolborylgruppen, da diese in der ersten Sphäre einen sterischen Anspruch besitzen der ähnlich dem einer Phenylgruppe ist. Des Weiteren sind diese Substituenten etabliert in der Suzuki-Kupplung, was wertvoll für spätere Gruppentransformationen sein sollte.



Darüber hinaus soll ein neuartiges Borolsystem synthetisiert werden, das durch ein geeignetes Substitutionsmuster als Bindeglied zwischen den Borolen **1** und **3** dient. Hierzu wird aus Gründen der Zugänglichkeit das etablierte Tetraphenylrückgrat verwendet, in Kombination mit einer Perfluorphenylgruppe am Borzentrum. Durch systematische Untersuchungen der spektroskopischen und strukturellen Parameter sollen, gestützt durch quantenchemische Berechnungen, die Effekte auf die elektronischen Eigenschaften aufgeklärt werden.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Darstellung und Reaktivität rückgratfunktionalisierter Bor-Heterocyclen

2.1.1 Synthese und Charakterisierung Boryl-funktionalisierter Rückgratsysteme

Darstellung und Charakterisierung von Tetrakis(pinakolboryl)zirkonol

Da die etablierte Route der reduktiven Kupplung von Alkinen mittels Lithium für das gewünschte Substituentensystem nicht anwendbar ist, musste eine andere Synthesemethode erdacht werden. Zeitgleich mit dem Beginn unserer Studien veröffentlichten *Rosenthal* und Mitarbeiter eine Synthese von Tetrakis(pinakolboryl)zirkonol **24**, welches ideal für nachfolgende Transmetallierungen zum entsprechenden Borol erschien.^[97]

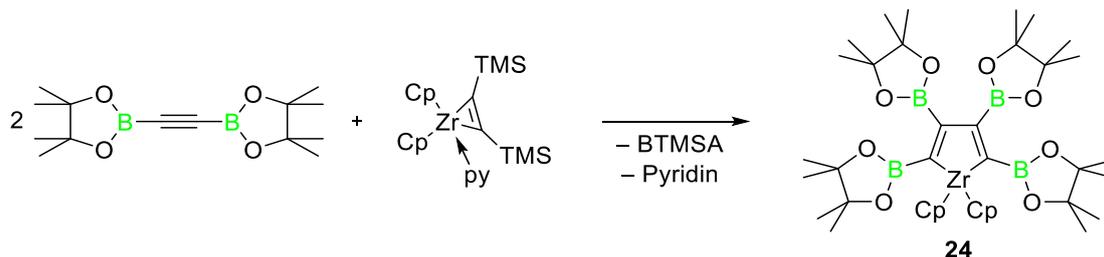


Abbildung 24: Darstellung des Tetrakis(pinakolboryl)-substituierten Zirkonols durch Cyclodimerisierung mittels Rosenthals Komplexes.

Die Verbindung konnte von den Autoren NMR-spektroskopisch beschrieben werden, jedoch fehlte eine strukturelle Charakterisierung. Die analoge Synthese der Verbindung lieferte Zirkonol **24** in guten Ausbeuten (86%) als orangefelben Feststoff. Eine Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung. Die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigte die bereits literaturbekannten Signale. Die Resonanzen der Protonen der Pinakolborylgruppen konnten als zwei Singulets gleicher Intensität detektiert werden, was auf ein C_{2v}-symmetrisches Molekül schließen lässt, in dem die *exo*-Borylfunktionen keine Rotationshinderung erfahren. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Abdampfen einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden.

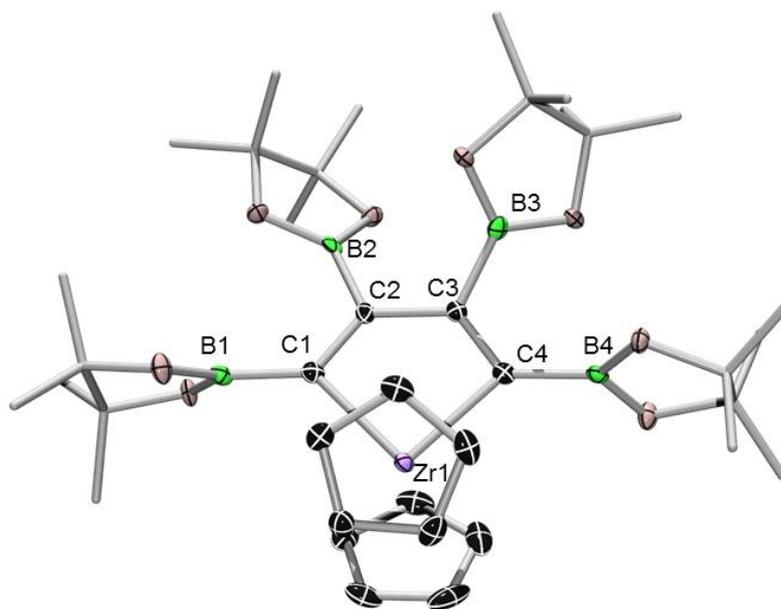


Abbildung 25: Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der Pinakolgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und –winkel[°]: Zr1–C1 2.205(3), Zr1–C4 2.204(3), Zr–C_{pcentroid} 2.190, C1–C2 1.351(3), C2–C3 1.505(3), C3–C4 1.349(3), C1–B1 1.516(4), C2–B2 1.541(4), C3–B3 1.538(3), C4–B4 1.519(4); C1–Zr1–C2 89.64(8).

Verbindung **24** kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol in der Elementarzelle. Man findet eine annähernd propellerartige Verdrillung der Pinakolboryl-Einheiten am ZrC₄-System. Die Bindungslängen innerhalb des annähernd planaren Fünfringes liegen im Bereich klassischer Einfach- und Doppelbindungen. Die Zr–C Bindungslängen sind virtuell identisch und liegen mit 2.205(3) bzw. 2.204(3) Å im erwarteten Bereich. Auffällig ist die mit 78.12 bzw. 79.96° annähernd orthogonale Anordnung der 2,5-Borylsubstituenten gegenüber dem zentralen Fünfring, was gegen die Existenz einer π -Konjugation spricht. Dennoch sind die B–C Bindungslängen dieser beiden Substituenten gegenüber denen in 3,4-Position signifikant verkürzt. Da π -Wechselwirkungen auszuschließen sind, wird dieser Befund auf eine Polarisation der zum Zirkonium benachbarten Kohlenstoffe zurückgeführt, wodurch diese eine erhöhte negative Partialladung tragen.

Darstellung und Charakterisierung von Tetrakis(pinakolboryl)-dimethylstannol

Durch Kupfer(I)-katalysierte Transmetallierung von Zirkonium zu Zinn konnte der entsprechende Stannacyclus **25** erfolgreich dargestellt werden. Hierzu wurde Zirkonol **24** mit 20 mol% CuCl und 2.5 Äq. Dimethyldichlorstannan in THF unter Reflux umgesetzt. Nach 12 h wird die erhaltene hellgrüne Lösung im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Mittels Heißfiltration wird vom unlöslichen Cp₂ZrCl₂ und CuCl abgetrennt und Stannol **25** bei -30 °C auskristallisiert. Eventuelle Verunreinigungen von ebenfalls ausgefallenem Me₂SnCl₂ können durch Sublimation nachträglich abgetrennt werden. Man erhält Stannol **25** als analysenreinen farblosen Feststoff in 62% Ausbeute.

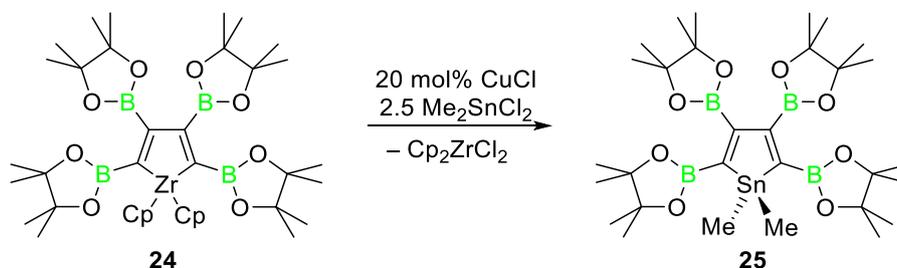


Abbildung 25: Kupferkatalysierte Transmetallierung von **24** zum Stannol **25**.

Verbindung **25** wurde mittels Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie sowie Festkörperstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen. Die Pinakolborylgruppen erscheinen überlagert als breites Signal bei $\delta = 29$ ppm, annähernd identisch zu den Signalen der Verbindung **24**. Im ¹H NMR-Spektrum von Stannol **25** werden die Methylprotonen der Sn(CH₃)₂-Einheit bei $\delta = 0.41$ ppm mit charakteristischen Satelliten für eine ³J_{H-Sn}-Kopplung detektiert. Die Protonen der Pinakolborylgruppen zeigen analoges Verhalten zu denen im Zirkonol **24** und erscheinen als zwei Singulets gleicher Intensität im für Alkylgruppen charakteristischen Bereich. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung liefert ebenfalls die zu erwartenden Befunde. Die zinngebundenen Methylgruppen erscheinen zu niedrigen Frequenzen verschoben bei $\delta = -8.32$ ppm. Der NMR-aktive ¹¹⁹Sn-Kern zeigt Resonanz bei $\delta = 104$ ppm. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden.

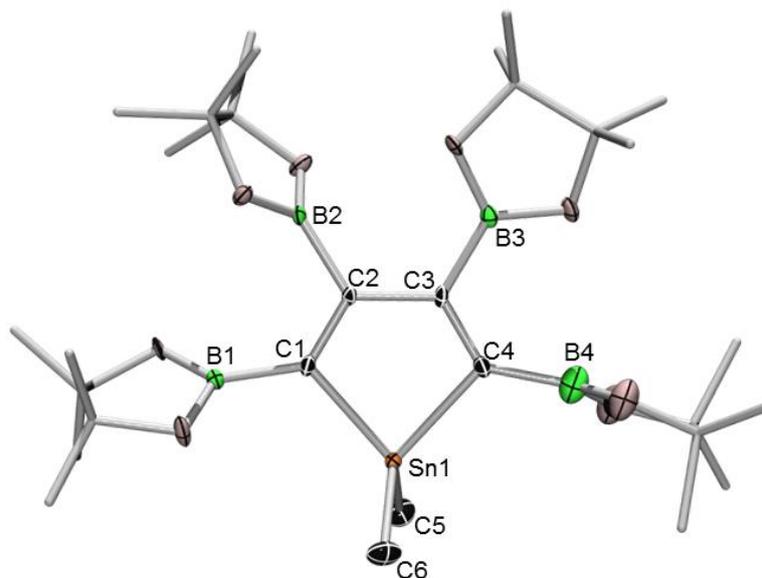


Abbildung 26: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die Ellipsoide der Pinakolgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und –winkel[°]: Sn1–C1 2.140(3), Sn1–C4 2.161(4), Sn1–C5 2.145(5), Sn1–C6 2.147(4), C1–B1 1.550(6), C1–C2 1.355(5), C2–B2 1.575(5), C2–C3 1.518(5), C3–B3 1.554(6), C3–C4 1.360(5), C4–B4 1.540(7); C3–Sn1–C1 84.2(1), Sn1–C1–C2 108(2), C1–C2–C3 120.0(3), C2–C3–C4 120.4(3), C3–C4–Sn1 107.2(3).

Verbindung **25** kristallisiert in der Raumgruppe $P21/n$. Der annähernd planare SnC_4 -Ring zeigt erneut deutliche Bindungslängenalternanz, was für das Vorliegen isolierter Einfach- und Doppelbindungen spricht. Das Zinnatom weist eine verzerrt tetraedrische Geometrie mit einem spitzen Innenwinkel von 84.2° auf. Dieser ergibt sich direkt aus dem erhöhten Raumbedarf der endocyclischen Sn–C-Bindungen. Die Pinakolborylgruppen weisen höchst unterschiedliche Grade an Verdrillung auf die sich nicht direkt durch elektronische Konjugation erklären lassen. Während die Gruppen in 2,3 und 5-Position deutlich verdrillt zum π -System stehen, findet man für die Borylgruppe in 4-Position nur eine Auslenkung von 16.31° aus der Koplanarität. Da die Substituenten in 3,4-Position in keiner mesomeren Wechselwirkung mit dem π -System stehen, muss es eine andere Erklärung für diesen Befund geben. Tatsächlich zeigt sich bei der Betrachtung der intermolekularen Abstände, dass eine Reihe von *short-contacts* zwischen Sauerstoffen der stark verdrillten Boryleinheiten und Methylgruppen benachbarter Moleküle existieren. Nur im Fall der koplanaren Borylgruppe konnte keine solche Wechselwirkung detektiert werden. Dies führt zu der Annahme, dass die elektronische Delokalisation in diesem System nur eine untergeordnete Rolle spielt, welche bereits durch schwa-

che Koordination aufgehoben werden kann. Im Gegensatz zu der Struktur von Zirkonol **24** findet man in Stannol **25** keine verkürzten Bindungslängen der 2,5-Borylgruppen, da durch die Transmetallierung zu Zinn nun ein wesentlich weniger Lewis-acides Metall vorliegt.

Versuche zur Synthese von 1-Phenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)borol

Durch Zinn-Bor-Austauschreaktion wurde versucht, ein Boryl-funktionalisiertes Borol-system darzustellen. Hierzu wurde Stannol **25** in Dichlormethan mit einem Äquivalent Dichlorphenylboran für 0.5 h zur Reaktion gebracht und anschließend das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Während der Reaktion konnte kein Farbumschlag festgestellt werden, was gegen die Entstehung einer Borolspezies spricht. Dennoch zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion eine komplette Umsetzung von PhBCl_2 und das Auftreten einer neuen Spezies mit einem zu höheren Frequenzen verschobenen Signal bei $\delta = 78$ ppm. Die Signale der *exo*-Borylgruppen lassen sich im erwarteten Bereich von $\delta \approx 30$ ppm als ein aufgrund von Überlagerung verbreitertes Signal detektieren. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung beobachtet man vier diskrete Signale der Pinakolborylgruppen, was auf die Bildung einer nicht mehr C_{2v} symmetrischen Verbindung schließen lässt. Neben den dominierenden Signalen findet sich allerdings eine Vielzahl weiterer Signale geringerer Intensität mit einem sehr ähnlichen Aufspaltungsmuster, was unter Umständen auf die Bildung von Isomeren oder Spezies ähnlicher Konstitution zurückzuführen ist. Die Signale der zinnständigen Methylprotonen wurden in C_6D_6 bei $\delta = 0.35$ ppm detektiert was weder mit dem Signal von Stannol **25**, noch von potentiell entstandenem Me_2SnCl_2 übereinstimmt. Hieraus lässt sich schließen, dass die Stannylgruppe nach Reaktion im Molekül verbleibt. Da aufgrund des äußerst komplexen Protonenspektrums keine eindeutige Signalzuordnung möglich war, wurde eine Charakterisierung der Struktur mittels Röntgenbeugung vorgenommen. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **26** konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden.

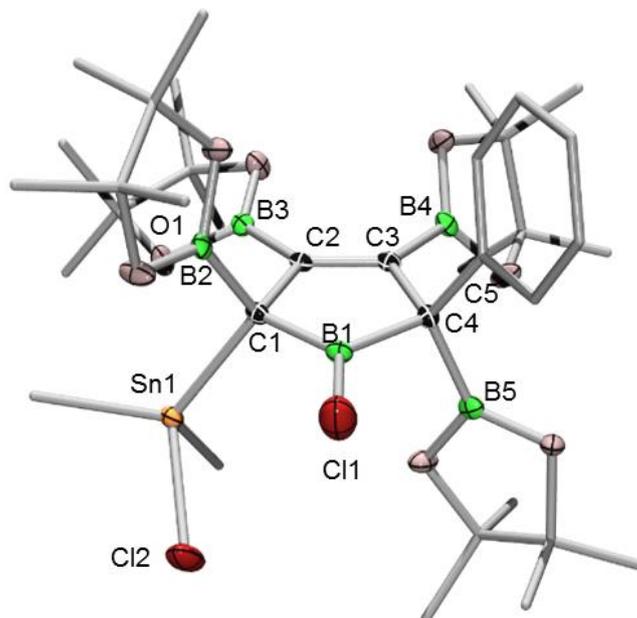


Abbildung 27: Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenyl-, Methyl- und Pinakolborylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.549(5), B1–C4 1.590(5), C1–C2 1.530(4), C2–C3 1.351(4), C3–C4 1.540(4), B1–Cl1 1.734(4), C1–Sn1 2.171(3), C1–B2 1.563(5), C2–B3 1.560(5), C3–B4 1.557(4), C4–B5 1.571(5), O1–Sn1 2.777(3); C1–B1–C4 110.3(3), O1–Sn1–Cl2: 176.6(5).

Die Analyse der Festkörperstruktur zeigt, dass ein unerwartetes Produkt entstanden ist, in welchem sowohl die Boran- als auch die Stannylgruppe im Molekül verblieben ist. Ein Blick auf die Bindungslängen im BC₄-Strukturmotiv zeigt, dass die Verbindung als 1-Chlor-3-borolen zu klassifizieren ist. Während ähnliche Struktur motive durch die Addition von Sn–H und Si–H Bindungen an Borole durchaus bekannt sind,^[24, 98] ist die Bildung dieses Produktes nicht analog zu erklären. Es handelt sich augenscheinlich um das Produkt eines unvollständigen Zinn-Bor-Austausches. Die Stannylgruppe trägt ein Chloratom und ist exocyclisch an C1 gebunden. Während das Boratom in der Tat in den Ring insertiert hat, ist der Phenylsubstituent nicht mehr an B1 gebunden sondern an den nun quartären Kohlenstoff C4 migriert. Das zweite Chloratom verbleibt am Bor, was bei Gegenüberstellung der B–C und B–Cl Dissoziationsenergien verwunderlich ist. Eine Betrachtung der Bindungssituation des Stannylfragmentes hilft, die Bildung dieses Produktes aufzuklären. Man findet einen mit 2.777(3) Å außerordentlich kurzen interatomaren Abstand zwischen O1 und Sn1. Dieser liegt deutlich unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien, was für das Vorliegen einer bindenden Wechselwirkung

spricht. Diese Hypothese wird bekräftigt durch die Geometrie der um das Zinnatom angeordneten Substituenten. Anstatt der erwarteten tetraedrischen Anordnung findet man eine verzerrt trigonal bipyramidale Geometrie, das bevorzugte Koordinationspolyeder pentakoordinierter Verbindungen. Der Winkel O1–Sn1–Cl2 ist mit $176.6(5)^\circ$ annähernd linear und die Winkelsumme der drei äquatorialen Substituenten ist mit $348.3(3)^\circ$ nah am Idealwert von 360° . Durch diese dative Interaktion kann der unerwartete Reaktionsablauf erklärt werden. Durch den ersten Zinn-Bor-Austausch kommt es zur Bildung eines offenkettigen 1-Stanna-4-bora-1,3-butadiens. Das Me_2SnCl -Fragment wird von einem Sauerstoff der Pinakolborylgruppen koordiniert und bezüglich einer zweiten Transmetallierung desaktiviert.

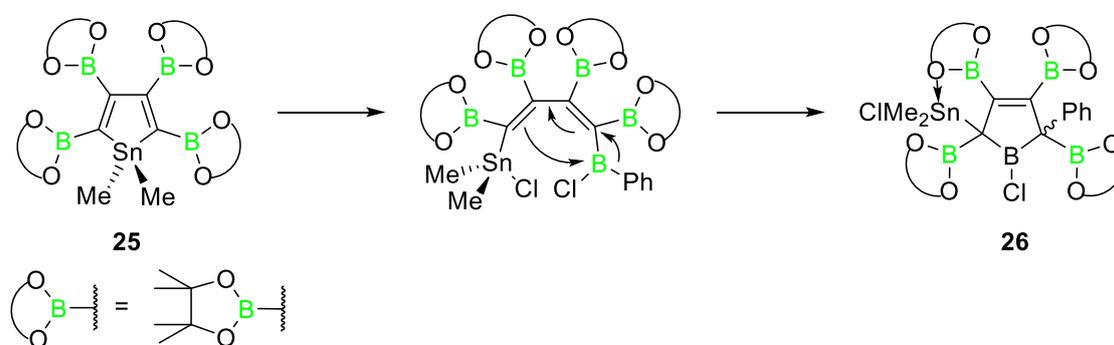


Abbildung 28: Postulierter Reaktionsverlauf der Bildung von **26** über ein offenkettiges Butadienylboran-Intermediat.

Piers und Mitarbeiter konnten zeigen, dass strukturell verwandte Butadienylborane quantitativ zu isomeren 3-Borolenen umlagern können (vgl. Kapitel 1.1.2).^[99-100] Diese Reaktion ist demnach wesentlich schneller als eine zweite Zinn-Bor-Austauschreaktion am elektronisch abgesättigten Stannylfragment. Durch Migration der Phenylgruppe von Bor auf den benachbarten Kohlenstoff kommt es unter Ringschluss zur Bildung des isomeren 3-Borolens. Auch wenn die Bindungsdissoziationsenergie einer B–C Bindung größer ist, als die einer B–Cl Bindung, verfügt die Phenylgruppe über eine deutlich höhere Migrationstendenz.

Da durch die Reaktionssequenz zwei stereogene Kohlenstoffatome aufgebaut werden, erklärt sich auch das komplexe Protonenspektrum der Verbindung. Neben der Möglichkeit der Phenylgruppe *cis* bzw. *trans* zur Stannylgruppe zu stehen, ist auch eine Koordination der Stannylgruppe durch andere benachbarte Pinakolborylgruppen denkbar, was zur Ausbildung weiterer isomerer Verbindungen in Lösung führt.

Reaktivität des 1-Chlor-3-Borolens gegenüber Lewis-Basen

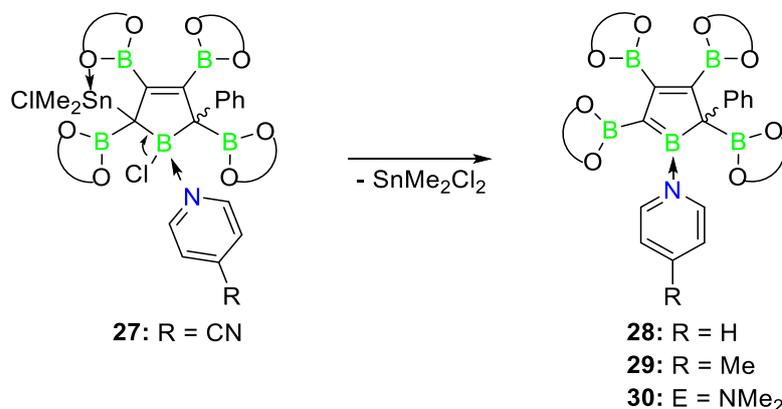


Abbildung 29: Lewis-Basen induzierte Eliminierung von SnMe_2Cl_2 und Bildung eines basenstabilisierten Boraalkens.

Auch wenn die Umsetzung von Stannol **25** mit PhBCl_2 nicht zum gewünschten Borol führte, wurden Versuche unternommen, die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber Lewis-Basen zu untersuchen, da auch im 3-Borolen **26** ein zur Koordination befähigtes p_z -Orbital am endocyclischen Boratom vorhanden ist. Es wurden Pyridinbasen mit unterschiedlichen Substituenten in *para*-Position verwendet, um den Einfluss verschiedener elektronischer Parameter auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen. Geordnet nach steigender Basizität wurden 4-Carbonitrilpyridin, Pyridin, 4-Picolin, 4-*tert*-Butylpyridin sowie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) verwendet.

Die Umsetzung des 3-Borolens **26** mit einem Äquivalent 4-Carbonitrilpyridin resultiert in einem Farbwechsel der vormals farblosen Lösung zu hellgelb. Im ^{11}B -NMR-Spektrum findet man eine deutliche Verschiebung des endocyclischen Borzentrums von $\delta = 75$ zu -3 ppm, wie für eine Adduktbildung zu erwarten ist. Das Protonenspektrum der Verbindung kann nicht für eine Charakterisierung herangezogen werden, da wie bereits bei Verbindung **26** eine Vielzahl an Signalen mit ähnlichem Verschiebungsmuster auftritt, so dass ebenfalls eine Bildung von Isomeren vorgeschlagen wird. Durch Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen konnte dennoch die Konstitution der neuen Verbindung **27** aufgeklärt werden, auch wenn die erhaltenen Daten nicht komplett genug waren um eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel zu erlauben.

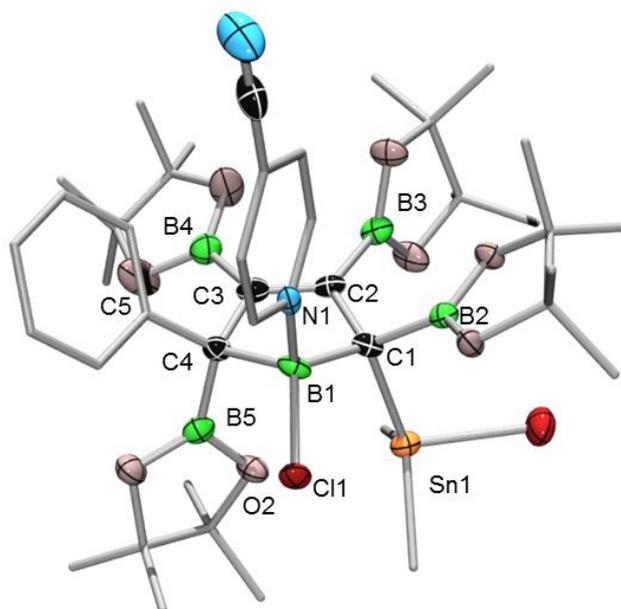


Abbildung 30: Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenyl-, Methyl- und Pinakolborylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Molekülstruktur von Verbindung **27** beweist die Ausbildung eines klassischen Lewis-Adduktes.. Die Struktur beweist ausserdem die Existenz mehrerer Diastereomere, da die stereogenen Zentren C1 und C4 nicht in die von Verbindung **26** überführbar sind. Darüber hinaus findet man auch im Addukt **27** eine Koordination der Stannygruppe durch den Sauerstoff einer Pinakolboryleinheit. Im Gegensatz zum Borolen **26** geht hier jedoch die Wechselwirkung von der an C4 gebundenen Borylgruppe aus. Dieser Befund spricht für nur geringe energetische Unterschiede zwischen den Koordinationsisomeren, so dass sich in Lösung eine statistische Verteilung ergibt. Die Koordination der Lewis-Base resultiert in einer deutlichen Schwächung der B-Cl Bindung, die sich in einer *syn*-periplanaren Anordnung zur Stannylgruppe befindet. Die kristallographischen Daten legen die Vermutung nahe, dass eine Eliminierung von SnMe_2Cl_2 aus der Verbindung durch thermische Behandlung möglich ist. Tatsächlich zeigt sich, dass durch Erhitzen einer CD_2Cl_2 -Lösung des Adduktes **27** auf 60 °C eine tiefgrüne Reaktionslösung erhalten wird. Im ^1H NMR-Spektrum kann die Bildung von Dimethyldichlorstannan mit einem charakteristischen Signal der Methylgruppen bei $\delta = 0.61$ ppm detektiert werden. Der NMR-spektroskopische Befund zeigt, dass durch Koordination der Lewis-Base die Eliminierung des SnMe_2Cl_2 -Fragmentes begünstigt wird. Aus diesem Grund kann die Bildung des Lewis-Adduktes als erster Schritt der in Abbildung 29 pos-

tulierten Reaktionssequenz angenommen werden. Das Produkt dieser Umsetzung kann als basenstabilisiertes Boraalken angesehen werden, eine Verbindungsklasse die bisher nur wenige literaturbekannte Vertreter besitzt.^[101]

Es ist zu erwarten, dass die Reaktivität gegenüber den elektronenreicheren Pyridinbasen in Hinblick auf die Stannaneliminierung deutlich gesteigert ist, da durch stärkere Donation in das p_z -Orbital des Boratoms die B–Cl Bindung weiter geschwächt wird. Die Reaktion von Borolen **26** mit Pyridin resultiert in einer tiefblauen Reaktionslösung mit einem ^{11}B NMR-Signal bei $\delta = 14$ ppm. Die Umsetzungen mit 4-Picolin sowie 4-*tert*-Butylpyridin liefern identische Ergebnisse. Mit der besonders elektronenreichen Base DMAP wird eine tief violette Reaktionslösung erhalten mit einer Resonanz des Borzentrums bei $\delta = 6$ ppm. In allen Fällen konnte die Bildung von Dimethyldichlorstannan zweifelsfrei detektiert werden. Die Bildung eines intermediären Adduktes konnte auch durch Synthese bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden. Auffällig ist, dass sowohl Farbe als auch chemische Verschiebung des Borzentrums eine deutliche Abhängigkeit von der Basizität besitzen. Durch UV-Vis Spektroskopie wurde eine qualitative Gegenüberstellung der Absorptionsmaxima angefertigt. Es zeigt sich, dass die Stammverbindung **26** erwartungsgemäß keine Absorption im sichtbaren Bereich aufweist. Das Produkt mit 4-Carbonitrilpyridin erscheint aufgrund der Adduktbildung rot verschoben bei $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm. Die Alkyl- bzw. unsubstituierten Pyridinderivate zeigen ein deutliches Absorptionsmaximum im roten Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 740$ nm. Im Fall der Umsetzung mit DMAP verschiebt sich dieses hypsochrom zu $\lambda_{\text{max}} = 570$ nm (Abbildung 31).

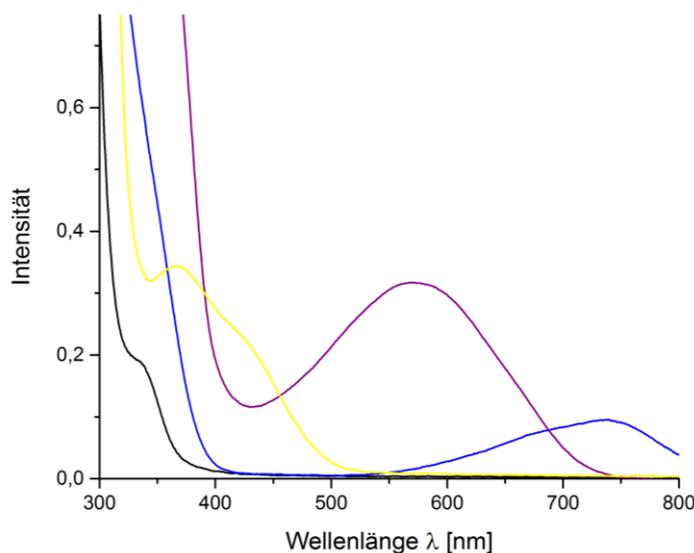


Abbildung 31: Gegenüberstellung der Absorptionsspektren von Verbindung **26** (schwarz) und der Reaktionsprodukte **27** (gelb), **28/29** (blau) und **30** (violett) gemessen in Dichlormethan.

Ein Erklärungsansatz für die unterschiedliche Farbigkeit der Verbindungen ist, dass durch Bildung der Boraalkene konjugierte π -Systeme aufgebaut werden, die je nach verwendeter Base eine unterschiedliche Länge besitzen. Nach dem Modell des Teilchens im Kasten folgen unterschiedliche Absorptionswellenlängen, die für ausgedehntere Systeme bathochrom verschoben sind. Dieses Modell erklärt warum für die Stammverbindung Pyridin und ihre Alkylderivate trotz teils deutlicher Basizitätsunterschiede identische Absorptionswellenlängen erhalten werden.

Versuchte Darstellung von 1-Isopropyltetrakis(pinakolboryl)borol

Um die Umlagerung zum 3-Borolen zu unterdrücken, lag es nahe, ein Alkyldihalogenboran zu verwenden, da Alkylgruppen eine deutlich niedrigere Migrationstendenz im Vergleich zu Arylgruppen besitzen sollten. Die analoge Umsetzung von Stannol mit einem Äquivalent Isopropyldichlorboran bei tiefen Temperaturen lieferte jedoch nach Aufarbeitung erneut einen farblosen Feststoff. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung zeigte keine Anzeichen für eine Borolspezies und das bei hohen Frequenzen erwartete Signal des alkylsubstituierten Boratoms konnte nicht detektiert werden. Durch Kristallisation aus Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, mittels der die neu erhaltene Verbindung **31** zweifelsfrei identifiziert werden konnte.

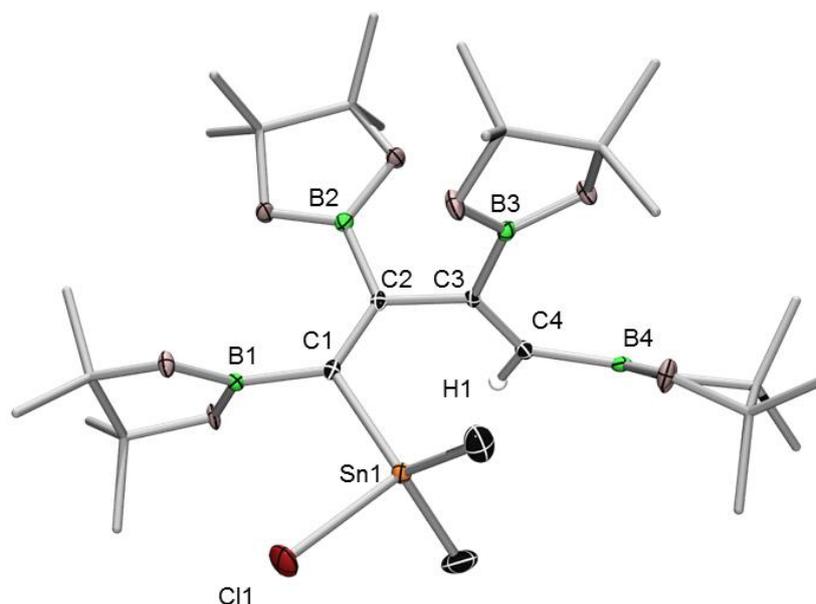


Abbildung 32: Molekülstruktur von Verbindung **31** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Methyl- und Pinakolborylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Sn1 2.150(2), C1-C2 1.350(3), C2-C3 1.499(3), C3-C4 1,346(3), C1-B1 1.572(3), C2-B2 1.562(3), C3-B3 1.566(3), C4-B4 1.559(3); C1-C2-C3 120.8(2), C2-C3-C4 119.6(2).

Es handelt sich um ein offenkettiges 1,3-Butadienylstannan. Eine SnMe_2Cl -Einheit verbleibt wie schon bei Borolen **26** an C1. Das Alkylboranfragment ist nicht Teil des Moleküls, stattdessen findet man ein Proton am terminalen Kohlenstoff C4. Die Bildung der gewünschten Borolspezies scheint energetisch so ungünstig zu sein, dass auch durch Unterdrücken der Umlagerung kein geeigneter Reaktionspfad beschritten werden kann. Aufgrund der geringeren Fähigkeit zur Alkylmigration ist auch die Umlagerung zum 3-Borolen nicht möglich. Die Abstraktion eines Protons aus dem Medium unter Bildung des Butadienes ist bevorzugt.

In-situ Darstellung von 1-Ferrocenyl-tetrakis(pinakolboryl)borol und versuchter Abfang mit Lewis-Basen

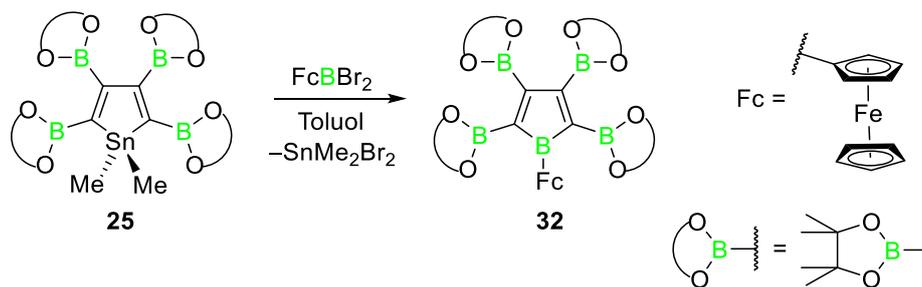


Abbildung 33: Bildung des Ferrocenyl-substituierten Tetrakis(pinakolboryl)borol.

Da die Reaktionen mit einfachen Boranen nicht zum gewünschten Produkt führten, wurden Versuche unternommen, durch Reaktion mit Ferrocenyldibromboran eine Umsetzung zu erzielen. Durch die Eisen-Bor-Wechselwirkung sollte schon in der Boranspezies eine stabilere Bindungssituation vorliegen, die die Migration der Ferrocenylgruppe weniger begünstigt als im Falle des Phenylboranes. Darüber hinaus führt eben diese Wechselwirkung erfahrungsgemäß zu einer erhöhten Stabilität der korrespondierenden Borolspezies, da der antiaromatische Charakter durch partielle Donation von Elektronendichte abgesenkt wird. Die Reaktion von Stannol **25** mit einem Äquivalent Ferrocenyldibromboran zeigt in deuteriertem Toluol bei tiefen Temperaturen keinen Umsatz, jedoch kann bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 16 h im ¹¹B NMR-Spektrum eine Abnahme der Boranspezies bei $\delta = 46$ ppm beobachtet werden, zu Gunsten eines neuen, zu leicht höheren Frequenzen verschobenen, Signals bei $\delta = 50$ ppm. Diese Verschiebung liegt im zu erwartenden Rahmen für die Bildung von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)borol **32**, wie schon durch die Synthese des Ferrocenylborols **6** gezeigt werden konnte. Auch das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist auf die erfolgreiche Synthese eines Borols hin. Das Aufspaltungsmuster der Cyclopentadienylprotonen bleibt erhalten, erfährt jedoch eine zum Teil drastische Verschiebung zu hohen Frequenzen. Der unsubstituierte Cp-Ring findet sich im Produkt als Singulett bei $\delta = 4.18$ ppm wieder, was einer Verschiebung zu höheren Frequenzen von 0.30 ppm gegenüber Ferrocenylboran entspricht. Für den borgebundenen Cp-Ring findet man zwei gleich intensive Signale der Protonen bei $\delta = 4.75$ und 5.28 ppm. Diese sind im Vergleich zur Boranspezies um 0.40 bzw. 0.90 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Die Methylprotonen der Pinakolborylgruppen zeichnen ein ähnlich eindeutiges Bild. Man findet drei Signale mit einem Integralverhältnis von 24:12:12 bei $\delta = 1.30$, 1.27 sowie 1.26 ppm. Dies spricht dafür, dass zwei der vier Borylgruppen im

Produkt über freie Drehbarkeit verfügen, während die beiden anderen rotationsgehindert sind. Als letzter Hinweis auf eine erfolgreiche Borolsynthese sei die Entstehung von Dimethyldibromstannan mit einem Signal der Methylprotonen bei $\delta = 0.60$ ppm genannt.

Die Aufnahme eines NOESY-Korrelationsspektrums belegt, dass Wechselwirkungen zwischen den Methylprotonen der Pinakolborylgruppen in 2,5-Position und den Protonen am Cyclopentadienylgerüst bestehen, wie sie nur im Falle des C_{2v} -symmetrischen Borols **32** auftreten können. Man findet eine starke Korrelation der Protonen in 2,5-Position am borständigen Cyclopentadienyl mit den benachbarten Pinakolborylgruppen. Für die weiter entfernten 3,4-Protonen ist hingegen keine Kopplung zu beobachten. Die äquivalenten Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienyls zeigen eine schwache Kopplung zu den 2,5-Pinakolborylgruppen. Zwar ist die Distanz zwischen den betrachteten Protonen relativ groß, jedoch kann diese durch partielle Rotation um die B-Cp-Bindung verringert werden. Da das unsubstituierte Cyclopentadienylsystem über freie Drehbarkeit verfügt, findet man ein einziges Signal für alle fünf betrachteten Protonen.

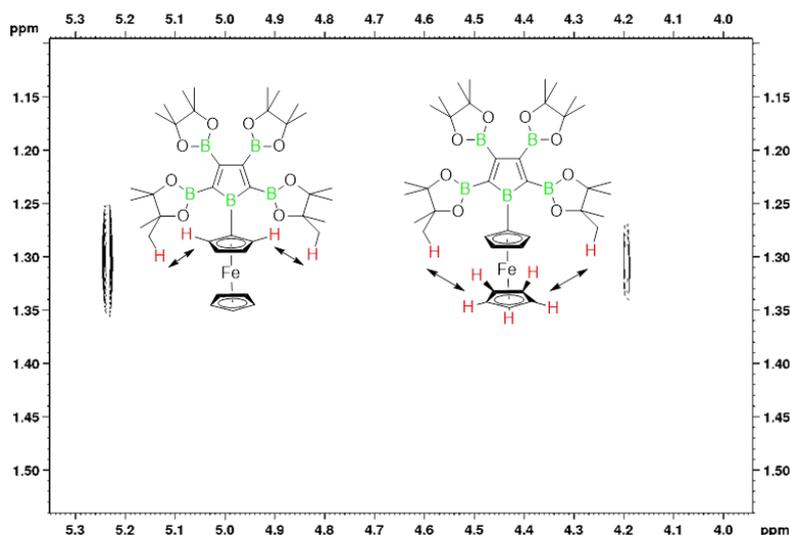


Abbildung 34: Ausschnitt des NOESY-Spektrum von **32** und schematische Darstellung der relevanten Wechselwirkungen.

Die Verbindung verfügt über eine äußerst geringe Stabilität, so dass sämtliche Aufarbeitungsversuche zu einem Verlust des ^{11}B -NMR-Signales der Boroleinheit führten. Um die Verbindung weitergehend zu stabilisieren wurden, Versuche unternommen, Lewis-Addukte darzustellen, jedoch führte auch dieses zu einer Vielzahl nicht selektiv reproduzierbarer Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum. Kristalle, die aus der Reaktion von **32** mit

Die erhaltenen Produkte konnten durch Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse als das NHC-Addukt von Me_2SnBr_2 identifiziert werden.

2.2 Quantifizierung der elektronischen Einflüsse des Perfluorphenyl-Rückgrates

Das von *Piers* dargestellte Borol **3** besitzt eine enge strukturelle Verwandtschaft zum von *Eisch* synthetisierten Vertreter **1** und bietet sich daher für Vergleichsstudien der elektronischen Eigenschaften und der Reaktivität an. Jedoch lassen sich keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Einfluss der C₆F₅-Gruppen im Rückgrat ziehen, da auch der Substituent am Borzentrum variiert wurde und dessen elektronische Eigenschaften die untersuchten Parameter beeinflussen. Um Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Spezies zu gewährleisten, fehlt ein drittes Hybridmolekül, welches die elektronischen Einflüsse beider Extremfälle vereint. Aufgrund der extrem aufwändigen Synthesestrategie der perfluorierten Rückgratstruktur im Vergleich zur klassischen Synthese, wurde es als sinnvoll angesehen, die abweichende Funktionalität über das Borzentrum einzuführen.

2.2.1 Synthese und Charakterisierung von 1-Pentafluorphenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol

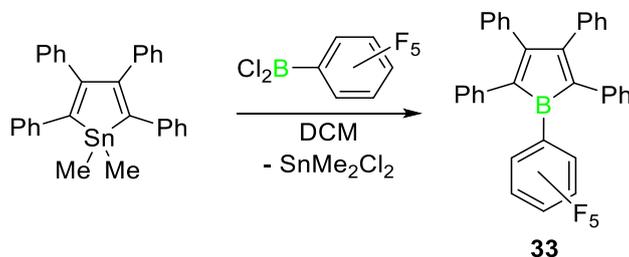


Abbildung 34: Darstellung des Borols **33** durch Zinn-Bor-Austauschreaktion.

Das Hybridborol **33** wurde durch Reaktion von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol mit Perfluorphenyldichlorboran in DCM dargestellt. Zugabe des Borans zu einer Lösung des Stannols bei tiefen Temperaturen resultierte in einer sofortigen Farbänderung der vormals blassgelben Reaktionslösung zu dunkelgrün. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnte kein Signal des Borans detektiert werden, was auf kompletten Umsatz des Startmaterials hinweist. Stattdessen findet man eine für Borolverbindungen typische, aufgrund des hohen Quadrupolmoments deutlich verbreiterte, Resonanz bei $\delta = 75$ ppm. Die NMR-aktiven Fluoratome der C₆F₅-Gruppe ergeben ein 2:2:1 Aufspaltungsmuster, welches ebenfalls im Vergleich zum Edukt signifikant verschoben ist. Das ¹H-NMR-

Spektrum zeigt ausschließlich die zu erwartenden Signale der Phenylgruppen des Rückgrates, die als zwei komplizierte Multipletts im Verhältnis 1:1 aufspalten. Dies weist auf eine annähernde C_{2v} -Symmetrie der Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung hin. Eine Elementaranalyse konnte angefertigt werden, die die korrekte Zusammensetzung der Struktur bestätigte. Durch Pentandiffusion in eine gesättigte Toluollösung von Verbindung **33** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, mit Hilfe derer die Struktur des Borols **33** eindeutig bewiesen werden konnte. Borol **33** kristallisiert in der Raumgruppe $P-1$ und zeigt keine Anzeichen von Kokristallisation mit Solvensmolekülen die Einfluss auf die Festkörperstruktur ausüben.

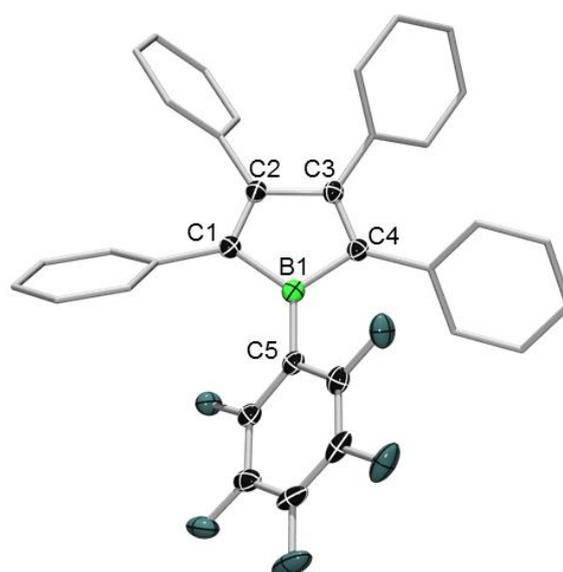


Abbildung 35: Molekülstruktur von **33** im Festkörper. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und –winkel[°]: B1–C1 1.566(2), B1–C4 1.577(2), B1–C5 1.566(2), C1–C2 1.355(2), C2–C3 1.533(2), C3–C4 1.354(2); C1–B1–C4 106.5(1), B1–C1–C2 105.5(1), C1–C2–C3 111.3(1), C2–C3–C4 111.3(1), C3–C4–B1 105.3(5), C1–B1–C5 126.0(1), C4–B1–C5 127.5(1).

Die Struktur verfügt über einen annähernd planaren BC_4 -Ring mit Torsionswinkeln von -2.68 bis $+3.06^\circ$. Sowohl Phenyl- als auch Perfluorphenylsubstituenten weisen die klassische propellerartige Verdrillung um das Borolsystem auf. Die Auslenkung der Phenylgruppen in 2,5-Position ist mit 44.69 und 45.69° etwas geringer ausgeprägt als die der Phenylgruppen in 3,4-Position mit 51.91 bzw 49.24° , was hauptsächlich auf Packungseffekte zurückgeführt wird und somit nicht auf π -Delokalisation hindeutet. Die

Bindungslängen des Borolsystems zeigen eine deutliche Alternanz, wie es für ein antiaromatisches System zu erwarten ist. Dennoch finden sich Diskrepanzen gegenüber den aus Gasphasenkalkulationen erhaltenen Bindungslängen. Die endocyclischen B–C Abstände liegen mit 1.566(2) bzw. 1.577(2) Å deutlich unter dem erwarteten Wert von 1.61 Å. Auch die Doppelbindungen C1–C2 sowie C3–C4 sind leicht aufgeweitet gegenüber Literaturwerten.^[102] Ein möglicher Grund für diese Abweichungen ist in der Packung der Moleküle zu finden. Es zeigt sich, dass pro Elementarzelle zwei Moleküle um 180° gestaffelt vorliegen. Man findet äußerst kurze intermolekulare Abstände zwischen B1 sowie C3 des Borolsystems und den Fluoratomen F1' und F2' eines Nachbarmoleküls. Diese liegen mit 3.005(2) für B1...F1' sowie 3.143(2) Å für C3...F2' deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien, so dass von einer nicht zu vernachlässigenden Wechselwirkung im Festkörper ausgegangen werden muss. Durch diese kommt es zu einem Übertrag von Elektronendichte wodurch der Grad der Antiaromatizität abgesenkt wird.

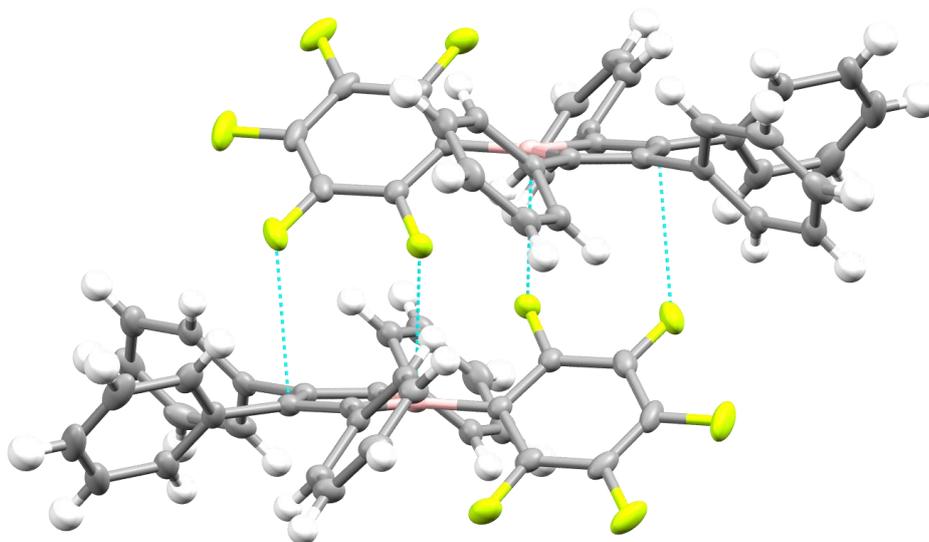


Abbildung 36: Abbildung der intermolekularen C-F und B-F Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **33**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1...F1' 3.005(2), C2...F2' 3.143(2).

Ähnliche Ergebnisse konnten bereits bei der Analyse der Festkörperstruktur von Pentaphenylborol **1** erhalten werden. Die unerwarteten Bindungslängen konnten durch intermolekulare π -Donation der borständigen Phenylgruppe erklärt werden. Entsprechende Wechselwirkungen wurden in der Festkörperstruktur gefunden. Es ist auffällig, dass

trotz der sehr kurzen intermolekularen Abstände im Hybridborol **33** die Einflüsse auf das Borolsystem wesentlich kleiner ausfallen als in Borol **1**. Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses Phänomen ist in der relativen Inertheit und hohen Elektronegativität der Fluoridgruppen zu finden. Demzufolge resultiert die Packung im Festkörper eher aus elektrostatischen Interaktionen, wohingegen die dative Wechselwirkung nur geringe Anteile beiträgt. Diese Hypothese wird gestützt durch die Festkörperstruktur von Borol **3**, in der sich keine solchen intramolekularen Wechselwirkungen finden. Die negativ geladene Peripherie scheint die Ausbildung von B \cdots F und C \cdots F Wechselwirkungen durch Coulomb-Abstoßung zu unterbinden.

2.2.2 Vergleich elektronischer Eigenschaften der Boroltriade

Durch die erfolgreiche Synthese von Borol **33** wurde ein Zusammenhang zwischen den Verbindungen **1** und **3** hergestellt, der es erlaubt, die Einflüsse des perfluorierten Rückgrates durch Vergleich der elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Hierzu werden im Folgenden die experimentellen Parameter der Triade gegenübergestellt und mit Hilfe quantenchemischer Methoden gedeutet. Hierzu wurden von *M. Sc. Julian Böhnke* Rechnungen angefertigt, um durch die Wahl einer einheitlichen theoretischen Methode (B3LYP/6-311+G(d)) Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Bereits die NMR-spektroskopischen Erkenntnisse folgen nicht dem erwarteten Trend. Der Wert für die ^{11}B -NMR-Resonanz in Pentaphenylborol beträgt $\delta = 68$ ppm. Für die komplett fluorierte Spezies wird in der Literatur ein Wert von 66 ppm angegeben. Intuitiv erwartet man für Borol **33** einen Wert in vergleichbarer Region. In der Realität wird jedoch eine Resonanz bei $\delta = 75$ ppm erhalten. Dieses zu höheren Frequenzen verschobene Signal indiziert ein elektronenärmeres Borzentrum, obwohl der Fluorierungsgrad geringer ist als der in Borol **3**. Die experimentell gefundenen Resonanzen konnten durch Gasphasenrechnungen der isolierten Moleküle korrekt nachvollzogen werden (Tabelle 2), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine Aggregation in Lösung für die chemische Verschiebung in Borol **33** verantwortlich ist. Anhand der optimierten Strukturen aller Verbindungen lassen sich die NMR-spektroskopischen Befunde einleuchtend erklären. Für die beiden Extrema **1** und **3** findet man in der Gasphase eine koplanare Anordnung des Borolsystems mit dem Bor-gebundenen Arylrest. Im Fall von Borol **33** wird hingegen eine annähernd orthogonale Konformation als energetisches Minimum gefunden. Aus dieser verdrillten Anordnung resultiert eine signifikant verminderte Fä-

higkeit zur elektronischen Delokalisation zwischen Borolsystem und Arylgruppe. In Folge dessen wird der Elektronenmangel in Borol **33** wesentlich schwächer kompensiert und das Borzentrum zeigt eine deutlich zu höheren Frequenzen verschobene Resonanz. Deutlich wird diese Wechselwirkung bei Betrachtung des LUMO+1 für Borol **1** sowie LUMO+2 für Borol **3**. In beiden findet sich eine signifikante Orbitalüberlappung zwischen Arylrest und Borzentrum. In Borol **33** kann keine solche Wechselwirkung gefunden werden.

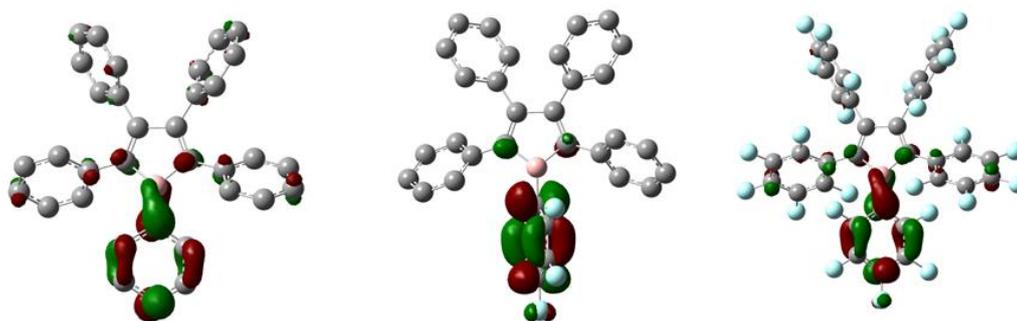


Abbildung 37: Wechselwirkung zwischen Borolsystem und Arylfunktion in den verschiedenen substituierten Borolen **1**, **33** und **3**. Der Isor-Wert für die dargestellten Orbitale beträgt 0.05.

Das UV-Vis-Spektrum von Borol **33** weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 639$ nm in DCM auf. Der Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums beträgt $\varepsilon = 149 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und wird dem symmetrieverbotenen HO-MO-LUMO Übergang zugeordnet. Verglichen mit den beiden anderen Vertretern ist dieser Extinktionswert um den Faktor drei verringert, was für einen deutlich schwächer populierte Übergang spricht. Auch die Lage des Absorptionsmaximums gibt Anlass zur Diskussion (Abbildung 38).

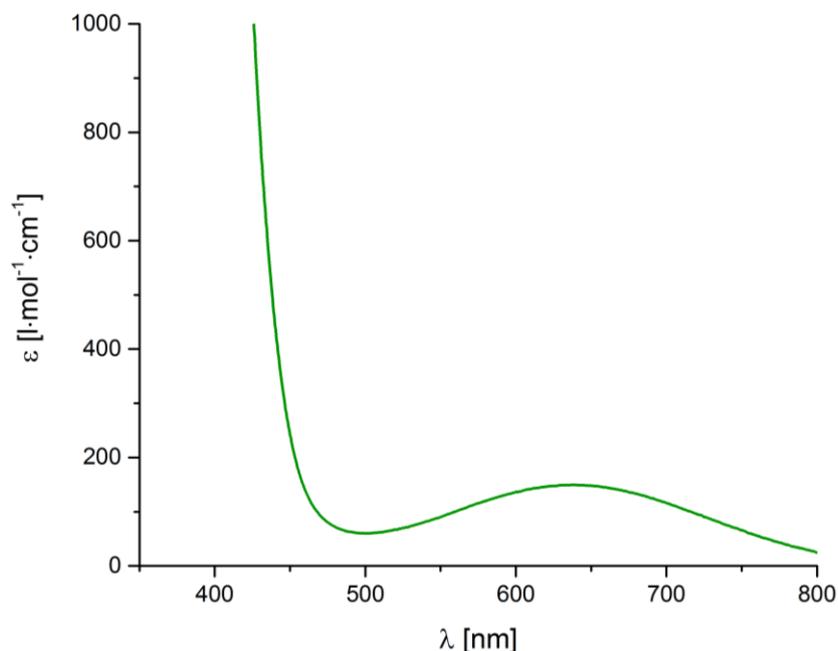


Abbildung 38: UV-Vis-Spektrum von **33** gemessen in DCM.

Tabelle 2: Gegenüberstellung spektroskopischer Parameter der Boroltriade. Die berechneten Werte sind in Klammern angegeben.

Verbindung	^{11}B -Resonanz [ppm]	Absorptionsmaximum [nm]	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]
PhBC ₄ Ph ₄ (1)	68(67)	578(470)	2.15(2.64)
PfBC ₄ Pf ₄ (3)	66(69)	530(453)	2.34(2.74)
PfBC ₄ Ph ₄ (33)	75(74)	639(561)	1.94(2.21)

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, findet man für Borol **33** ein signifikant bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum verglichen mit den Borolen **1** und **3**. Dies entspricht einem deutlich kleineren HOMO-LUMO-Abstand von nur 1.94 eV. Durch den Einsatz der Bor-gebundenen Perfluorphenylgruppe in Borol **33** wird das Bor-zentrierte LUMO abgesenkt, während das am C₄-Rückgrat lokalisierte HOMO unbeeinflusst bleibt. Dieser experimentelle Befund wurde durch quantenchemische Berechnungen der Borol-Grenzorbitale bestätigt. Die experimentellen Daten konnten qualitativ korrekt reproduziert werden, auch wenn die Absorptionsmaxima in ihren Absolutwerten deutlich abweichen. Das relativ einfache B3LYP-Funktional scheint bei Borolverbindungen nicht besonders gut geeignet zu sein, um das Absorptionsverhalten in Lösung quantitativ korrekt zu simulieren.

Ein Vergleich der Grenzorbitale aller drei Verbindungen macht deutlich, dass die energetische Lage des HOMO stark abhängig ist von der Substitution am C₄-Rückgrat. So konnte für Borol **1** und **33** kein Unterschied festgestellt werden, trotz einer stark elektronegativen Gruppe am Borzentrum. Im vollständig fluorierten Borol **3** hingegen findet man eine drastische Absenkung der Orbitalenergie um 1.61 eV. Das LUMO wird sowohl vom Bor-ständigem Substituenten als auch von der Rückgratstruktur deutlich beeinflusst. Die Fluorierung des Borsubstituenten senkt das LUMO in Borol **33** um 0.42 eV gegenüber **1** ab. Durch die vollständige Fluorierung des Rückgrates in Borol **3** wird eine weitere Stabilisierung des LUMOs um 1.10 eV realisiert. Prozentual ausgedrückt beträgt der Einfluss der Rückgratsubstituenten auf die energetische Lage des LUMOs ca. 72%.

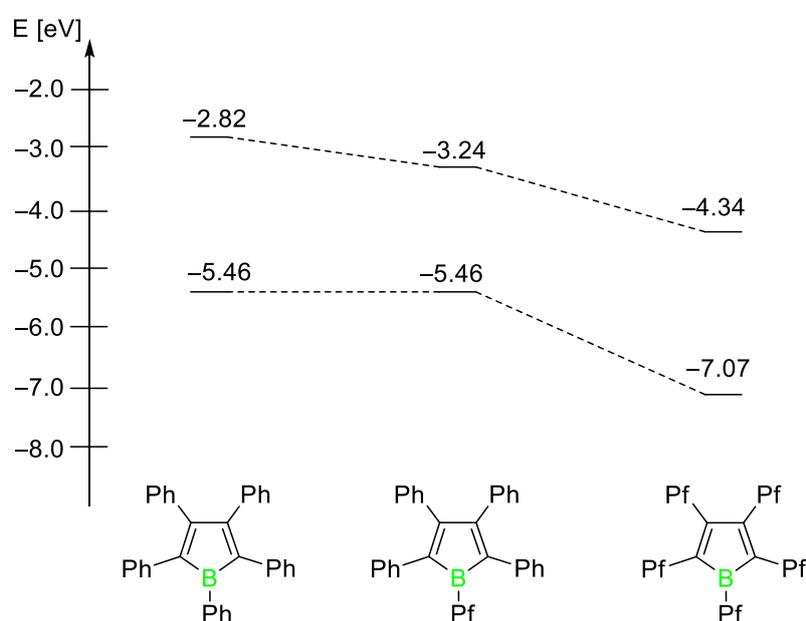


Abbildung 39: Gegenüberstellung der Grenzorbitale von **1**, **33** und **3**.

Wie aus der Gegenüberstellung ersichtlich ist, besitzt das Hybridborol **33** den kleinsten HOMO-LUMO Abstand der Boroltriade aufgrund des stark abgesenkten LUMOs bei unveränderter Lage des HOMOs. Dementsprechend können angeregte Triplett-Zustände in Verbindung **33** wesentlich leichter populiert werden, wodurch die Verbindung deutlich instabiler wird. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten Borolen zersetzt sich Borol **33** bereits bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Festkörper innerhalb weniger Tage.

2.2.3 Ringerweiterung zu 1,2-Azaborininen

Die Substitution von Protonen durch Fluoridgruppen stellt eine weit verbreitete Methode zur Funktionalisierung pharmakologisch aktiver Moleküle dar. Durch den Austausch können Kerneigenschaften wie Löslichkeit, Lipophilie und Dipolmoment teils drastisch variiert werden. Es wurden daher Anstrengungen unternommen, Borol **33** durch Reaktion mit Aziden durch formale Nitreninsertion zu 1,2-Azaborininen umzusetzen. Für diese Substanzklasse wurde bereits eine Aktivität gegenüber Enzymen nachgewiesen.^[95-96, 103]

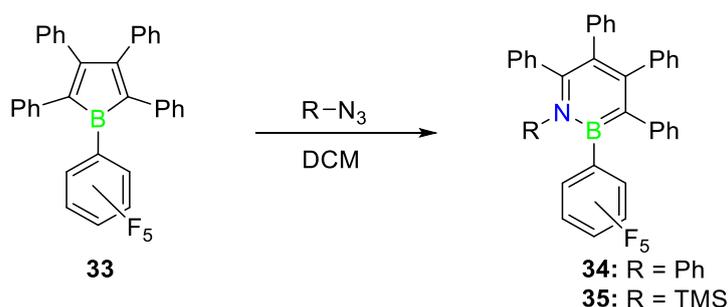


Abbildung 40: Darstellung der Azaborinine **34** und **35** durch Ringerweiterung mit Aziden.

Für die Reaktion wurden Phenyl- sowie Trimethylsilylazid ausgewählt. Versetzt man eine DCM-Lösung von Borol **33** mit einem geringen Überschuss des entsprechenden Azides wird eine sofortige Gasentwicklung und Gelbfärbung der vormals grünen Lösung beobachtet. Das von *Martin* beschriebene acht-gliedrige Intermediat konnte nicht beobachtet werden, da die Reaktion außerordentlich schnell verläuft. Dies wird auf die erhöhte Lewis-Acidität von Borol **33** zurückgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und waschen mit kaltem Pentan konnten die beiden 1,2-Azaborinine **34** und **35** als analysenreine blassgelbe Feststoffe erhalten werden. Diese konnten durch Elementaranalyse, NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie charakterisiert werden. Im Falle von Azaborinin **34** konnte darüber hinaus eine Analyse der Festkörperstruktur angefertigt werden, die als Strukturbeweis dient. Trotz der aufgrund von Fehlordnungen nicht diskussionsfähigen Struktur ist auffällig, dass die C₆F₅-Gruppe orthogonal zur Ringebene des Azaborinins steht. Andere in dieser Arbeitsgruppe synthetisierten 1,2-Azaborinine besitzen im Allgemeinen eine koplanare Anordnung. Der Einsatz perfluorierter Arylreste führt demzufolge zu einer deutlichen Änderung der strukturellen Parameter.

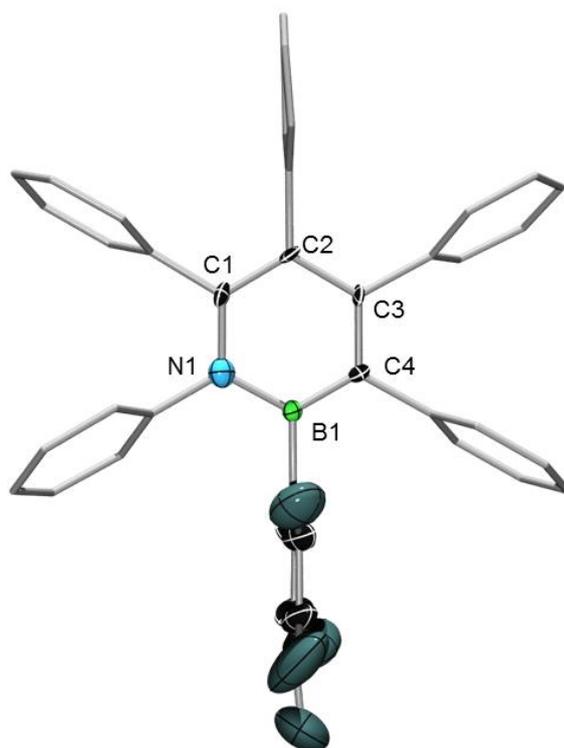


Abbildung 41: Molekülstruktur von **34**. Aufgrund von sechsfacher Fehlordnung über das zentrale BNC_4 Motiv ist eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht durchführbar.

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **34** und **35** weisen die für 1,2-Azaborinine typische Absorptionsbande im UV-A Bereich um 300 nm auf. Diese ist für **35** gegenüber **34** um ca. 10 nm bathochrom verschoben, was auf leichte Wechselwirkungen mit dem π -System der Stickstoff-ständigen Phenylgruppe hinweist. Während der Extinktionskoeffizient im Falle von Azaborinin **34** in der Größenordnung bekannter Vertreter ist, findet man diesen für Azaborinin **35** um über die Hälfte verkleinert. Welche molekularen Eigenschaften diesen Orbitalübergang in Azaborinin **35** weniger begünstigen, ist bisher noch nicht eindeutig geklärt.

Die Cyclovoltamogramme der beiden Verbindungen zeigen irreversible Oxidationsereignisse bei 1.00 (**34**) bzw. 1.09 V (**35**). Diese wurden einer Oxidation des Azaborinin-Strukturmotives zugeordnet. In der Reihe bisher charakterisierter 1,2-Azaborinine weisen beide Verbindungen hohe Oxidationspotentiale auf, wobei der Wert von Azaborinin **35** der höchste bis dato gemessene ist. Dies kann direkt mit der elektronenziehen-

den C_6F_5 -Gruppe in Verbindung gebracht werden, die durch einen starken negativen induktiven Effekt die Elektronendichte des Azaborininsystems verringert.

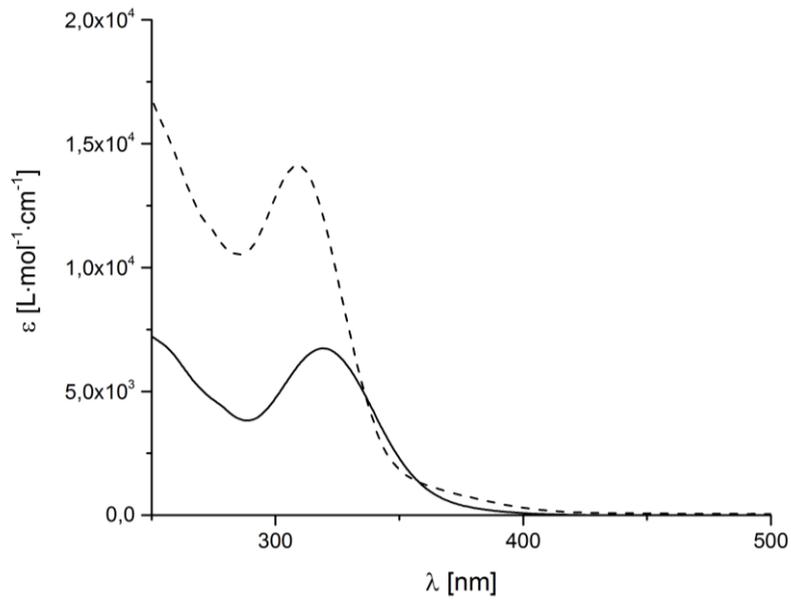


Abbildung 42: UV-Vis Spektren der Azaborinine **34** (gestrichelt) und **35** (schwarz).

3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche unternommen, neue Borolverbindungen auf Basis des 2,3,4,5-Tetrakis(pinakolboryl)buta-1,3-diendiyl-Rückgrates mit unterschiedlichen Substituenten am Borzentrum darzustellen. Für die Realisierung des Substitutionsmusters am Rückgrat wurde eine mehrstufige Transmetallierungsroute angewendet und die als Zwischenprodukte auftretenden Zirkonol- und Stannolspezies konnten vollständig charakterisiert werden (Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse, Multikern-NMR-Spektroskopie). Für das Ferrocenyl-substituierte Derivat **32** konnten vielversprechende spektroskopische Hinweise auf die erfolgreiche Bildung einer Borolspezies erhalten werden. Im Fall aller anderen Substituenten R zeigte sich, dass die Koordination der Oxoborylgruppen an das im Reaktionsverlauf frei werdende Stannylfragment zu divergenten Reaktionspfaden führt, deren Produkte im Falle von R = Ph sowie R = Isopropyl aufgeklärt werden konnten.

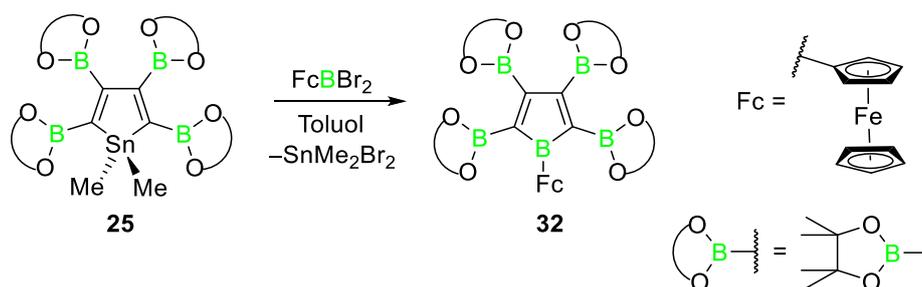


Abbildung 43: Bildung des Ferrocenyl-substituierten Tetrakis(pinakolboryl)borol.

Das aus der Reaktion mit Phenyldichlorboran erhaltene 1-Chloro-3-Borolen **27** zeigt eine dative Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff einer Oxoborylfunktion und dem Stannylfragment, die einen kompletten Zinn-Bor-Austausch unterdrückt und stattdessen die Migration der Bor-ständigen Phenylgruppe induziert. Der Zinn-Bor-Austausch durch Umsetzung mit Isopropyldichlorboran resultiert in der Bildung eines 1-Stanna-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)buta-1,3-diens, da die Alkylgruppe im Gegensatz zum Phenylsubstituenten nicht mehr zur Migration befähigt ist. Die Abstraktion eines Protons aus dem Lösemittel oder dem Boran ist gegenüber der Bildung des 1-Alkylborols bevorzugt.

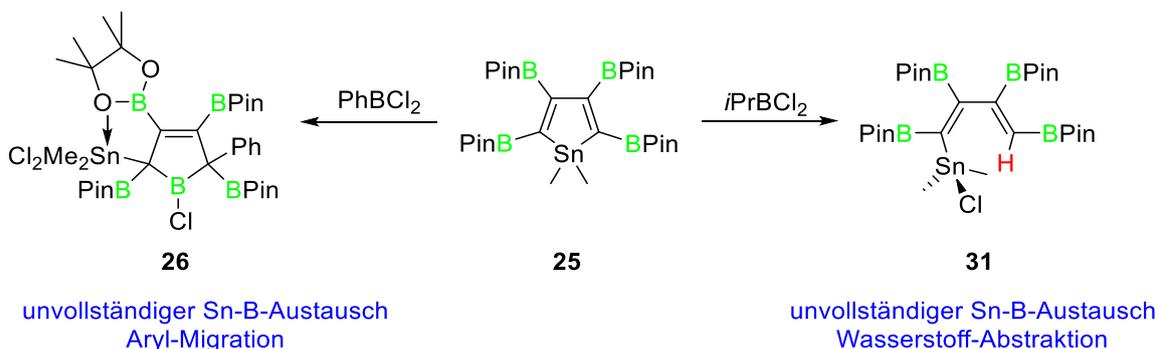


Abbildung 44: Zinn-Bor-Austauschreaktionen des Tetrakis(piperidyl)-substituierten Stannols mit Aryl- und Alkyldichlorboranen.

Verbindung **26** geht mit Pyridinbasen Adduktbildung ein und – in Abhängigkeit der Basenstärke – Eliminierung von Dimethyldichlorstannan unter Bildung eines hochfunktionalisierten basenstabilisierten Borataalkens. Die *in-situ* dargestellten Borataalkene verfügen über deutlich unterschiedliche Absorptionsmaxima, die abhängig vom *para*-Substituenten der eingesetzten Pyridinbase sind.

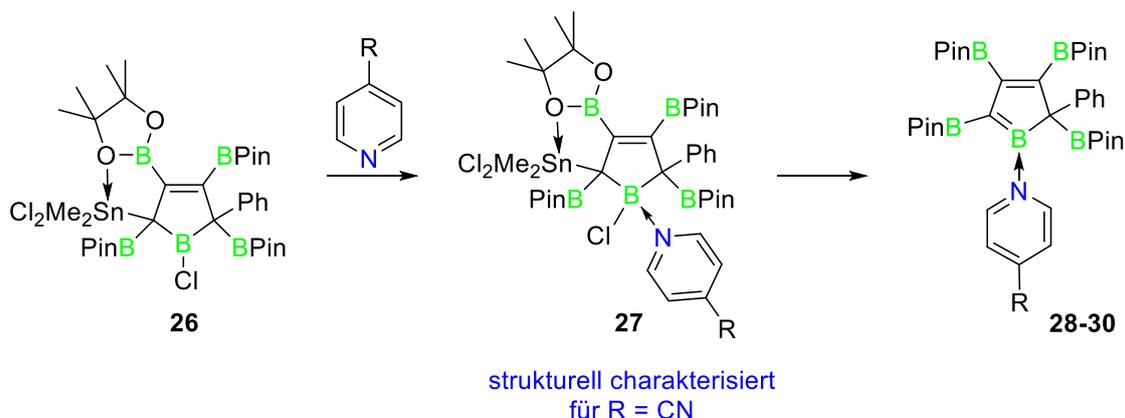


Abbildung 45: Reaktivität von **26** gegenüber Pyridinbasen.

Desweiteren wurde ein neues Borolsystem auf Basis des Tetraphenylbutadien-Gerüsts synthetisiert, das die elektronenziehende Perfluorphenylgruppe als Bor-ständigen Substituenten trägt. Das Borol **33** stellt aufgrund dieses Substitutionsmusters einen Zusammenhang zwischen dem klassischen Vertreter **1** und dem von *Warren Piers* publizierten Perfluorpentaphenylborol dar. Durch experimentelle Gegenüberstellung der strukturellen und spektroskopischen Parameter konnte – unterstützt durch quantenchemische Berechnungen – der Einfluß der Rückgratsubstitution eingehend untersucht werden. Die Substitution von Phenyl durch Perfluorphenyl am Boratom resultiert in einer signifikan-

ten Absenkung des Borol-LUMOs während das HOMO unbeeinflusst bleibt. Aus dieser elektronischen Situation resultiert ein sehr kleiner HOMO-LUMO-Abstand im Vergleich zu typischen Pentaarylborolen.

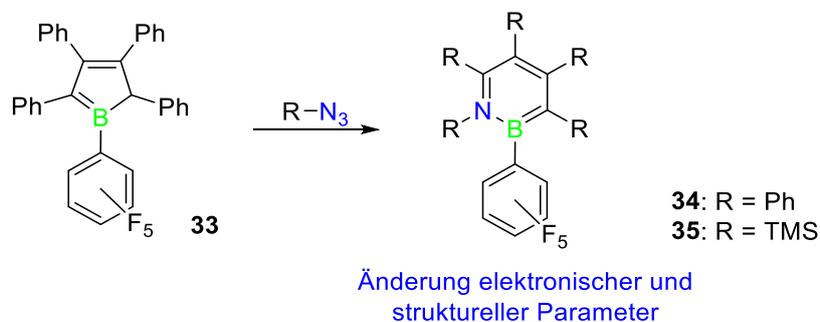
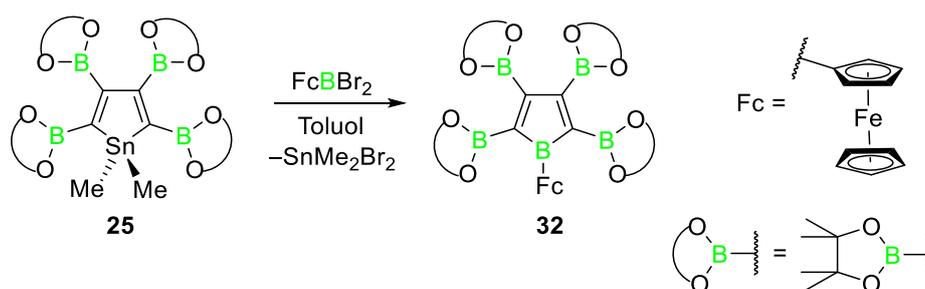


Abbildung 46: Reaktion von **33** mit aziden zu 1,2-Azaborininen:

Zudem konnte **33** mit zwei verschiedenen Aziden RN_3 zu den Azaborininen **34** (R = Ph) und **35** (R = TMS) umgesetzt werden, die eine aufstrebende Verbindungsklasse mit potentiellen Anwendungen in Materialwissenschaften und medizinischer Chemie darstellen. Es konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung mit der elektronenziehenden Perfluorphenylgruppe zu strukturellen Änderungen führt. Darüber hinaus konnte ein deutlich höheres Oxidationspotential für die Azaborinine festgestellt werden, wodurch diese unempfindlicher gegenüber physiologischen Bedingungen sein sollten.

4 Summary

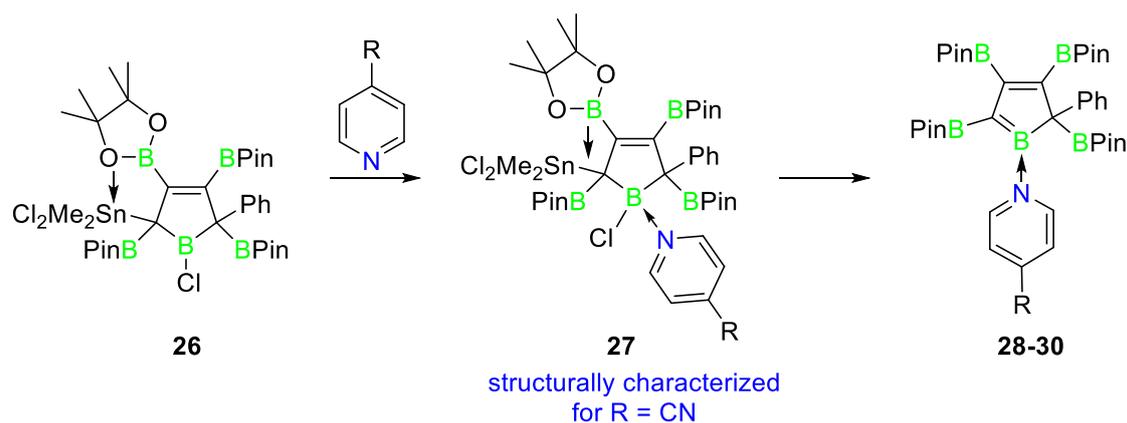
The synthesis of *novel* 2,3,4,5-tetrakis(pinacolatoboryl) substituted boroles has been attempted in this work. To realize this substitution pattern, a multi-step procedure involving reductive cyclodimerization of the corresponding alkyne to zirconole **25**, and transmetallation to stannole **26** was employed. The metallacycles have been fully characterized using elemental analysis, XRay analysis and multinuclear NMR spectroscopy. Tin-boron-exchange leading to the corresponding boroles has been attempted using various dihaloboranes RBX_2 with different substituents R (aryl, alkyl, metallocene). In the case of the ferrocenyl substituted borane, the corresponding Borole **32** could be observed in situ using multinuclear NMR spectroscopy. Isolation of this highly labile borole could not be achieved.



Scheme 1: Formation of the ferrocenyl substituted borole **32**.

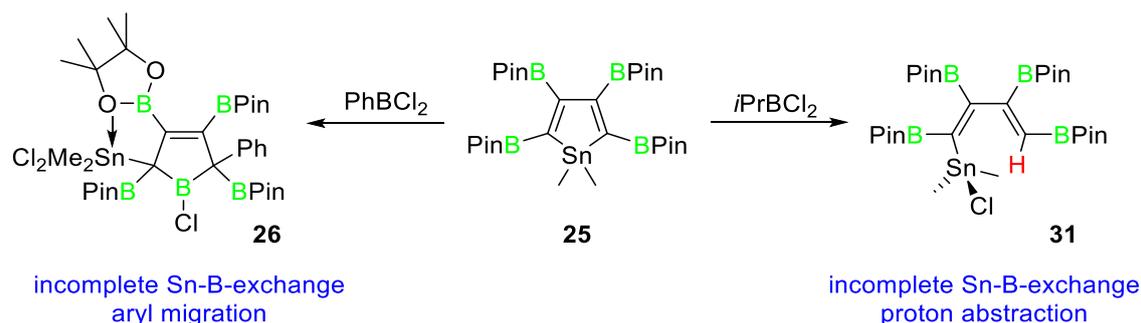
It could be shown that for all other substituents R the tin-boron exchange is not driven towards completion but stops after the cleavage of a single Sn–C bond due to complexation of the stannyl group by the oxygens of adjacent pinacol groups. For R = Ph an intramolecular arylmigration ensues, resulting in the formation of a highly substituted 1-chloro-3-borolene.

The obtained borolene **27** displays a unique reactivity towards pyridine bases. Depending on the basicity of the employed base, either adduct-formation or elimination of dichlorodimethylstannane is observed. An example for the former reactivity could be characterized using 4-cyano-pyridine as weak Lewis-base. For all stronger bases used in this study, formation of a base stabilized borataalkene is observed *in situ*.



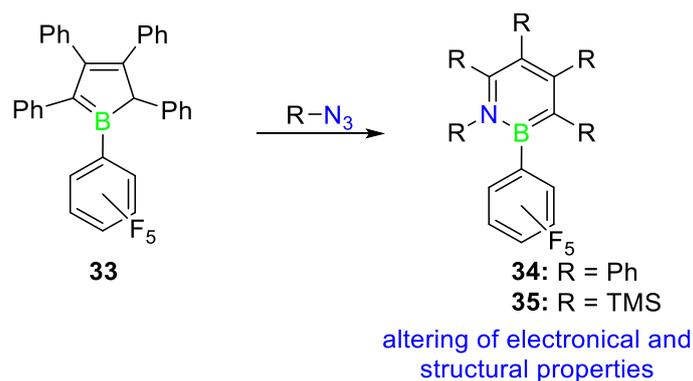
Scheme 2: Reactivity of 3-borolene **26** towards pyridine bases.

For *isopropyl*dichloroborane, no formation of a 3-borolene could be observed due to the decreased ability for substituent migration. Upon cleavage of the first Sn–C bond the *isopropyl*borane is lost, yielding a 1,2,3,4-tetrakis(pinacolatoboryl)-1,3-butadiene *via* proton abstraction.



Scheme 3: Tin-boron exchange reactions of the tetrakis(pinacolatoboryl) substituted stannole **26** with aryl and alkylidihaloboranes.

A novel borole based on the tetraphenyl backbone has been synthesized using the electron withdrawing perfluorophenyl substituent at boron. Due to this specific substitution pattern borole **33** acts as a link between pentaphenylborole **1** and the fully fluorinated penta(perfluorophenyl)borole **3**, allowing accurate determination of the backbone influences on the electronic properties of boroles. Substitution of phenyl by perfluorophenyl at the boron center results in a significant decrease in energy of the borole LUMO while the HOMO remains unchanged. Fluorination of the borole backbone influences both the HOMO and the LUMO to a great extent, highlighting the importance of the molecular periphery for more than kinetic control.



Scheme 4: Formation of partially fluorinated 1,2-azaborinines via reaction of **33** with azides.

Borole **33** could be transformed by reaction with two different azides RN_3 ($\text{R} = \text{Ph}$, TMS) to the corresponding partially fluorinated 1,2-azaborinines. This class of compounds shows intriguing properties in regards to material science and medicinal applications. It could be shown that the functionalization with the electron withdrawing per-fluorophenyl group leads to distinct changes of the structural parameters. Furthermore, using cyclovoltammetrical measurements, high potentials for oxidation could be detected in both compounds rendering them more stable under physiological conditions than their unfluorinated analogues.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Ausführungen

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, alle Syntheseschritte unter einer Atmosphäre von getrocknetem Argon (Reinheitsstufe 5.0) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von nach Vortrocknung von geeigneten Trockenmitteln unter Argonatmosphäre destilliert: Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Pentan und Hexan (Natrium-Kalium-Legierung), THF und Diethylether (Kalium) und Dichlormethan (Phosphor-pentoxid). Die deuterierten Lösemittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert. Alle Lösemittel wurden ebenfalls über aktiviertem Molekularsieb gelagert. Für Photolyseexperimente wurde eine Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* mit einem Emissionsbereich von 210-600 nm verwendet.

5.2 Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mit NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* (*Avance 400* oder *500*). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und bezüglich einem externen Standard referenziert (H, ^{13}C : SiMe_4 ; ^{11}B : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; ^{119}Sn : SnMe_4). Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Lösemittels (^1H) oder dem Lösemittelsignal selbst (^{13}C). Elementaranalysen wurden an einem *Vario MICRO Cube* Gerät der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

UV/Vis-Messungen wurden an einem *Jasco V-660* Spektrometer gemessen. Aufgrund der geringen Stabilität der Verbindungen wurde die Apparatur um eine Lichtleiteranordnung erweitert, die die Messung unter Argonatmosphäre ermöglicht. Die Schichtdicke der eingesetzten Küvetten betrug 10 mm.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat* der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Es wurde eine Standard-Drei-Elektroden-Zellkonfiguration mit einer Platinscheibe als Arbeitselektrode, einer Platin-

draht Gegenelektrode, sowie einem Silberdraht mit *Vycor*-Spitze als Referenzelektrode verwendet. Alle Redoxereignisse wurden gegenüber dem Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium referenziert.

5.3 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt:

Bis(pinakolboryl)acetylen^[104], $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BCl}_2$ ^[105], $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{btmsa})\text{py}$ ^[106], FcBBr_2 ^[107].

Die folgenden Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

PhBCl_2 , iPrBCl_2 , Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Pyridin wurde nach 24 h Vortrocknung über Calciumhydrid auf aktiviertes Molekularsieb (4 Å) destilliert und unter Lichtausschluss gelagert. 4-Carbonitrilpyridin und DMAP wurden von Sigma Aldrich gekauft und wie geliefert verwendet.

5.4 Synthese und Charakterisierung

Synthese von Tetrakis(pinakolboryl)zirkonol (**24**)

Eine Lösung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{btmsa})\text{py}$ (847 mg, 18.0 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Bis(pinakolboryl)acetylen (1.00 g, 36.0 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben, woraufhin ein Farbumschlag von violett zu orange beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter reduziertem Druck vom Lösemittel befreit. Der resultierende Feststoff wurde mit Pentan (15 mL) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden erneut unter reduziertem Druck entfernt, wodurch Verbindung **24** als oranger, amorpher Feststoff (1.20 g, 15.5 mmol, 86%) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.25, 1.26$ (s, 24H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 6.17 (s, 10H, C_5H_5). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6) $\delta = 30.2$ (br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6) $\delta = 24.69, 24.99$ (s, CH_3 , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 81.63, 82.73 (s, C_q , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 110.97 (s, CH, C_{cp}); 133.54 (br, C_q , ZrCC); 215.96 (br, C_q , ZrCC); **Elementaranalyse:** ber.: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{B}_4\text{O}_8\text{Zr}$ 777.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ C 58.72; H 7.52; gef.: C 58.57, H 7.69.

Synthese von von Tetrakis(pinakolboryl)dimethylstannol (**25**)

Ein 50 mL Schlenk-Kolben mit Magnetrührstab wurde mit **25** (1.00 g, 1.29 mmol), SnMe_2Cl_2 (283 mg, 12.9 mmol) und Kupfer(I)chlorid (12.9 mg, 1.29 mol, 10 mol%) gefüllt. Die Feststoffe wurden in THF (20 mL) gelöst und die resultierende braune Reaktionslösung 12 h bei 60 °C gerührt. Über die Reaktionsdauer konnte eine langsame Farbänderung der Reaktionslösung hin zu blassgrün beobachtet werden. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der erhaltene graugrüne Feststoff mit siedendem Hexan (3 x 30 mL) extrahiert und über ein 3 cm lange Celite-Säule filtriert. Die Hexanlösung wurde eingeeengt, bis etwa 20 mL verblieben und anschließend bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält analysenreines Stannol **25** (526 mg, 0.80 mmol, 62%) in Form farbloser Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6) δ = 0.41 (s, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$); 1.18 (s, 24H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 1.32 (s, 24H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$). $^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6) δ = 29.0 ppm (br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6) δ = -8.28 (s, CH_3 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$); 24.96, 25.23 (s, CH_3 , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 82.86, 83.68 (s, C_q , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 154.82 (br, C_q , SnCC); 162.18 (s, C_q , SnCC). $^{119}\text{Sn NMR}$ δ = 103.74 ppm; **Elementaranalyse:** ber.: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{B}_4\text{O}_8\text{Sn}$ 704.70 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; C 51.13; H 7.72; gef.: C 50.96; H 7.65.

Chlor(1-chlor-5-phenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)-2,5-dihydro-1H-borol-2-yl)dimethylstannan (**26**)

Zu einer Lösung von **25** (250 mg, 0.355 mmol) in DCM (5 mL) wurde eine Lösung von Phenyldichlorboran (56.3 mg,) in DCM (3 mL) bei -78 °C tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren innerhalb von 0.5 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2.5 h gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Pentan gewaschen und erneut unter reduziertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält Verbindung **26** (248 mg, mmol, 81%) als komplexes Isomerengemisch.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6) δ = 78.0 (B-Cl), 29.0 ppm ($\text{BO}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$); **Elementaranalyse:** ber. $\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{B}_5\text{O}_8\text{SnCl}_2$; 863.52 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; C 50.07; H 6.89; gef.: C 50.13 H 7.08

Synthese von Chlor(1-chlor-5-phenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)-2,5-dihydro-1H-borol-2-yl)dimethylstannan 4-Carbonitrilpyridinaddukt (27)

Zu einer Lösung von **26** (20.0 mg, 0.023 mmol) in DCM (1 mL) wurde 4-Carbonitrilpyridin (2.40 mg, 0.023 mmol) als Feststoff hinzugegeben. Es wurde ein sofortiger Umschlag der Farbe der Reaktionslösung zu hellgelb beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 0.25 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter reduziertem Druck vom Lösemittel befreit. Man erhält Verbindung **27** als Isomerengemisch (20.8 mg, 0.022 mmol, 93%).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6) $\delta = -2.0$ (L-B-Cl), 30.0 ppm ($\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (149.2 MHz, C_6D_6) $\delta = 51$ ppm;

Spektroskopische Analyse von 1-Ferrocenyl-2,3,4,5-tetrakis(pinakolboryl)borol (32)

Eine Lösung von FcBBr_2 (126 mg, 0.353 mmol) in Toluol (2 mL) wurde auf -78°C gekühlt und tropfenweise zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von Stannol **25** (250 mg, 0.353 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 0.5 h bei -78°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Lösung einen Farbwechsel von hell- zu dunkelrot zeigte.

$^1\text{H-NMR}$ (500.13 MHz, Toluol- d^8) $\delta = 0.60$ (s, 6H, $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (s, 12H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$), 1.26 (s, 12H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$); 1.30 (s, 24H, $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$), 4.14 (s, 5H, C_5H_5), 4.74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 2H, BC_5H_4), 5.19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, 2H, BC_5H_4).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, Toluol- d^8) $\delta = 50.7$ (FcBC_4), 29.0 ppm ($\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, Toluol- d^8) $\delta = 24.73$, 24.78, 24.86, 25.14 (CH_3 , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$), 66.75 (CH, C_5H_5), 69.64, 80.3 (CH, BC_5H_4), 82.21, 82.97 (C_q , $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4)$), 150.57 (C_q , *ipso*- C_5H_4), 151.51 (C_q , B-C=C), 168.20 (C_q , B-C=C).

Synthese von 1-Perfluorphenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (33)

Zu einer Lösung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol (1.00 g, 1.98 mmol) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von Pentafluorphenyldichlorboran (590 mg, 2.38 mmol, 1.2 Äq.) in Toluol (5 mL) bei -78°C tropfenweise zugegeben, woraufhin eine sofortige Färbung der Reaktionslösung zu tiefgrün beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Alle flüchtigen

gen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und die verbliebenen Feststoffe mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen, woraufhin Borol **33** als dunkelgrüner Feststoff (720 mg 1.35 mmol, 68%) erhalten wurde.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 6.79 – 6.90 (m, 10H, C₆H₅), 6.92 – 7.08 (m, 10H, C₆H₅) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 125.76 (CH, 2C, C₆H₅), 126.25 (CH, 2C, C₆H₅), 126.79 (CH, 4C, C₆H₅), 127.73 (CH, 4C, C₆H₅), 129.91 (CH, 4C, C₆H₅), 130.72 (CH, 4C, C₆H₅), 135.48 (CH, 2C, *ipso*-C₆H₅), 138.08 (CH, 2C, *ipso*-C₆H₅), 138.70 (C_q, 2C, B-C=C), 141.97 (C_q, 2C, *m*-C₆F₅), 143.54 (C_q, 1C, *o*-C₆F₅), 145.85 (C_q, C, *p*-C₆F₅), 154.37 (C_q, 1C, *ipso*-C₆F₅), 165.29 (C_q, 2C, B-C=C) ppm. **¹¹B-NMR** (160 MHz, C₆D₆): δ = 74.4 (br) ppm. **UV-vis** (Toluol): λ_{\max} = 639 nm. **Elementaranalyse**: ber. C₃₄H₂₀BF₅; 534.34 g·mol⁻¹: C 76.43, H 3.77; gef.: C 76.28, H 4.01.

Synthese von 2-(Perfluorphenyl)-1,3,4,5,6-pentaphenyl-1 λ 4,2 λ 4-azaborinin (34)

Zu eine gerührten Lösung von **33** (200 mg, 0.374 mmol) in DCM (5 mL) wurde ein Überschuss Phenylazid (100 mg, 0.838 mmol 2.24 eq) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich schnell von dunkelgrün zu gelb und die Freisetzung eines farblosen Gases konnte beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Pentan lieferte analysenreines Azaborinin **34** (150 mg, 0.239 mmol, 64%) als hellgelben Feststoff

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.52 - 6.59 (m, 2H, C₆H₅), 6.63 - 6.70 (m, 6h, C₆H₅), 6.75-6.80 (m, 5H, C₆H₅), 6.91-6.96 (m, 4H, C₆H₅), 7.00-7.02 (m, 2H, C₆H₅), 7.06-7.10 (m, 4H, C₆H₅), 7.27-7.29 (m, 2H, C₆H₅) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 125.42 (CH, 1C, C₆H₅), 125.57 (CH, 1C, C₆H₅), 125.94 (CH, 1C, C₆H₅), 126.86 (CH, 1C, C₆H₅), 126.87 (CH, 1C, C₆H₅), 126.92 (CH, 3C, C₆H₅), 127.45 (CH, 2C, C₆H₅), 127.87 (CH, 2C, C₆H₅), 128.03 (CH, 2C, C₆H₅), 129.04 (CH, 1C, C₆H₅), 129.36 (CH, 2C, C₆H₅), 130.41 (CH, 2C, C₆H₅), 131.16 (CH, 2C, C₆H₅), 136.72 (C, 1C, BC₄), 139.60 (C, 1C, C₆H₅), 140.52 (C, 1C, BC₄), 143.11 (C, 1C, C₆H₅), 144.73 (C, 1C, BC₄), 147.35 (C, 1C, C₆H₅), 156.14 (C, 1C, C₆H₅), 136.69(C, 2C, *m*-C₆F₅), 140.57 (C, 1C, C₆F₅), 145.52 (C, 2C, *o*-C₆F₅) ppm. Die an das Borzentrum gebundenen quartären Kohlenstoffe konnten aufgrund des hohen Quadrupolmomentes nicht aufgelöst werden. **¹¹B NMR** (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 33.7 ppm. **UV-vis** (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 309 nm (14225

L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse:** ber.: C₄₀H₂₅BF₅N; 625.45 g·mol⁻¹: C 76.82, H 4.03, N 2.24; gef.: C 76.98, H 3.91, N 2.45.

Synthese von 2-(Perfluorphenyl)-3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1λ4,2λ4-azaborinin (35)

Zu eine gerührten Lösung von **33** (200 mg, 0.374 mmol) in DCM (5 mL) wurde ein Überschuss Trimethylsilylazid (100 mg, 0.861 mmol 2.30 eq) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich schnell von dunkelgrün zu gelb und die Freisetzung eines farblosen Gases konnte beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde für 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Pentan lieferte analysenreines Azaborinin **35** (165 mg, 0.265 mmol, 71%) als hellgelben Feststoff

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.065 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 6.56 – 6.64 (m, 2H, C₆H₅), 6.68 – 6.73 (m, 5H, C₆H₅), 6.81-6.86(m, 7H, C₆H₅), 6.93 – 6.95(m, 2H, C₆H₅), 7.09 – 7.10(m, 2H, C₆H₅), 7.17 – 7.19 (m, 2H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.42 (CH₃, 3C, Si(CH₃)₃), 125.15 (CH, 1C, C₆H₅), 125.42 (CH, 1C, C₆H₅), 125.74 (CH, 1C, C₆H₅), 127.80 (CH, 1C, C₆H₅), 126.66 (CH, 2C, C₆H₅), 126.72 (CH, 2C, C₆H₅), 126.95 (CH, 2C, C₆H₅), 126.99 (CH, 2C, C₆H₅), 129.24 (CH, 2C, C₆H₅), 129.68 (CH, 2C, C₆H₅), 131.83 (CH, 2C, C₆H₅), 132.18 (CH, 2C, C₆H₅), 130.42 (C, 1C, BNC₄), 139.84 (C, 1C, C₆H₅), 140.06(C, 1C, C₆H₅), 140.64 (C, 1C, C₆H₅), 142.91 (C, 1C, C₆H₅), 143.13 (C, 1C, BC₄), 149.42 (C, 1C, BNC₄), 156.91 (C, 1C, C₆F₅), 157.43 (C, br, 1C, B-C BC₄), 137.28 (C, 2C, m-C₆F₅), 140.96 (C, 1C, C₆F₅), 145.97 (C, 2C, o-C₆F₅). ¹¹B-NMR (160 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.6 ppm. **UV-vis** (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 319 nm (6734 L mol⁻¹ cm⁻¹). **Elementaranalyse:** ber.: C₃₇H₂₉BF₅NSi; 621.53 g·mol⁻¹: C 71.50, H 4.70, N 2.25; gef.: C 71.63, H 5.01, N 2.28.

Teil II Bor-Element Bindungsaktivierung durch vicinale Biscarbene

1 Einleitung

1.1 Carbene und Carbenoide als Lewis-Basen

1.1.1 Entwicklung und Eigenschaften von Carbenen

Carbene bezeichnen neutrale, organische Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom nur zwei Substituenten trägt und damit sein Elektronenoktett nicht zu erfüllen vermag. Aus dieser Subvalenz resultieren außerordentliche Eigenschaften, welche in Koordinations- und elementorganischer Chemie, sowie in der Organokatalyse vielfältige Anwendbarkeit finden.^[108-111] Aufgrund der ungünstigen elektronischen Triplett-Konfiguration wurden Carbene lange Zeit nur als kurzlebige Intermediate postuliert. Die ersten dokumentierten Erwähnungen dieser Verbindungsklasse reichen zurück bis ins frühe 20. Jahrhundert.^[112]

Bertrand und Mitarbeitern gelang es 1988 durch Thermolyse eines α -Diazophosphans das korrespondierende Phosphinocarbon zu synthetisieren. Wie aus Reaktivitätsstudien hervorging, erfährt dieses Resonanzstabilisierung, mit einem Phosphaacetylen als mesomere Grenzstruktur. Die Verbindung weist Reaktivitätsmuster auf, die je nach Substrat aus der einen oder der anderen Grenzform hervorgehen.^[113]

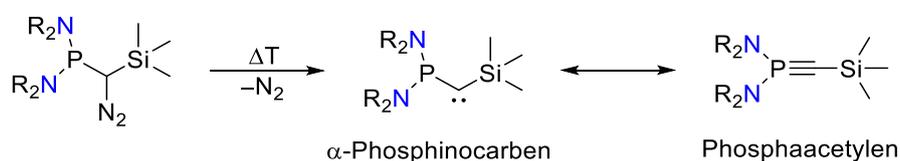


Abbildung 47: Darstellung des ersten stabilen Carbens durch Thermolyse eines α -Diazophosphans.

Studien von *Wanzlick* und *Öfele* an Imidazolium-Kationen konnten zeigen, dass diese mit Übergangsmetallen höchst selektiv in die entsprechenden Metall-Carbenkomplexe überführbar sind.^[114-115] Dies stellte einen wesentlichen Fortschritt

dieser Chemie dar, da stabile Carbenkomplexe vorher nur durch nucleophile Substitution von Metallcarbonylen zu Fischer-Carbenkomplexen zugänglich waren. Aufbauend auf diesen Arbeiten konnte 1991 von *Arduengo* das erste freie, unter Laborbedingungen stabile Carben vorgestellt werden.^[116] Durch die Wahl des Imidazol-Grundgerüsts erfährt das Carben aromatische Stabilisierungsenergie in der Größenordnung von 25 kcal·mol⁻¹. Die das Carbenzentrum flankierenden Stickstoffgruppen stabilisieren das Molekül durch ihren negativen Induktiven Effekt, wodurch das HOMO der Verbindung abgesenkt wird. Durch die zur Verfügung stehenden freien Elektronenpaare wird die Elektronendichte in das freie Orbital des Carbenkohlenstoffes doniert. Dies führt zu einer Anhebung des LUMOs. Folge dieser beiden Effekte ist eine erhöhte Separierung der Carben-Grenzorbitale, woraus ein stabiler Singulett-Grundzustand resultiert. Darüber hinaus tragen die Stickstoffe in *Arduengos* Carben sterisch äußerst anspruchsvolle Adamantylgruppen, die für kinetische Stabilisierung sorgen.

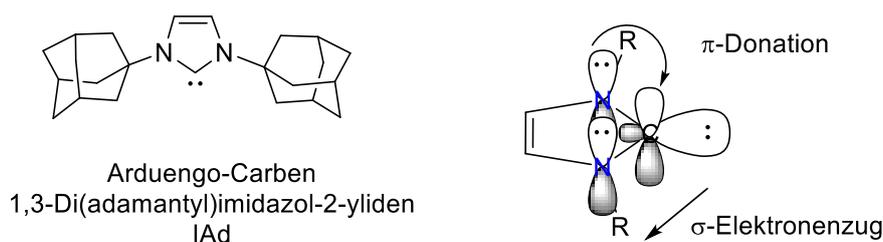
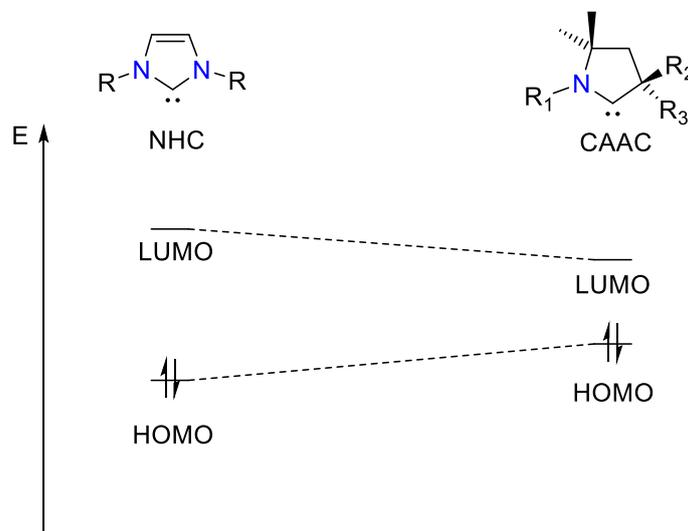


Abbildung 48: **Links:** Das erste strukturell charakterisierte, persistente Carben IAc. **Rechts:** Schematisierte elektronische Stabilisierung in N-heterocyclischen Carbenen.

Die erfolgreiche Synthese von *Arduengos* Carben zog eine Vielzahl von Folgestudien nach sich, in deren Rahmen die unterschiedlichsten Derivate dargestellt und charakterisiert wurden. Es zeigt sich, dass neben Imidazol auch andere heterocyclische Struktur motive wie z.B. Triazol-, Thiazol- sowie Oxazolderivate zur Carbenbildung befähigt sind. Auch offenkettige Carbene ohne aromatische Stabilisierung sind in der Literatur bekannt.^[117] Eine besonders etablierte Subklasse N-heterocyclischer Carbene ist in den cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAACs) realisiert.^[118-119] In diesen ist ein Stickstoffatom durch ein quartäres Kohlenstoff ersetzt. Diese Substitution bringt deutliche Änderungen der elektronischen und sterischen Parameter mit sich. Durch nur noch ein donierendes Heteroatom wird weniger Elektronendichte auf das freie p-Orbital übertragen, woraus eine erhöhte π -Acidität resultiert. Im Gegenzug wird die σ -Donation durch den Einbau einer elektronenschiebenden Alkylgruppe deutlich gestärkt. Dies

macht CAACs zu stärkeren σ -Donoren sowie besseren π -Akzeptoren. Durch den α -ständigen quartären Kohlenstoff kann die Sterik des Systems äußerst gut an die gestellten Ansprüche angepasst werden. Auch die Einführung von Stereoinformation ist hierdurch möglich, was z.B. in der asymmetrischen Katalyse von großer Bedeutung ist.



Schema 49: Gegenüberstellung der Grenzorbitale von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) und cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAACs).^[117-118]

1.1.2 Einsatz von Carbenen in der aktuellen Chemie

1.1.2.1 Homogene Katalyse

Die exzeptionellen σ -Donoreigenschaften von N-heterocyclischen Carbenen machen diese Verbindungsklasse ideal für den Einsatz als stabilisierende Liganden in der anorganischen und Hauptgruppenelementchemie. Hier lassen sich eindeutige Parallelen zu Phosphanen des Typs PR_3 ziehen. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass NHCs über stärkere σ -Donoreigenschaften als Phosphane verfügen und darüber hinaus durch die zum Akzeptor hin ausgerichteten Reste ein höherer Grad an kinetischer Stabilisierung möglich ist. Das Paradebeispiel für einen erfolgreichen Austausch dieser beiden Ligandensysteme ist im Grubbs II-Katalysator realisiert. Die erste Generation dieses für die Olefinmetathese entwickelten Rutheniumkomplexes trägt zwei Tricyclohexylphosphanliganden. Im Katalysator der zweiten Generation ist eine Phosphaneinheit durch das NHC SIMes ersetzt worden. Der Austausch macht sich in erhöhter Katalysatorstabilität bemerkbar, woraus höhere Umsatzzahlen erreicht werden. Des Weiteren wird durch die

stärkere Donation die Elektronendichte am Metallzentrum deutlich erhöht, was im Folgenden die Substrataktivierung erleichtert.^[120-122]

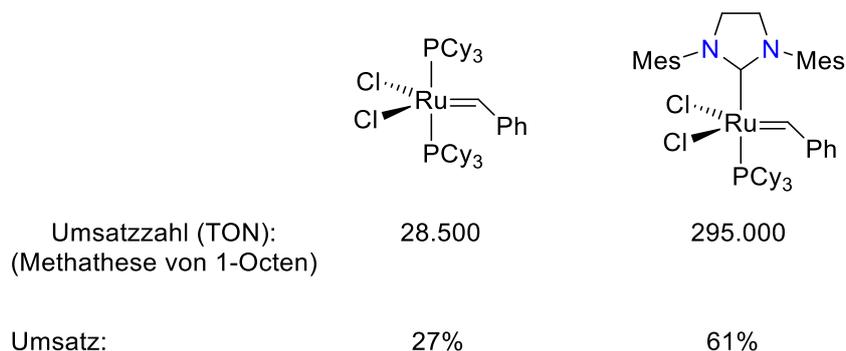


Abbildung 50: Gegenüberstellung der Grubbskatalysatoren erster (links) und zweiter (rechts) Generation. Reaktionsbedingungen: $t = 24\text{h}$, $T = 55\text{ °C}$.

1.1.2.2 Stabilisierung und Aktivierung kleiner Moleküle

Neben dem Einsatz als Liganden in der Katalyse ist die Stabilisierung subvalenter Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente ein weiteres großes Gebiet der Carbenchemie. Der Mechanismus der Stabilisierung ähnelt stark dem im *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell beschriebenen Verhalten der Übergangsmetallanaloga. Man findet ein synergistisches Verhalten aus σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften. Durch die starke σ -Donation und den durch die Stickstoffsubstituenten einführbaren sterischen Schutz können die resultierenden Adduktverbindungen in vormals nicht stabilen Oxidationsstufen und Koordinationsformen erhalten werden. Die Arbeitsgruppen um *Bertrand*, *Braunschweig* sowie *Robinson* konnten dieses Verhalten bereits mehrfach für die Synthese von Bor-, Kohlenstoff-, Silicium-, sowie Phosphorverbindungen in der Oxidationsstufe Null anwenden.^[123-126]

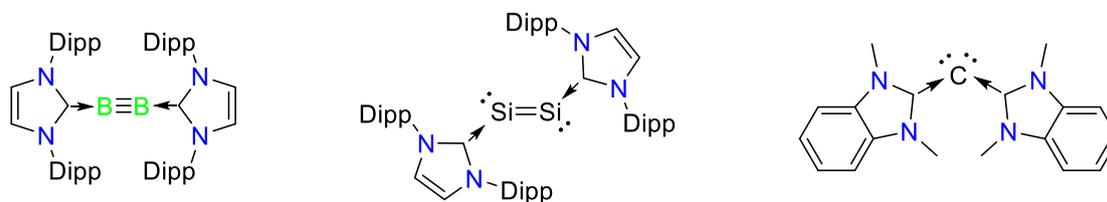


Abbildung 51: Ausgewählte Beispiele für NHC-stabilisierte Hauptgruppenelemente in der formalen Oxidationsstufe 0. **Links:** Braunschweigs Diborin;^[123] **Mitte:** Robinsons Disilen;^[125] **Rechts:** Bertrands Kohlenstoff(0) in Form einer „Bent-Allene“-Struktur.^[124]

Wie aus dem Singulett-Grundzustand hervorgeht, besitzen Carbene ein besetztes Orbital von σ -Symmetrie, sowie orthogonal dazu ein freies p-Orbital. Diese Eigenschaft lässt eine gewisse Vergleichbarkeit mit Übergangsmetallen zu, welche über mannigfaltige Möglichkeiten verfügen, ihre Oxidationsstufe und Koordinationsform zu verändern. Studien konnten zeigen, dass auch NHCs in der Lage sind, gegenüber kleinen Molekülen unter 1,1-Addition zu reagieren. Dieses Verhalten ähnelt formal dem der oxidativen Addition am Metallzentrum. *Bertrand* und Mitarbeiter beschrieben 2007 erstmalig die Addition von H_2 an CAACs und konnten durch quantenchemische Rechnungen einen Mechanismus postulieren, der in Grundzügen der Aktivierung am Übergangsmetall ähnelt. Ein bedeutsamer Unterschied ist, dass die Aktivierung durch Carbene über eine nucleophile Annäherung an H_2 und nachfolgendem Hydridtransfer auf den Carbenkohlenstoff verläuft. Im Fall von Übergangsmetallen findet man eine invertierte Situation, die über einen elektrophilen Mechanismus verläuft. Ein großer Vorteil dieser Polaritätsumkehr ist, dass Substrate, die für die Metall-vermittelte Aktivierung problematisch sind, durch Carbene mit Leichtigkeit gespalten werden. Die Aktivierung von Ammoniak verläuft an CAACs über einen analogen Reaktionsmechanismus schon bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ selektiv und in hohen Ausbeuten, wohingegen die Bildung von Metall-Amin-Komplexen in Konkurrenz zur Aktivierung steht.^[127]

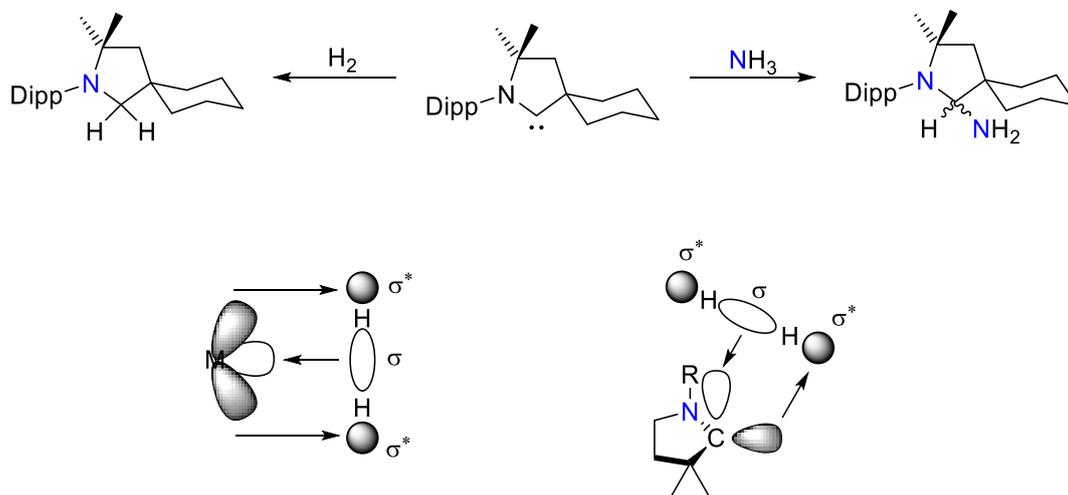


Abbildung 52: **Oben:** Aktivierung von H_2 und NH_3 an cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen. **Unten:** Schematische Gegenüberstellung der an der Bindungsaktivierung von H_2 beteiligten Orbitale von Übergangsmetallen und Carbenen.^[127]

Wie aus den Orbitalwechselwirkungen ersichtlich ist, ist auch die Aktivierung polarer Moleküle prinzipiell denkbar. In der Tat konnte von *Bertrand* die 1,1-Addition von

Si–H, B–H und P–H Bindungen an Carbenen beschrieben werden. Es zeigt sich, dass die erhöhte π -Acidität von CAACs in drastisch gesteigerter Reaktivität resultiert.^[128]

1.1.2.3 Organokatalyse

Auch in der organischen Katalyse haben Carbene zu tiefgreifenden Erkenntnissen und zur Entdeckung neuartiger Reaktionsmechanismen beigetragen.^[108, 111] Als archetypisches Beispiel sei die NHC-vermittelte Benzoinaddition (häufig fälschlicherweise „Benzoinkondensation“ genannt) genannt. Der ausgeprägte nucleophile Charakter des Carbens erlaubt hier einen Angriff auf den positiv polarisierten Acylkohlenstoff. Das resultierende Zwitterion lagert sich im Folgenden zu seiner Enolform um, welche nach ihrem Entdecker als das sog. Breslow-Intermediat bezeichnet wird.^[129] In diesem besitzt der vormalige Acylkohlenstoff nun eine negative Partialladung. Diese Art der Reaktivitätsumkehr wurde erstmals 1951 von *Wittig* beschrieben und als „Umpolung“ bezeichnet.^[130] Das Breslow-Intermediat ist nun in der Lage durch nucleophilen Angriff an ein zweites Äquivalent Aldehyd unter C–C Bindungsknüpfung zu reagieren. Nach Abspaltung des Benzoins wird im letzten Schritt das NHC zurückgewonnen.^[131]

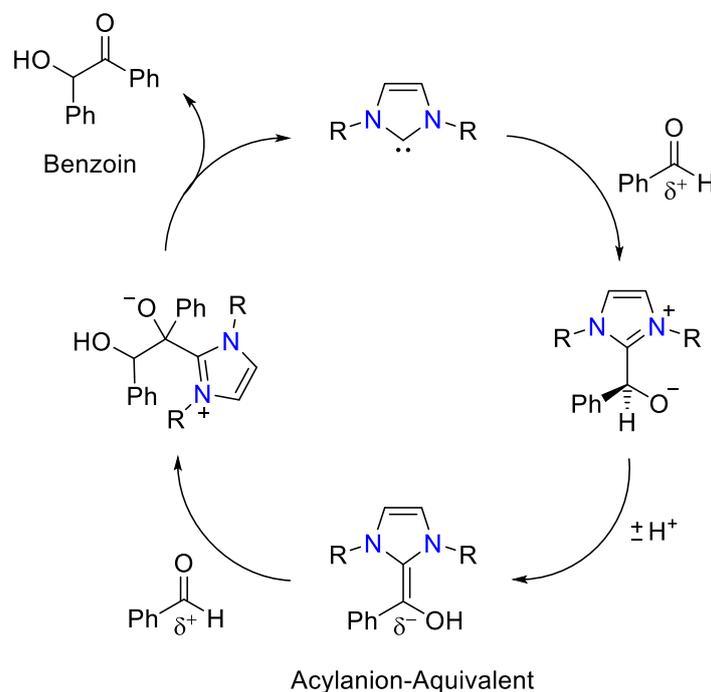


Abbildung 53: Katalysezyklus der NHC-vermittelten Benzoinaddition.^[131]

Die NHC-Organokatalyse ist selbstverständlich nicht beschränkt auf Benzoinadditionen, sondern findet Anwendung in einer Vielzahl organischer Synthesen wie Stetter-Reaktionen, Aufbau von Heterocyclen sowie Cycloadditionsreaktionen.^[108, 111]

1.1.3 Carbenoide – maskierte Carbenverbindungen

Nicht immer ist es nötig oder wünschenswert, freie und unter Laborbedingungen stabile Carbenverbindungen wie NHCs oder CAACs darzustellen. Für viele Reaktionen ist die intermediäre Freisetzung eines Carbenfragmentes ausreichend. Dieses Verhalten wird in der Substanzklasse der Carbenoide realisiert, die in der Lage sind, *in situ* durch gezielte Zerfallsreaktion einen divalenten Kohlenstoff zu generieren. Ein klassisches Beispiel für eine solche Reaktivität ist die Extrusion von Distickstoff aus Diazoalkanen oder die Reduktion von geminalen Dihaloalkanen.^[112, 132-134] In beiden Fällen werden kurzlebige Triplett-Carbene erhalten, die mit geeigneten Reaktionspartnern schnell abreagieren. Eine typische Reaktivität der Triplett-Carbenoide ist die Cyclopropanierung durch Umsetzung mit Alkenen.^[135-136] Wesentlich stabilere Carbenoide lassen sich durch einfache Metallierung von geminalen Dihalogeniden bzw. Halogenierung von Dianionen erhalten. Durch geschickte Wahl der Substituenten, des Metallierungsreagenzes und Lösungsmittels kann die Stabilität und Reaktivität dieser Verbindungsklasse über einen weiten Temperaturbereich variiert werden. Ein bei Raumtemperatur stabiles Carbenoid konnte erstmals 2007 von *Le Floch* dargestellt und charakterisiert werden.^[137] Durch Chlorierung eines bis(thiophosphoryl)-substituierten geminalen Dianions wird das entsprechende Li/Cl-Carbenoid erhalten. Eine Analyse der Festkörperstruktur dieser Verbindung zeigte, dass das Lithiumkation durch Koordination der beiden Schwefelatome in großem Abstand zum Chlor festgehalten wird. Diese Interaktion unterdrückt die Salzeliminierung über einen weiten Temperaturbereich. Folgestudien von *Mezailles* und *Gessner* klärten systematisch die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Carbenoidverbindungen auf.^[138-146] Die von beiden Forschungsgruppen entwickelten Anwendungen erstrecken sich über einen weiten Bereich und umfassen sowohl die Aktivierung kleiner Moleküle, Dehydrokupplung von Phosphanen sowie katalytische Aktivität der korrespondierenden Metall-Carbenkomplexe.

Eine weitere Klasse carbenoider Substanzen stellen Aminoacetylene bzw. Ynamine vom Typ $R_2N-C\equiv C-R'$ dar. Diese konnten erstmals 1958 dargestellt werden und wurden im Folgenden von *Viehe* systematisch untersucht.^[147-151] Durch die Konjugation des

freien Elektronenpaares der Aminfunktion mit der Dreifachbindung besitzen diese Verbindungen eine deutlich erhöhte Elektronendichte am β -ständigen Kohlenstoff, wie aus Abbildung 54 hervorgeht.

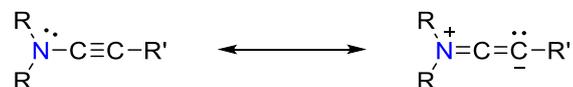


Abbildung 54: Mesomere Grenzstrukturen generischer Aminoacetylene.

Aus der mesomeren Grenzformel ergibt sich die allgemeine Reaktivität von Aminoacetylenen. Mit Alkoholen, Aminen und anderen dipolaren Reagenzien reagieren sie im Allgemeinen unter 1,2-Addition, wobei nützliche organische Verbindungen wie Acrylamide und Chinolinderivate erhalten werden können.

Wird eine zweite Aminfunktion eingeführt, erhält man die sog. Diaminoacetylene bzw. Yndiamine. In Analogie zu Monoaminoacetylenen handelt es sich auch hier um nucleophile, carbenoide Verbindungen, in diesem Fall mit bifunktionalen Eigenschaften.

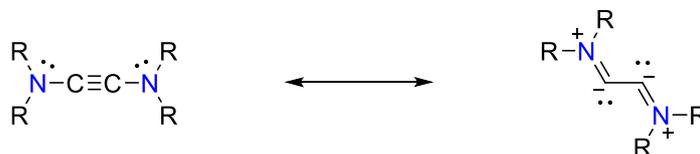


Abbildung 55: Mesomere Grenzstrukturen generischer Diaminoacetylene. Die doppelte Funktionalität resultiert in einer C-C Einfachbindung mit vicinalen carbenoiden Kohlenstoffen.

Trotz der interessanten Eigenschaften von Diaminoacetylenen erfuhr diese Verbindungsklasse nur wenig Beachtung, da die Synthese äußerst unökonomisch und aufwändig war. Erst 2010 konnte von *Tamm* und Mitarbeitern ein neuer Syntheseweg erarbeitet werden. Ausgehend von bromierten Ethendiaminen kann durch einfache Metallierung ein vinylicsches Carbenoid erzeugt werden. Durch darauf folgende Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung wird das gewünschte Diaminoacetylen in hoher Ausbeute und Selektivität erhalten. Die Route toleriert verschiedene Substituenten an der Aminfunktion, wobei sich die cyclische Piperidylgruppe (NC_5H_{10}) durch einen besonders ausgeprägt elektronenschiebenden Charakter anbietet. Im Fall des unsymmetrisch substituierten Methyl(phenyl)amins, kann das Diaminoacetylen erhalten werden, jedoch reagiert

dieses bei Umsetzung mit Elektrophilen intramolekular zu einem 3-Aminoindol weiter, was von den Autoren auf katalytische *ortho*-C–H-Aktivierung zurückgeführt wurde.^[152]

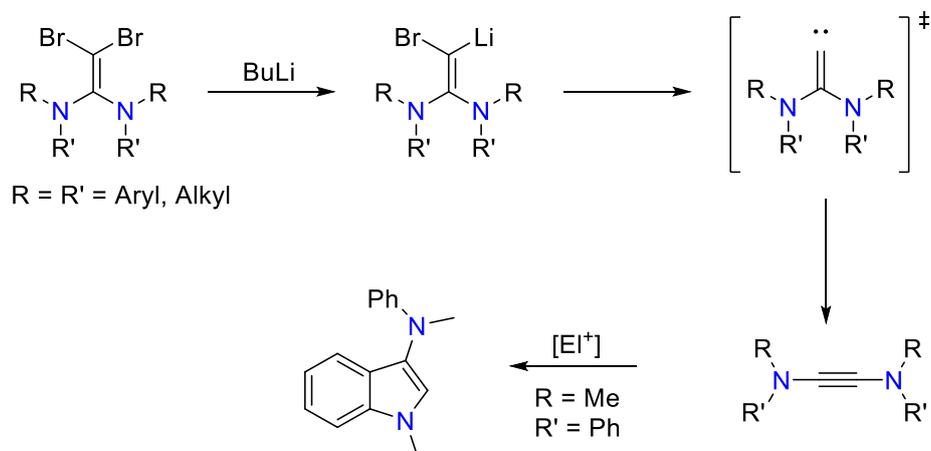


Abbildung 56: Darstellung von Diaminoacetylenen durch Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung und Folgereaktivität des unsymmetrisch substituierten Acetylens.^[152]

Der ausgeprägte biscarbenoide Charakter dieser Verbindungsklasse wurde ebenfalls von *Tamm* exemplarisch für Bis(piperidyl)acetylen (**36**) durch Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen bewiesen. Die Reaktion von Bis(piperidyl)acetylen mit Carbonylkomplexen von Chrom und Wolfram liefert selektiv homobimetallische Komplexe in denen der carbenoide Bindungsmodus durch NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden konnte. Auch die Isolation monometallischer Ruthenium-Alkinkomplexe gelang den Autoren. In diesen wirkt Biscarbenoid **36** als $2\sigma,2\pi$ -Donor. Der bifunktionale Charakter des Acetylens erlaubt die Aufnahme eines weiteren Äquivalentes Übergangsmetall und damit die Bildung heterobimetallischer Carbenkomplexe.^[153]

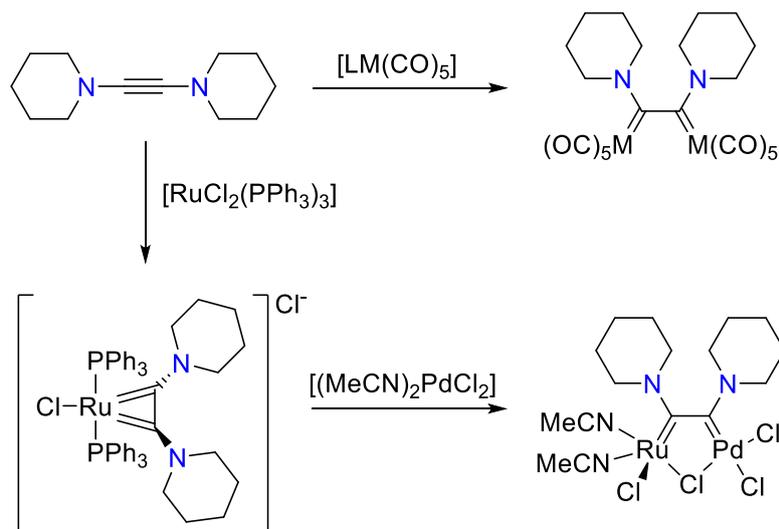


Abbildung 57: Darstellung mono- und bimettalischer Metall-Carbenkomplexe von Bis(piperidyl)acetylen.^[153]

1.2 Zielsetzung.

Durch das NCCN-Strukturmotiv erfahren beide carbenoiden Kohlenstoffe in Verbindung **36** eine elektronische Situation, die vergleichbar mit der in Alkyl(amino)carbenen ist. Die vicinale Stellung zueinander ist jedoch beispiellos. Es ist zu erwarten, dass Diaminoacetylene gegenüber Lewis-sauren Hauptgruppenverbindungen E-E' unter Bildung von Addukten reagieren, wodurch die E-E' Bindung signifikant geschwächt wird. In diesem Fall sollte der benachbarte Kohlenstoff aufgrund seiner relativ hohen π -Acidität als Akzeptor für das destabilisierte E'-Fragment fungieren, was zur Ausbildung von 1,2-Additionsprodukten führt.

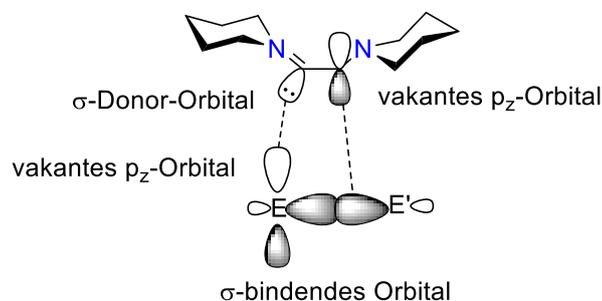


Abbildung 58: Postulierte Reaktivität des vicinalen Biscarbenoids **36** gegenüber Hauptgruppenverbindungen.

Durch Umsetzung mit einfachen Lewissäuren soll der biscarbenoide Charakter für Hauptgruppenverbindungen bestätigt werden. Darüber hinaus wird die Reaktivität gegenüber Bor-Element-Verbindungen der zweiten Periode (B–B, B–C, B–N) im Hinblick auf Bindungsaktivierung untersucht.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Physikalische Eigenschaften von Bis(piperidyl)acetylen

Schwingungsspektroskopie

Die Reaktivitätsstudien an Diaminoacetylenen deuten auf einen signifikanten Beitrag einer biscarbenoiden Grenzstruktur hin. *Tamm* und Mitarbeitern konnten durch Röntgenbeugung an dem kristallinen Analogon Bis(4-methylpiperidyl)acetylen feststellen, dass dieses im Festkörper in der Alkinform vorliegt.^[152] Da Packungseffekte einen deutlichen Effekt auf die gefundene Struktur ausüben können, kann durch alleinige Strukturanalyse keine endgültige Aussage getroffen werden, ob die biscarbenoide Struktur in freien Diaminoacetylenen vorliegt. Verbindung **36** ließ sich röntgenstrukturanalytisch nicht untersuchen, da es sich um eine bei Raumtemperatur als Öl vorliegende Verbindung handelt. Informationen über die Struktur der Verbindung wurden durch verschiedene Methoden der Schwingungsspektroskopie erhalten. Ein Beweis für das Vorliegen eines carbenoiden Kohlenstoffes sollte durch die Existenz einer C=N-Streckschwingung gegeben sein (Abbildung 59).

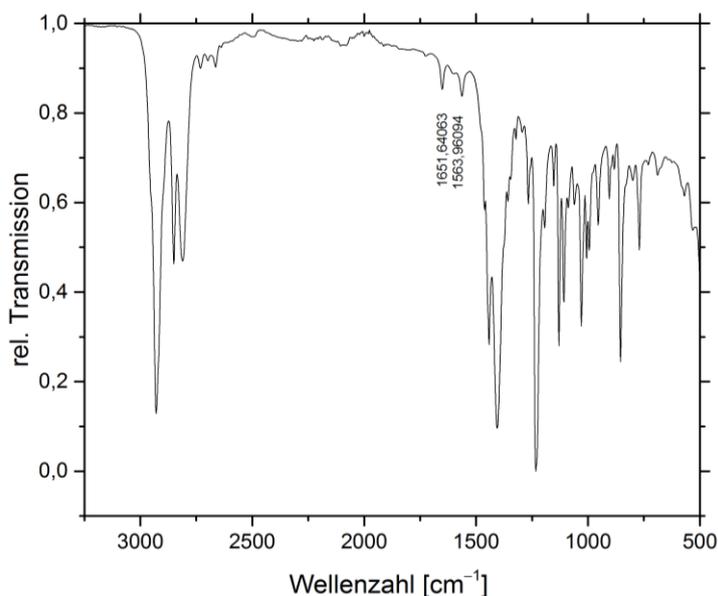


Abbildung 59: Infrarotspektrum von Verbindung **36**.

Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum von Verbindung **36** zwei Banden im charakteristischen Bereich für Doppelbindungen bei 1652 sowie 1564 cm⁻¹. Die Bande bei

1652 cm^{-1} kann der C=N-Streckschwingung zugeordnet werden und stimmt mit Literaturwerten gut überein.^[154] Die Zweite, zu geringeren Wellenzahlen verschobene Bande bei 1564 cm^{-1} , wird als C=C-Streckschwingung gedeutet und weist auf die Existenz einer zweiten Spezies hin. Denkbar ist, dass auch das einfache Carbenoid im Gleichgewicht mit der biscarbenoiden Form vorliegt. Die Streckschwingung der C≡C-Dreifachbindung kann mittels IR-Spektroskopie nicht erfasst werden, da sie durch das sich nicht ändernde Dipolmoment gegen die Auswahlregel verstößt. Es gelang jedoch durch Raman-Spektroskopie, auch diese Schwingung zu detektieren. Bei 2218 cm^{-1} konnte eine starke Absorption festgestellt werden (Abbildung 60).

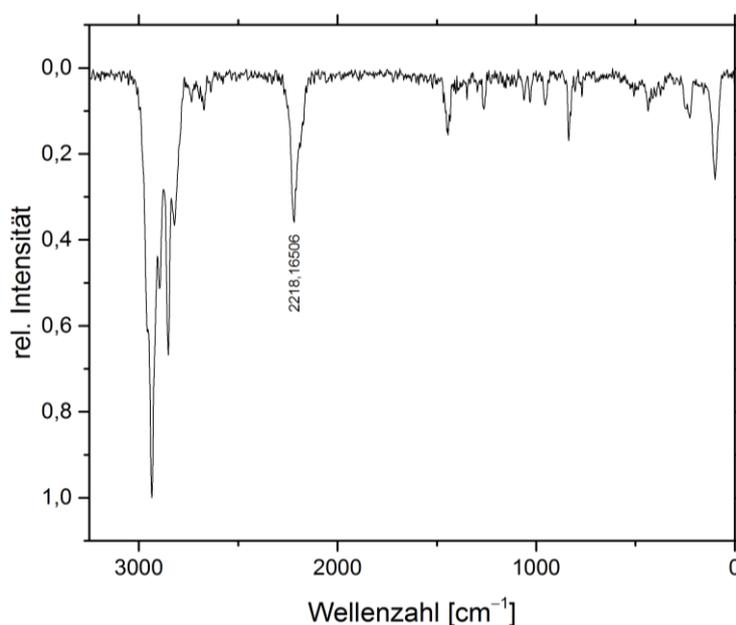


Abbildung 60: Raman-Spektrum von Verbindung **36**.

Durch die komplementären verwendeten Methoden und unterschiedlichen Analysegeräte kann eine prozentuale Zuordnung der Grenzstrukturen nicht vorgenommen werden, allerdings wird qualitativ deutlich, dass die Alkinstruktur deutlich gegenüber der biscarbenoiden Konformation überwiegt.

Cyclovoltammetrie

Durch die Donation der beiden Aminogruppen handelt es sich bei Verbindung **36** um ein Molekül mit äußerst elektronenreicher Dreifachbindung. Diese sollte daher deutlich einfacher zu oxidieren sein, als Alkine mit herkömmlichem Substitutionsmuster. Durch das Anfertigen eines Cyclovoltammogramms in Kooperation mit *Dr. Ivo Krummenacher* gelang es, das Redox-Verhalten von Verbindung **36** zu untersuchen. Die Messung wurde im Lösungsmittel Dichlormethan mit Tetrakis(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz durchgeführt und gegenüber Decamethylferrocen referenziert.

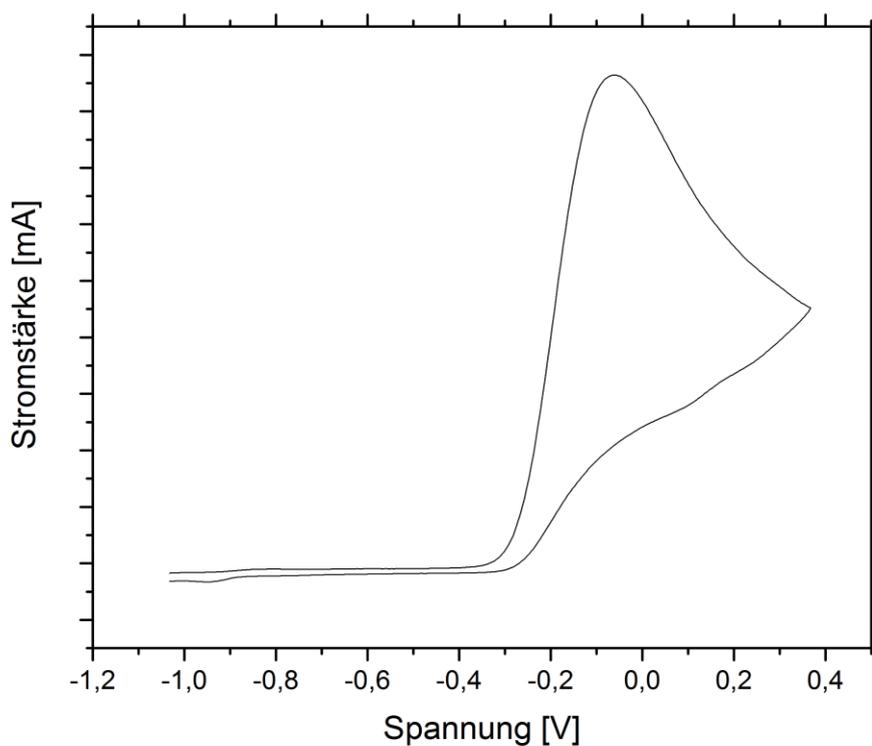


Abbildung 61: Cyclovoltammogramm von **36**, referenziert gegenüber Decamethylferrocen. DCM/0.1 M [nBu₄N]PF₆. Scanrate 250 mVs⁻¹.

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine deutliche, irreversible Oxidationswelle bei -0.06 V gegenüber Decamethylferrocen. Ein weiteres Redoxereignis konnte nicht detektiert werden. Die Irreversibilität der elektrochemischen Oxidation deutet darauf hin, dass die oxidierte Spezies Folgereaktionen unterliegt, deren Produkte entweder nicht redoxaktiv sind, oder in einem gänzlich anderen Potentialbereich liegen.

Das sehr niedrige Oxidationspotential von Verbindung **36** ist beispiellos und spricht für eine starke Beteiligung der am Stickstoff lokalisierten freien Elektronenpaare und damit ein biscarbenoides System. Um einen Vergleich mit klassischen Alkinen zu gewährleisten, wurde Verbindung **36** zusammen mit Diphenylacetylen in einem kombinierten Experiment vermessen. Hierzu wurde Acetonitril als Lösemittel verwendet, da dieses über das größte elektrochemische Fenster verfügt.

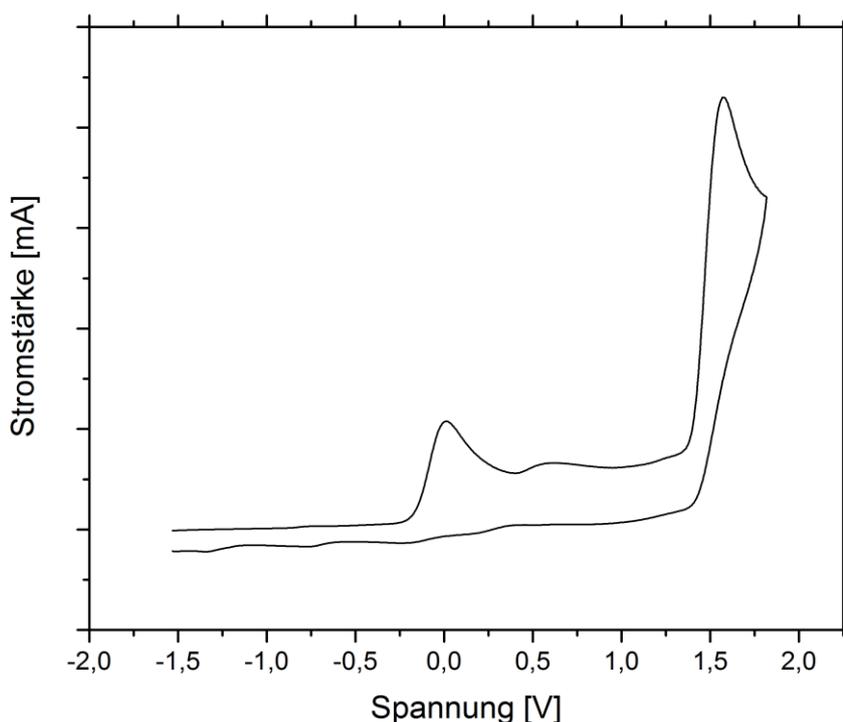


Abbildung 61: Cyclovoltammogramm von Biscarbenoid **36** und Diphenylacetylen, referenziert gegenüber Decamethylferrocen. Acetonitril/0.1 M [nBu₄N]PF₆. Scanrate 250 mVs⁻¹.

Bei 0.01 V wird erneut die irreversible Oxidation von Verbindung **36** beobachtet. Das wesentlich weniger elektronenreiche Diphenylacetylen wird ebenfalls irreversibel oxidiert, jedoch erst bei +1.57 V. Dieser drastische Unterschied in den Reduktionspotentialen unterstreicht den Elektronenreichtum von Verbindung **36** und macht deutlich, dass trotz deutlicher Beteiligung der Alkinstruktur, die Reaktivität zu großen Anteilen auf Seite des biscarbenoiden Strukturmotivs steht.

2.2 Reaktivität von Bis(piperidyl)acetylen gegenüber Boranen

2.2.1 Adduktbildung mit Trihalogenboranen

Um den carbenoiden Charakter von Biscarbenoid **36** gegenüber Hauptgruppenverbindungen zu bestätigen, wurden Versuche unternommen, einfache Lewis-Addukte darzustellen. Hierzu wurde Verbindung **36** mit einachen Boranen zur Reaktion gebracht. Startpunkt stellte die Reaktivität gegenüber Bortrihalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dar. Nach der üblichen Verfahrensweise zur Synthese von Carben-Boran-Addukten wurden Hexanlösungen von **36** mit einem geringen Überschuss (2.1 Äq.) des entsprechenden Bortrihalogenids, ebenfalls gelöst in Hexan, zur Reaktion gebracht.

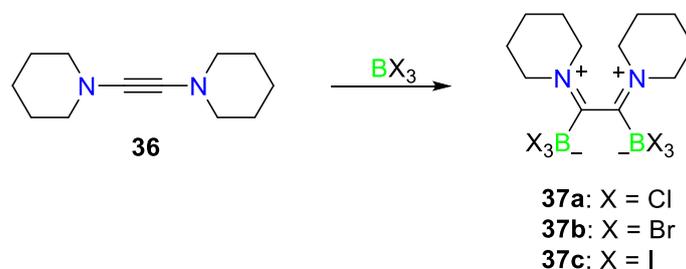


Abbildung 62: Beweis des biscarbenoiden Charakters von **36** durch Umsetzung mit Bortrihalogeniden.

In allen Fällen beobachtet man die sofortige Bildung eines farblosen Niederschlages aus der vormals klaren Reaktionslösung. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels und Waschen mit Hexan, konnten die Verbindungen **37a-c** als farblose Feststoffe in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die ^{11}B -NMR-Spektren weisen eine drastische Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen auf, was für die Bildung eines elektronenreichen, tetrakoordinierten Borzentrums spricht. Das Vorhandensein von nur einem Borsignal lässt auf die Bildung einer symmetrischen Spezies schließen, in der beide Boratome identische elektronische Einflüsse erfahren.

Tabelle 3: ^{11}B -NMR-spektroskopische Verschiebungen der Adduktverbindungen **37a-c**.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]
37a	2
37b	-3
37c	-74

Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte für die Reaktionsprodukte **37a** bzw. **37b** liegen im zu erwartenden Bereich für Addukte von Trihalogenboranen. Das Signal der Umsetzung mit Bortriiodid überrascht auf den ersten Blick mit einem äußerst niederfrequenten Signal bei -74 ppm. Vergleicht man dieses jedoch mit der Verschiebung der Ausgangsspezies BI_3 fällt auf, dass diese bei -7 ppm Resonanz zeigt. Als größtes und weichstes Halogenid der Reihe, scheint I^- das Borzentrum stark abzuschirmen. Darüber hinaus besitzt Iodid die geringste Elektronegativität der Halogenide, so dass dem Boratom verglichen mit anderen Trihalogenboranen bedeutend weniger Elektronendichte entzogen wird. Unter diesen Aspekten kann die detektierte Verschiebung durchaus in Einklang mit der Theorie gebracht werden. Die Verbindungen zersetzen sich sowohl im Festkörper als auch in Lösung bereits nach wenigen Minuten. Die ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung der Verbindungen gestaltete sich ebenfalls als schwierig, da bei allen erhaltenen Verbindungen eine deutliche Linienverbreiterung stattfand, was auf einen radikalischen Zersetzungsmechanismus schließen lässt. Die Verbindungen erwiesen sich auch im Festkörper als ausserordentlich instabil, was eine Charakterisierung durch Elementaranalyse sowie hochaufgelöste Massenspektroskopie unmöglich machte. Alle erhaltenen Zersetzungsprodukte konnten nur als gemischte Piperidyl(halogen)borane RBX_2 identifiziert werden. Aufgrund der Labilität konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

2.2.2 Adduktbildung mit Phenyl-dihalogenboranen

Um die bei der Reaktion mit Bortrihalogeniden beobachteten Probleme zu unterbinden, wurde Biscarbenoid **36** mit Dihalogen(phenyl)boranen zur Reaktion gebracht. Der Austausch eines Halogenids durch eine Arylgruppe sollte die Stabilität des resultierenden Adduktes durch deren mesomere Effekte erhöhen.

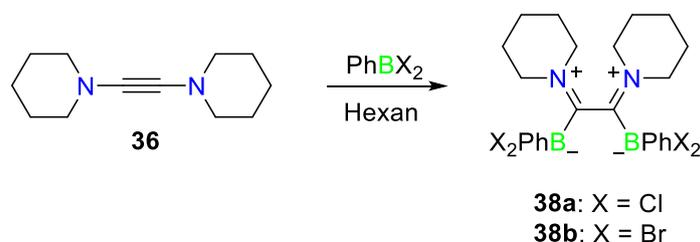


Abbildung 63: Darstellung der Bis(addukte) von **36** mit Dihalogen(phenyl)boranen.

Die Umsetzung erfolgte analog zur Darstellung der Bortrihalogenidaddukte. Auch hier konnte die sofortige Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Nach Aufarbeitung konnten die korrespondierenden Bisaddukte in sehr guten Ausbeuten (X = Cl: 84%; X = Br: 79%) erhalten werden. Auswertung der ^{11}B NMR-Spektren bekräftigte die postulierte Adduktbildung. Verbindung **38a** zeigt Resonanz bei $\delta = 3$ ppm und die bromierte Spezies **38b** kann bei $\delta = -3$ ppm detektiert werden. Letztere weist für eine weitergehende Charakterisierung zu geringe Stabilität auf, weshalb im Folgenden nur Verbindung **38a** diskutiert wird.

Das Vorliegen von nur einem Signalsatz für die Piperidyleinheiten in **38a** weist darauf hin, dass es sich um ein C_2 -symmetrisches Molekül handelt. Durch die Aufnahme eines ^{11}B -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums konnten zwei nicht-äquivalente borgebundene Kohlenstoffe gefunden werden. Das Signal bei $\delta = 144$ ppm wurde den *ipso*-Kohlenstoffen der Phenylgruppen zugeordnet. Ein weiteres Signal bei $\delta = 204$ ppm entspricht den Kohlenstoffen der ehemaligen Dreifachbindung des Diaminoacetylen. Diese weisen eine drastische Verschiebung zu höheren Frequenzen von etwa 130 ppm auf. Diese deutliche Entschirmung lässt sich ebenfalls durch die Ausbildung eines Lewis-Adduktes erklären, wodurch es zu Elektronenübertrag auf das Boranfragment kommt. Verglichen mit klassischen NHC-Boran-Addukten, die abhängig vom Substitutionsmuster Resonanzen zwischen 158 und 165 ppm zeigen, ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, was die Vermutung nahe legt, dass die Donoreigenschaften von Diaminoacetylenen gegenüber NHCs gesteigert und eher mit CAACs vergleichbar sind. Auch Verbindung **38a** ist thermisch sehr instabil und unterliegt schon bei Raumtemperatur in Lösung sowie im Festkörper einem langsamen radikalischen Zerfall. Aus diesem Grund versagte die Charakterisierung durch Elementaranalyse sowie Massenspektroskopie. Bei letzterer konnte in Analogie zur Umsetzung mit Bortrihalogeniden nur Phenyl(piperidyl)chlorboran sowie protoniertes Diaminoacetylen detektiert werden. Durch Eindampfen einer konzentrierten DCM-Pentan-Lösung konnten jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden, die die postulierte Struktur eindeutig belegen.

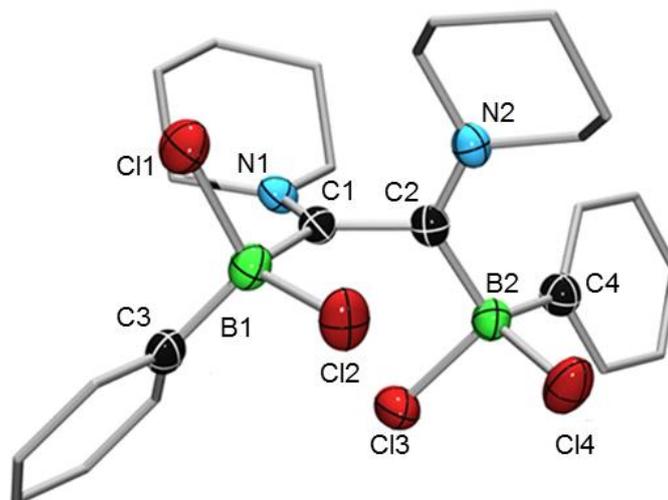


Abbildung 64: Molekülstruktur von **38a** im Festkörper. Aufgrund von nur unwesentlichen Abweichungen wird nur eines von drei unabhängigen Molekülen abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.633(6), B2–C2 1.659(6), C1–C2 1.516(4), B1–C3 1.605(6), B2–C4 1.612(6), C1–N1 1.286(5), C2–N2 1.296(5).

Die C1–B1 und C2–B2 Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich für eine dative Bindungssituation. Die Winkelsummen $\sum C1$ und $\sum C2$ betragen jeweils 360° , was auf sp^2 -Hybridisierung schließen lässt. Man findet stark verkürzte C1–N1 und C2–N2 Abstände, was für das Vorliegen von C=N-Doppelbindungen und damit einer Bisiminartigen Struktur spricht. Im Einklang damit ist die ehemalige Dreifachbindung C1–C2 mit $1.516(4)$ Å stark aufgeweitet, so dass von einer Einfachbindung ausgegangen werden muss. Erwartungsgemäß sind die B–Cl Bindungen stark aufgeweitet, da aufgrund der Donation in das leere p_z -Orbital der Boraneinheit die Möglichkeit zur Rückbindung unterbrochen wird. Auch die Bor-Phenyl-Bindungslängen sind vergrößert, was durch den erhöhten p-Charakter der nun formal sp^3 -hybridisierten Boratome zu erklären ist. Der Torsionswinkel der beiden Piperidylgruppen beträgt $91.9(4)^\circ$. Dieser ist auf den Raumbedarf der Chloridsubstituenten zurückzuführen, die sich in der Festkörperstruktur zueinander ausrichten.

Verbindung **38a** stellt somit das erste strukturell charakterisierte Beispiel für ein Hauptgruppenaddukt eines vicinalen Biscarbenoids dar. Alle Versuche, durch eine 1:1-Stöchiometrie die Adduktbildung auf nur ein carbenoides Zentrum zu beschränken, re-

sultierten in der Bildung des Bisadduktes und einem Äquivalent freiem Diaminoacetylen.

2.2.3 Umsetzung mit Triphenylboran

Der Fakt, dass die Umsetzungen mit Halogenboranen auf der Stufe der Adduktverbindungen stehen bleiben und nur schwache Anzeichen einer B-C Bindungsaufweitung festzustellen sind wird mit der relativ niedrigen Lewis-Acidität der entsprechenden Borane erklärt. Daher wurden im Folgenden Triarylborane eingesetzt, die bedeutend weniger Elektronendichte auf das Borzentrum übertragen sollten.

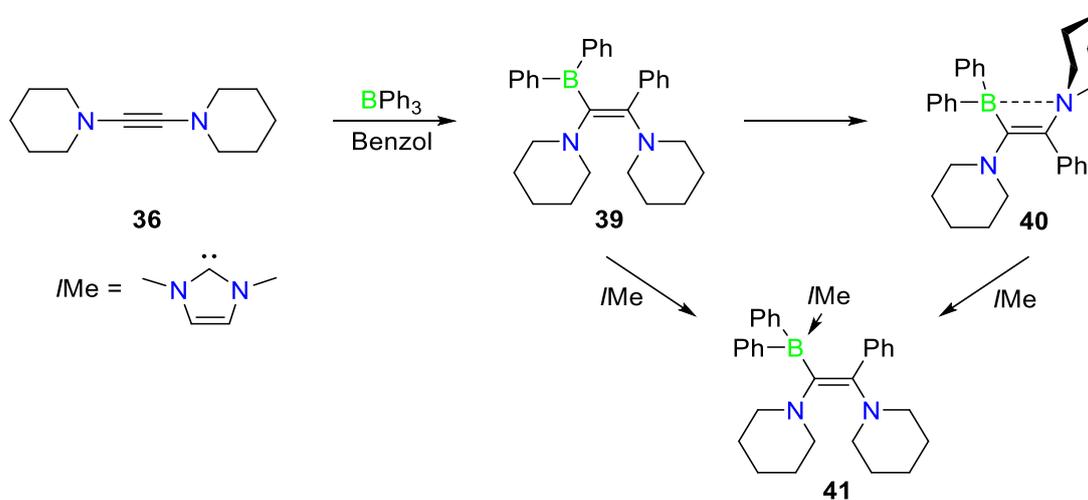


Abbildung65: Reaktion von **36** mit der Lewisäure BPh_3 und nachfolgende Umsetzung mit 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (IMe).

Bei der Umsetzung von Verbindung **36** mit einem Äquivalent Triphenylboran in Benzol bleibt die in den vorherigen Versuchen beschriebene Bildung einer farblosen Adduktverbindung aus. Stattdessen beobachtet man eine sofortige Färbung der Reaktionslösung zu weinrot. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt einen vollständigen Umsatz von BPh_3 zugunsten einer neuen, um 12 ppm zu leicht niedrigeren Frequenzen verschobenen Spezies bei $\delta = 63$ ppm an. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man zwei unterschiedliche Signalsätze der Phenylgruppen im Verhältnis 2:1. Dieser Befund deutet auf die Bildung einer neuen, dreifach koordinierten Borspezies hin, in der eine der Phenylgruppen migriert ist. Hierbei entsteht in einer *syn*-1,2-Carboborierung Verbindung **39**, die durch die *E*-Anordnung der Boran- und Aminofunktion zueinander ein Donor-Akzeptor- π -System darstellt, was die starke Farbigkeit der Verbindung erklärt.

Die Verbindung ist jedoch thermodynamisch nicht stabil, sondern stellt nur ein kurzlebiges Intermediat einer Reaktionssequenz dar. Nach kurzer Zeit kann im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Abnahme des Produktsignales zugunsten einer neuen Spezies bei $\delta = 9$ ppm beobachtet werden. Diese deutliche Verschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen lässt auf die Ausbildung einer vierfach koordinierten Borspezies schließen. Im Protonenspektrum der Reaktionslösung findet man zwei deutlich unterschiedliche Piperidylgruppen von denen nur eine frei rotierbar zu sein scheint. Die zweite Gruppe zeigt Aufspaltungsmuster der α -ständigen CH_2 -Gruppen die charakteristisch für diastereotope Protonen sind. Das ^{13}C NMR-Spektrum von Verbindung **40** bekräftigt den postulierten Reaktionsverlauf. Man findet zwei Signale bei $\delta = 156.6$ sowie 145.3 ppm die einer unsymmetrischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zugeordnet wurden. Eines der Signale ist stark verbreitert was auf Quadrupolwechselwirkungen mit einem kovalent gebundenen Borzentrum schließen lässt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich ebenfalls von Weinrot hin zu blassgelb, so dass sich eine Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren anbietet (Abbildung 66).

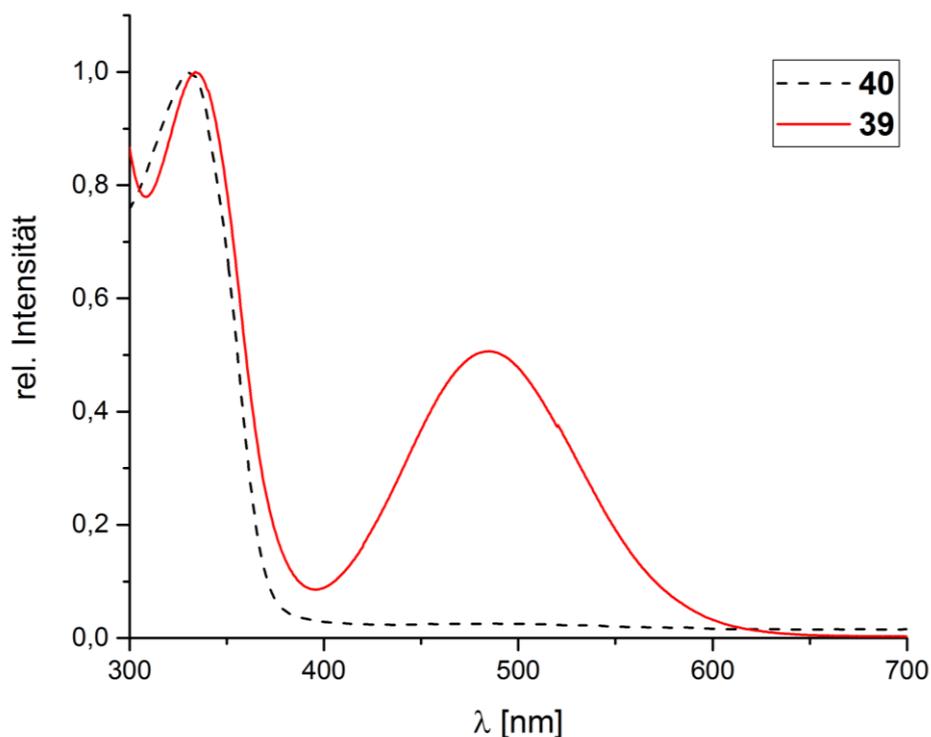


Abbildung 66: UV-vis-Spektrum von **39** (rot) und **40** (schwarz) gemessen in Toluol.

Verbindung **39** besitzt ein Maximum der Absorptionswellenlänge bei $\lambda_{\text{max}} = 492$ nm, was der intensiv roten Farbe entspricht. Dieses ist auf das Donor-Akzeptor-System zu-

rückzuführen, in dem eine Piperidylgruppe über die Doppelbindung mit der *E*-ständigen Borylgruppe in Konjugation steht.

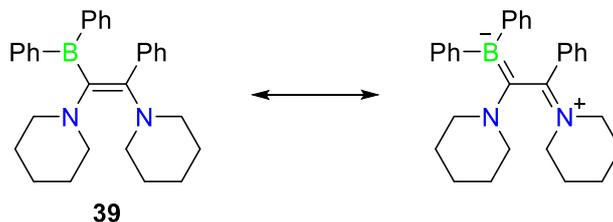


Abbildung67: Mesomere Grenzstrukturen des durch *syn*-1,2-Carboborierung dargestellten Donor-Akzeptor-Systems **39**.

Ein weiteres Maximum ist im UV-Bereich bei $\lambda_{\max} = 330$ nm zu finden. Im Endprodukt **40** verschwindet die farbige Absorptionsbande und nur ein ultravioletter Übergang bei $\lambda_{\max} = 328$ nm verbleibt. Das Donor-Akzeptor-System aus Verbindung **39** ist daher in **40** nicht mehr erhalten. In Kombination mit den NMR-spektroskopischen Daten lässt sich postulieren, dass eine *E/Z*-Isomerisierung stattgefunden haben muss, im Zuge derer eine nun *syn*-ständige Piperidylgruppe ein internes Lewis-Paar mit der benachbarten Boryleinheit ausbildet.

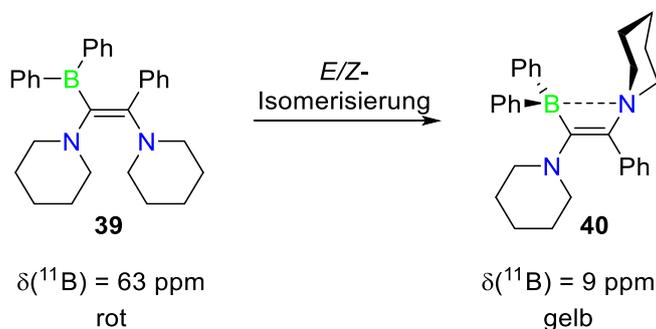


Abbildung68: Postulierte *E/Z*-Isomerisierung von **39** zu **40** und Änderung der elektronischen Parameter.

Durch hochaufgelöste Massenspektroskopie konnte die Summenformel von Verbindung **40** zweifelsfrei bestätigt werden. Die postulierte Struktur konnte durch Anfertigen einer Festkörperstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Einkristalle konnten durch Einengen einer konzentrierten Diethylether-Lösung bei -30 °C erhalten werden.

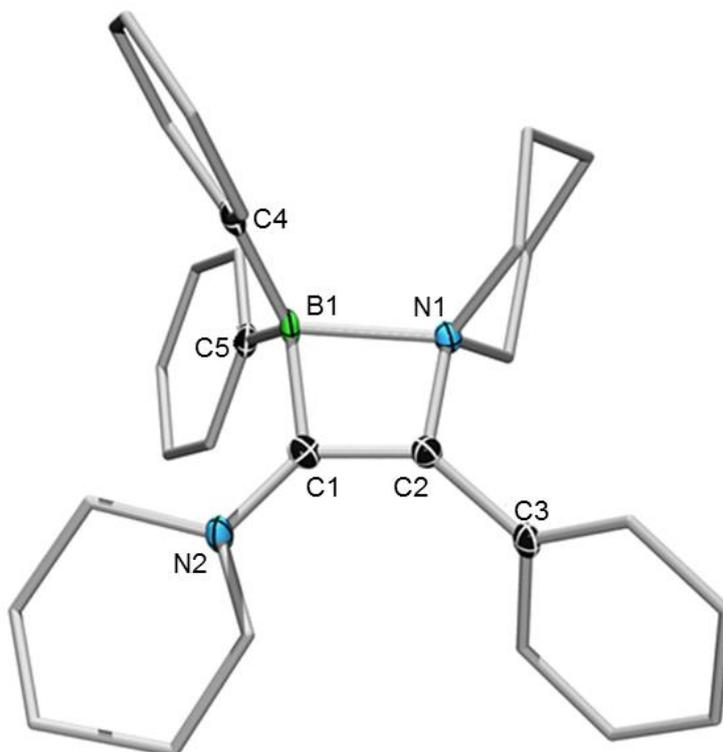


Abbildung 69: Molekülstruktur von **40** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.612(2), B1–C4 1.624(2), B1–C5 1.621(2), B2–N1 1.777(2), C1–C2 1.348(2), C1–N2 1.365(2), C2–N1 1.497(2), C2–C3 1,482(2); B1–C1–C2 96.1(1), C1–C2–N1 99.7(1), C2–N1–B1 84.4(1), N1–B1–C1 79.8(1).

Die Molekülstruktur bestätigt die spektroskopischen Ergebnisse. Bei Verbindung **40** handelt es sich um das aus **39** durch *E/Z*-Isomerisierung erhaltene interne Lewis-Paar. Die dative Bindung B1–N1 ist erwartungsgemäß stark aufgeweitet, aufgrund der Ausbildung einer gespannten rechteckigen Struktur. Die C1–C2 Bindungslänge ist mit 1.348(2) Å im Bereich einer klassischen Doppelbindung. Die Winkel um C1 sowie C2 weichen deutlich von den für sp^2 -Kohlenstoffe idealen Werten von 120° ab, was ebenfalls durch das gespannte System erklärt werden kann. Auffällig ist ausserdem, dass die C1–N2 Bindungslänge mit 1.365(2) Å deutlich kürzer ist als die zwischen C2 und N1 (1.497(2)). Dieser Befund lässt auf eine donierende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares von N2 mit dem π -System der Doppelbindung schließen. Dies wird weiterhin durch die koplanare Anordnung der Piperidylgruppe bestätigt. Da in Lösung jedoch eine

ungehinderte Rotation um die C1-N2 Bindung beobachtet werden konnte, muss die Wechselwirkung als relativ schwach angesehen werden.

Da die Struktur von Verbindung **40** die Existenz eines kurzlebigen *cis*-Isomers nahe legt, wurden Versuche unternommen diese durch Reaktivitätsstudien mit dem kleinen NHC *I*Me zu belegen. Hierzu wurden eine frisch hergestellte Reaktionslösung von Verbindung **39** sowie eine Lösung von Verbindung **40** jeweils mit einem Äquivalent NHC bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht.

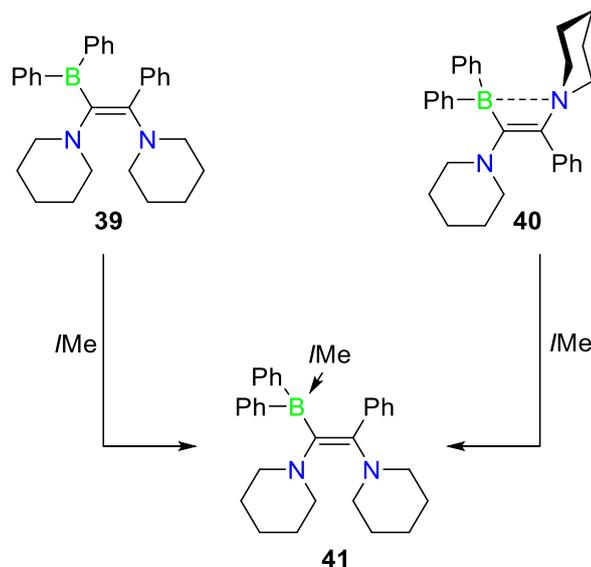


Abbildung 70: Reaktivität von **39** und **40** gegenüber der kleinen Lewis-Base *I*Me.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung lieferte identische Spektren der erhaltenen Reaktionslösungen. Die Verbindung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum Resonanz bei $\delta = -11$ ppm, da durch die Donation des Carbenliganden das freie Orbital in Verbindung **41** besetzt wird, bzw. im Falle von Verbindung **40** das bestehende Lewis-Paar unterbrochen wird. Beide Piperidylgruppen zeigen erneut freie Rotation um die C–N-Bindung. Nach Aufarbeitung kann das Addukt **41** in beiden Fällen in 68% Ausbeute erhalten werden. Durch hochaufgelöste Massenspektroskopie konnte für beide Fälle die Zusammensetzung des 1:1 Adduktes bestätigt werden. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch Hexandiffusion in eine gesättigte Toluollösung von Verbindung **41** erhalten werden.

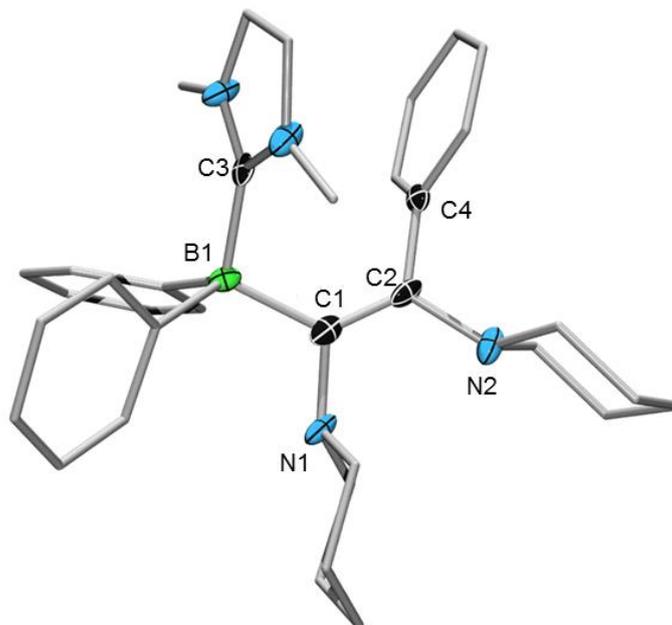


Abbildung 71: Molekülstruktur von **41** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Methyl-, Phenyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.665(6), B1–C3 1.673(7), C1–C2 1.342(5), C2–C4 1.510(5), C1–N1 1.465(6), C2–N2 1.460(6); B1–C1–C2 128.3(4), C1–C2–C4 125.2(4).

Die Molekülstruktur bestätigt die erfolgreiche Adduktbildung. Die dative Bindung vom NHC zur Borylgruppe beträgt 1.673(7) Å und ist somit deutlich kürzer als die dative Bindung im internen Addukt **40**, da in diesem Fall eine entspannte Molekülstruktur vorliegt. Die Bindungslänge C1–C2 entspricht einer klassischen Doppelbindung und die Winkelsummen $\Sigma C1$ und $\Sigma C2$ von jeweils 360° bestätigen ideale sp^2 -Hybridisierung. Die Stickstoffatome der Piperidylsubstituenten sind eindeutig pyramidal koordiniert. Die C–N Bindungslängen von 1.465(6) bzw. 1.460(6) Å, sowie die annähernd orthogonale Ausrichtung zum π -System der Doppelbindung zeigt an, dass keine Konjugation über selbiges besteht. Interessanterweise nehmen die Piperidylgruppen in **41** erneut eine Z-Konformation zueinander ein. Dies spricht dafür, dass die Adduktbildung mit IMe ebenfalls aus der Z-Form (**39**) hervorgeht, und dass daher **39** und **40** im Gleichgewicht existieren. Experimentelle Hinweise, die diese Vermutung bestärken, wurden jedoch nicht gefunden.

Um den Mechanismus der Bildung der Reaktionsprodukte **39** und **40** aufzuklären wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* quantenchemische Rechnungen auf Basis des solvenskorrigierten PCM-M05-2X/def2-SVP-Funktionalis durchgeführt (Abbildung 72).

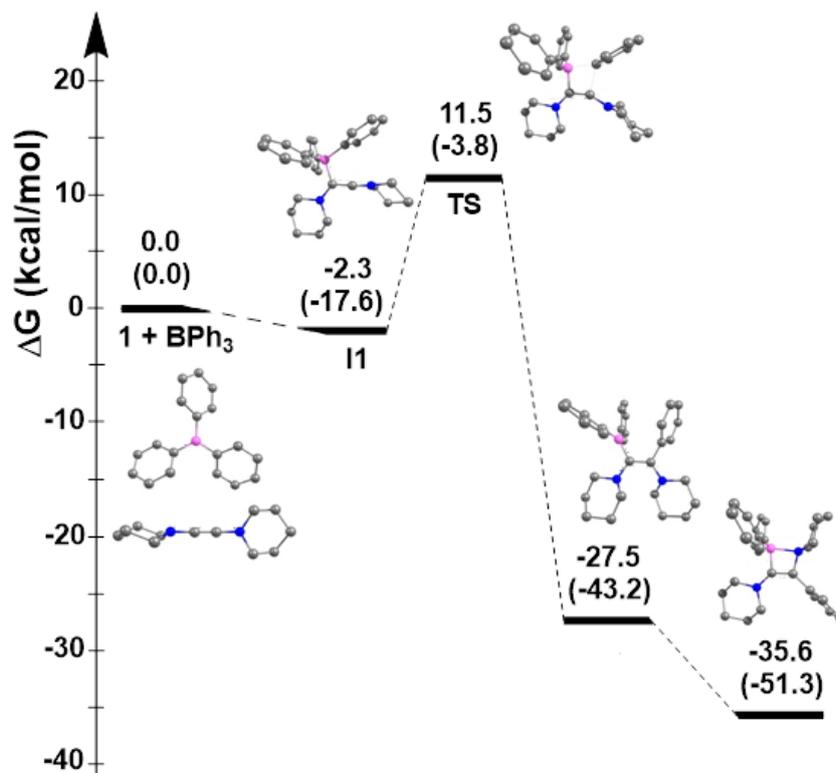


Abbildung 72: Berechnetes Reaktionsprofil der Reaktion zwischen **36** und BPh_3 . Die Gibbs-Energien sind angegeben in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Werte in Klammern entsprechen den nullpunktkorrigierten Energien.

Die Reaktion beginnt erwartungsgemäß mit einer Adduktbildung zwischen Biscarbenoid **36** und BPh_3 , aus der das Intermediat **I1** hervorgeht. Versuche, einen stabilen Übergangszustand zu finden, schlugen fehl und bei Erhöhung des Abstandes zwischen **36** und BPh_3 konnte ein stetiger Anstieg der Energie festgestellt werden. Daher kann von einer barrierefreien Adduktbildung ausgegangen werden. Durch die Adduktbildung weitet sich die B-C_{Ph} Bindung um 0.082 Å gegenüber freiem BPh_3 auf. Es folgt eine intramolekulare Phenylmigration die über den Übergangszustand **TS** verläuft und das Z-Produkt **39** bildet. Die freie Aktivierungsenergie ist mit 13.8 kcal mol^{-1} relativ gering, was im Einklang mit der Beobachtung steht, dass die Reaktion bei Raumtemperatur abläuft. Die Bildung von **39** ist mit -27.5 kcal mol^{-1} deutlich exotherm. Durch nachfolgende *E/Z*-Isomerisierung wird **40** gebildet. Das *E*-Isomer ist durch die Ausbildung des internen Lewis-Paares um 8.1 kcal mol^{-1} stabiler.

Reaktivität des internen Lewis-Paares **40** gegenüber kleinen Molekülen

Da die spektroskopischen und strukturellen Daten von Verbindung **40** nahe legen, dass es sich um ein gespanntes System mit dativer Wechselwirkung zwischen Boran- und Aminofunktion handelt, stellt sich die Frage, ob **40** gegenüber kleinen Molekülen als frustriertes Lewis-Paar (FLP) reagiert. Eine Reaktion würde den Verlust der Ringspannung mit sich ziehen, da die dative Interaktion durch die Bildung eines zwitterionischen Produktes unterbunden wird (Abbildung 73).

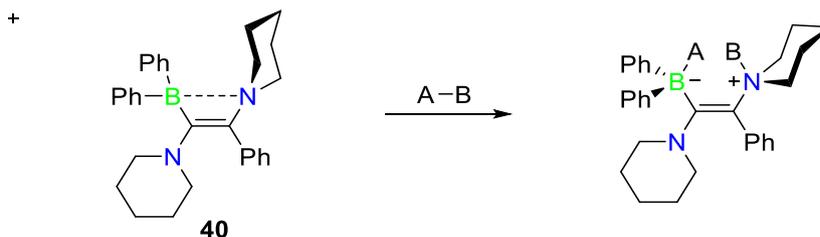


Abbildung 73: Denkbare Reaktivitätsmuster des internen Lewis-Paares **40** gegenüber kleinen Molekülen $A-B$.

Aus diesem Grund wurden Lösungen von Verbindung **40** mit Diwasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid sowie Aminboran H_3NBH_3 versetzt, jedoch konnte auch nach Variation der Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Lösemittel keine Umsetzung beobachtet werden. Dieser Befund überrascht, da vergleichbare Strukturmotive, die von *Erker* und Mitarbeitern durch Hydroborierung von Enaminen erhalten wurden, über umfangreiche FLP-Reaktivitäten verfügen.^[155] Allerdings besitzen die von *Erker* beschriebenen Strukturen stets eine gesättigte C_2 -Einheit. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Aktivierung kleiner Moleküle an diesen Systemen nicht über einen planaren Übergangszustand verläuft, sondern dass sich sowohl Donor als auch Akzeptor aus der Ebene herausdrehen müssen um eine konstruktive Orbitalüberlappung zu ermöglichen. Dieses Verhalten ist für die ungesättigte Verbindung **40** nicht realisierbar, da nur Bewegungen in der Papierebene durchführbar sind.

Die Umsetzung mit *IMe* zeigt dennoch, dass das p_z -Orbital am Borzentrum für Reaktionen als Elektrophil zur Verfügung steht. Daher wurden Versuche unternommen, durch Umsetzung mit dem Hydrierungsreagenz $Li[AlH_4]$ das entsprechende Borhydrid darzustellen. Die Umsetzung von Verbindung **40** mit einem Überschuss $Li[AlH_4]$ resultiert in der quantitativen Bildung einer neuen Spezies mit einer ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -14.4$ ppm. Das Signal spaltet in ein Duplett mit einer Kopplungskonstante von

$^2J_{\text{B,H}} = 76 \text{ Hz}$ auf, was charakteristisch für borgebundenes Hydrid ist. Dies spricht für eine erfolgreiche Umsetzung zur korrespondierenden Boratspezies. Im Zuge der Reaktionsführung konnte eine kräftige Entwicklung eines farblosen Gases beobachtet werden. Bei diesem handelt es sich aller Vermutung nach um Diwasserstoff. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte nur das Signal von nicht umgesetztem $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ detektiert werden. Weitere lösliche Al-Verbindungen wurden nicht beobachtet. Klassische Hydrierungen mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ verlaufen über einfache Abstraktion des Hydrides unter Bildung von AlH_3 und einer Lithiumspezies. Es ist denkbar, dass Verbindung **40** oder die entsprechende Hydridspezies **42** die thermische Zersetzung von AlH_3 zu elementarem Aluminium und Diwasserstoff katalysiert.^[156]

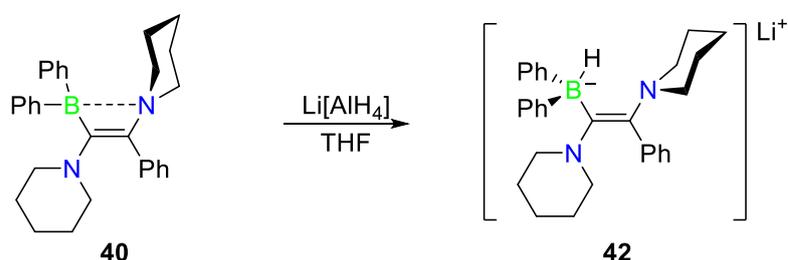


Abbildung 74: Umsetzung von **40** mit Lithiumalanat.

2.2.4 Umsetzung mit Dimesityl(phenylethynyl)boran

Die Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels belegen, dass die biscarbenoiden Eigenschaften von Verbindung **36** für die milde Aktivierung von Bor-Kohlenstoff-Bindungen geeignet sind. Das intermediär gebildete Z-Produkt konnte jedoch aufgrund der geringen Lebensdauer nicht umfassend charakterisiert werden. Es liegt daher nahe, den Isomerisierungsprozess durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Boranes kinetisch zu unterbinden. Umsetzungen von Biscarbenoid **36** mit Trimesityl-, Trixilyl- sowie Dioxilyl(phenyl)boran resultierten in keiner beobachtbaren Reaktion. Der extreme sterische Anspruch dieser Substituenten verhindert eine erfolgreiche Adduktbildung, so dass die nachfolgende Arylmigration keine Triebkraft hat. Eine erfolgreiche Reaktion konnte durch Einsatz von Dimesityl(phenylethynyl)boran realisiert werden. Die raumgreifenden Mesitylsubstituenten stellen in Kombination mit der eindimensionalen, stäbchenförmigen Alkynylgruppe einen guten Kompromiss zwischen sterischem Schutz und Zugänglichkeit dar.

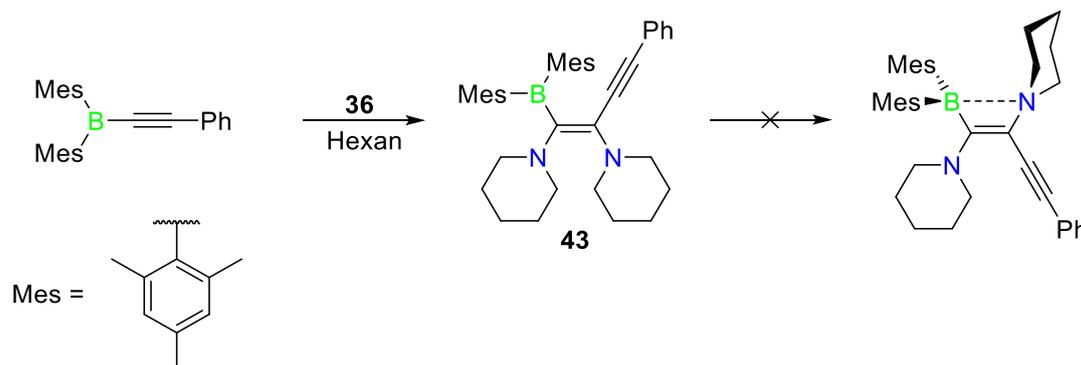


Abbildung 75: Darstellung eines stabilen *syn*-Additionsproduktes von **36** durch kinetische Blockade.

Direkt nach Zusammengabe der beiden in Hexan gelösten Edukte, wird ein Farbumschlag von farblos zu leuchtend violett beobachtet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der erhaltenen Reaktionslösung zeigt kompletten Umsatz zugunsten eines neuen Produktes mit einer breiten Resonanz bei $\delta = 78$ ppm an. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten die Signale der Alkynyleinheit bei 89.37 und 96.51 ppm detektiert werden. Keines der beiden Signale zeigt Anzeichen von quadrupolarer Linienverbreiterung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Alkynylfragment nicht mehr am Bor gebunden ist. Die Verbindung erwies sich als thermisch äußerst stabil. Auch nach 16 h Reaktionsdauer und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C konnte keine Isomerisierung beobachtet werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung kann das Additionsprodukt **43** als hellroter Feststoff in 48% Ausbeute isoliert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte durch das Anfertigen einer Elementaranalyse zweifelsfrei bestätigt werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Ether-Pentan-Lösung bei -30 °C erhalten werden.

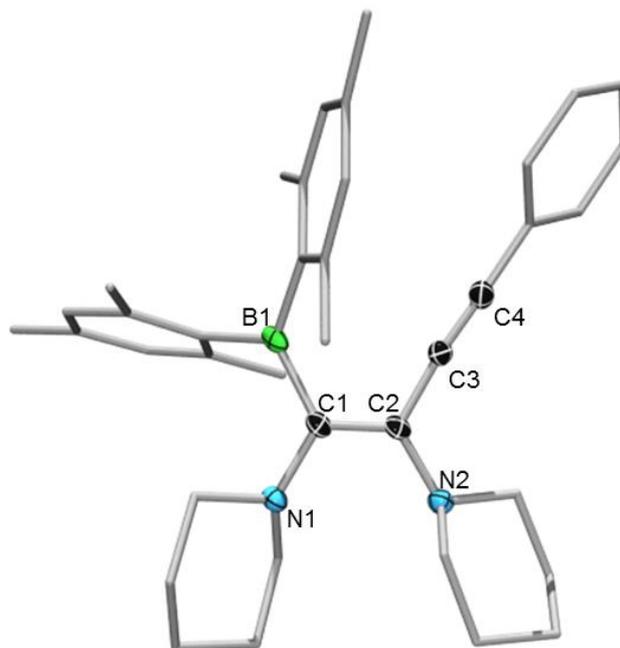


Abbildung 76: Molekülstruktur von **43** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.567(4), C1–C2 1.375(3), C2–C3 1.438(4), C3–C4 1.198(4), C1–N1 1.424(3), C2–N2 1.424(3); B1–C1–C2 120.1(2), C1–C2–C3 119.6(2), C2–C3–C4 174.1(3).

Die Molekülstruktur spiegelt die spektroskopischen Daten in Lösung wider. Verbindung **43** kann als durch 1,2-Alkinylborierung dargestelltes konjugiertes Enin betrachtet werden. Boran- und Alkinylfragment stehen wie erwartet in *Z*-Stellung zueinander. Die durch die 1,2-Addition neu gebildete Doppelbindung C1=C2 ist mit einer Bindungslänge von 1.375 Å gegenüber den Verbindungen **40** und **41** leicht aufgeweitet, was den Donor-Akzeptor-Charakter dieses Moleküls bestätigt. Da im Gegensatz zu Verbindung **40** kein intramolekulares Addukt gebildet wird, nehmen C1 und C2 für sp²-hybridisierte Atome annähernd ideale Winkel an. Die Bindungslänge der Alkinylgruppe liegt mit 1.198(4) Å im erwarteten Bereich. Der Winkel C2–C3–C4 ist mit 174.1(3)° nah an der ideal linearen Anordnung. Eine nennenswerte Konjugation zwischen Phenylsubstituent und dem gebildeten Enin-System liegt nicht vor, was durch einen Winkel von 55.4° zueinander belegt wird. Die Piperidylgruppen scheinen jedoch einen gewissen Grad an Konjugation mit dem π-System zu besitzen. Die Bindungslängen C1–N1 sowie C2–N2 besitzen partiellen Doppelbindungscharakter und die N2 beinhaltende Piperidylgruppe ist gegenüber dem π-System mit 36.97° deutlich weniger stark verdreht.

Durch das in Verbindung **43** stabile Donor-Akzeptor-System kann das System als Farbstoff angesehen werden. Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung ähnelt stark dem Intermediat **39** der BPh₃-Aktivierung. Man findet ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 502$ nm, welches dem Farbübergang entspricht. Dieses ist gegenüber dem Maximum der Verbindung **39** um 10 nm rotverschoben. Der zweite Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 331$ nm ist annähernd identisch (Abbildung 77).

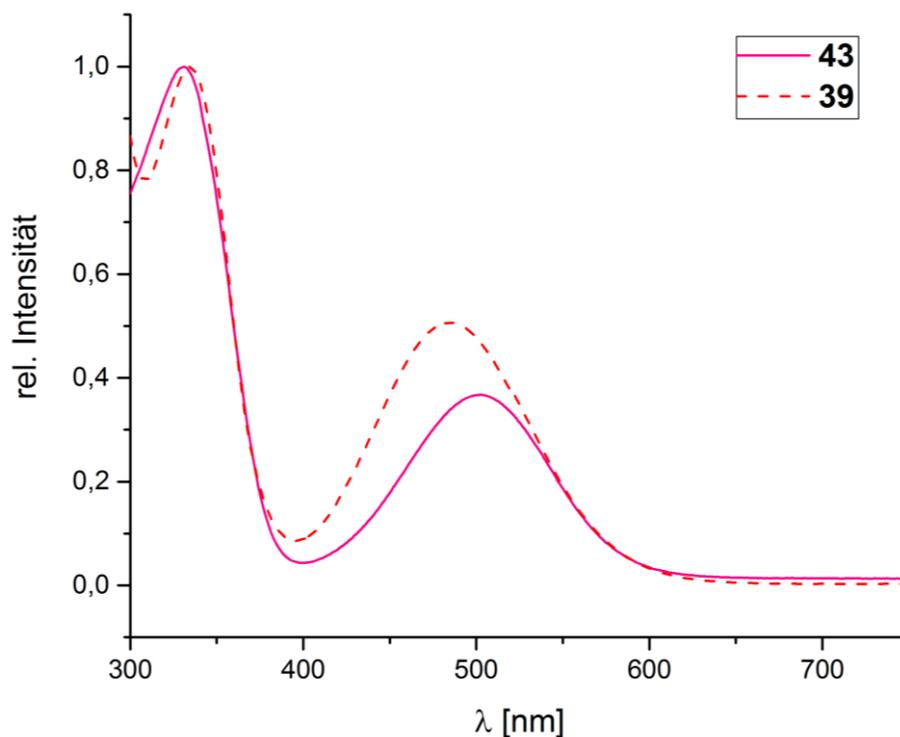


Abbildung 77: Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren von **43** (magenta) sowie **39** (rot), gemessen in Toluol.

Wie bereits erwähnt ist Verbindung **43** durch die das Borzentrum flankierenden Methylgruppen kinetisch stabilisiert. Auch unter drastischen Bedingungen konnte keine Isomerisierung zum *E*-Isomer erzwungen werden. Die Verbindung ist darüber hinaus inert gegenüber Luft und Wasser – eine für Verbindungen mit trigonal planarer Boryleinheit äußerst seltene und wünschenswerte Eigenschaft. Wasserhaltige Lösungen von Verbindung **43** unter Luftatmosphäre zeigten auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen von Hydrolyse- oder sonstigen Zersetzungsprodukten. Des Weiteren ist der vorgestellte Reaktionstypus in der Literatur äußerst selten. *Suginome* und Mitarbeiter stellten 2006 eine Nickel-katalysierte Alkinylborylierung vor,^[157] eine unkatalysierte Variante ist bis dato jedoch präzedenzlos.

2.2.5 Reaktivität gegenüber Borolen

Nachdem erfolgreich das Verhalten von Biscarbenoid **36** gegenüber einfachen Boranen untersucht wurde, lag es nahe komplexere Verbindungen als Substrate zu verwenden. Die Reaktivität von **36** gegenüber dem antiaromatischen Mesitylborol (**8**) wurde bereits in vorhergehenden Studien von *Dr. Johannes Wahler* untersucht.^[24] Es konnte gezeigt werden, dass **36** in diesem Fall entgegen der Erwartung aus der Alkinform unter [4+2] Cycloaddition reagiert und nicht aus der Carbenform. Es gelang, das Hauptprodukt (**V**) der unselektiven Umsetzung durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abbildung 78). Der erhaltene Bicyclus kann als Intermediat der Borepinbildung angesehen werden. Theoretisch kann durch Öffnung der C3–C6-Bindung der Siebenring erhalten werden, jedoch wurde diese Umlagerung nicht beobachtet.

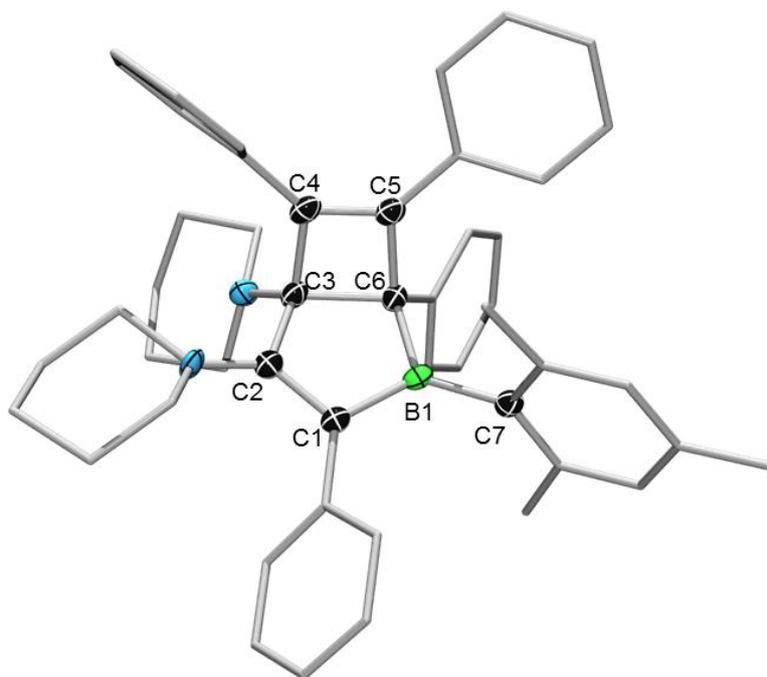


Abbildung 78: Reaktionsprodukt **V** der Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Mesitylborols mit **36**.

Es ist wahrscheinlich, dass durch den sterischen Anspruch der Mesitylgruppe Folgereaktionen kinetisch gehemmt sind. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die sterisch weniger gehinderten Borole Pentaphenylborol (**1**) und 1-Thienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol (**5**) verwendet. Versetzt man eine Toluollösung des entsprechenden Borols mit einem Äquivalent des Biscarbenoids **36**, kann in beiden Fällen innerhalb weniger Minuten ein Farbwechsel hin zu dunkelrot beobachtet werden. Das Eduktsignal

der Verbindung **36** verschwindet vollständig im ^1H -NMR-Spektrum, jedoch kann noch freies Borol im gleichen Verhältnis mit einer neuen, selektiv gebildeten Spezies, die zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist, beobachtet werden. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes **36** konnte für **1** vollständiger Umsatz erreicht werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird eine scharfe Resonanz bei $\delta = 2$ ppm erhalten. Für **44** konnte auch nach Erhöhung der Reaktionsdauer und Temperatur nur ein unvollständiger Umsatz erreicht werden. Das ^{11}B -NMR-Signal zeigt eine ebenfalls scharfe Resonanz bei $\delta = -1$ ppm zusätzlich zum Eduktsignal. Eine Auswertung der ^1H -NMR-Spektren lieferte in beiden Fällen aufgrund stark überlagernder Signale keine diskussionsfähigen Ergebnisse. Geeignete Einkristalle zum Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse konnten in beiden Fällen durch Eindampfen einer gesättigten Toluollösung bei -30 °C über einen Zeitraum von mehreren Wochen in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

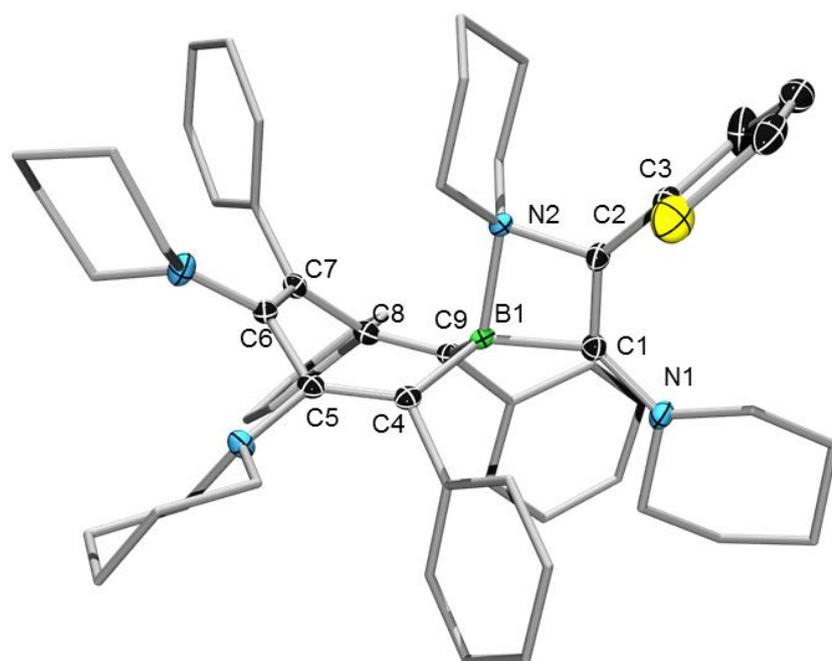


Abbildung 79: Molekülstruktur von **44** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-C1 1.634(3), B1-N2 1.715(4), B1-C4 1.625(3), B1-C9 1.615(3), C1-C2 1.359(4), C1-N1 1.359(4), C2-N2 1.492(3), C2-C3 1.467(4), C4-C5 1.365(3), C5-C6 1.487(3), C6-C7 1.368(3), C7-C8 1.484(3), C8-C9 1.358(3); B1-C1-C2 92.9(2), C1-C2-N2 100.0(2).

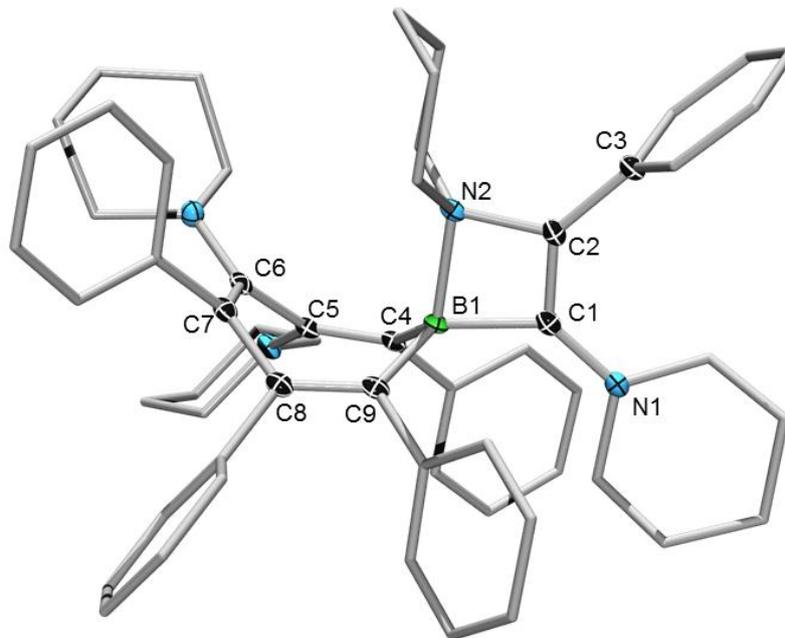


Abbildung 80: Molekülstruktur von **45** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Phenyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.628(2), B1–N2 1.730(2), B1–C4 1.628(2), B1–C9 1.626(3), C1–C2 1,349(2), C1–N1 1.364(1), C2–N2 1.496(1), C2–C3 1.490(2), C4–C5 1.356(2), C5–C6 1.495(2), C6–C7 1.367(2), C7–C8 1.489(2), C8–C9 1.361(2); B1–C1–C2 94.1(1), C1–C2–N2 99.9(1).

Die erhaltenen Strukturen bestätigen das beobachtete Reaktionsverhalten. In beiden Fällen konnte ein siebengliedriges Borepinsystem erhalten werden, in dem ein Äquivalent von Verbindung **36** in 2,3-Position zum Bor insertiert wurde. Das zweite Äquivalent ist exocyclisch in die Bor-Arylbindung insertiert – ein Verhalten das aus der Umsetzung mit Arylboranen wohlbekannt ist. Wie schon bei Verbindung **40** erkennt man die Ausbildung eines internen Lewis-Paares, welches aus *E/Z*-Isomerisierung der C=C-Doppelbindung resultiert. Durch die Adduktbildung wird das Borzentrum quarternisiert, so dass die Konjugation im aromatischen Borepinsystem unterbrochen wird. Als Folge daraus nehmen beide Verbindungen eine deutliche Wannenkonformation mit isolierten Einfach- und Doppelbindungen ein. Die beiden Systeme unterscheiden sich in ihren Bindungslängen nur sehr unwesentlich, so dass keine besonderen Einflüsse der *exo*-Borylsubstituenten auf die Geometrie des erhaltenen Produktes sichtbar sind. Beide Arylsubstituenten nehmen im entsprechenden Produkt eine zur C1–C2-Doppelbindung

annähernd orthogonale Anordnung ein, weshalb mesomere Effekte zu vernachlässigen sind.

Unter Berücksichtigung des Reaktionsproduktes aus der Reaktion mit **8** konnte ein Mechanismus postuliert werden, der die Bildung aller beobachteten Produkte umfasst. Für den initialen Schritt wird eine klassische Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Borol und Biscarbenoid **36** vorgeschlagen, die zum verbrückten Dimer **VI** führt (Abbildung 81).

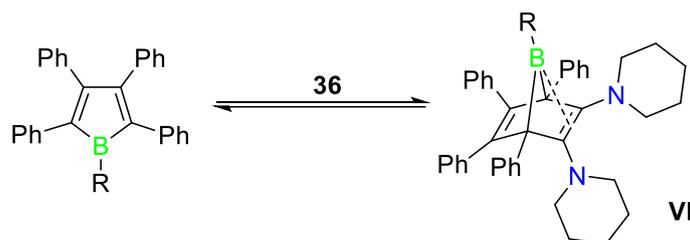


Abbildung 81: Bildung des Diels-Alder-Intermediates durch [4+2]-Cycloaddition.

Eine von *Eisch* und *Piers* vorgeschlagene Fluktuation der Borylbrücke zwischen beiden Doppelbindungen wird im vorliegenden System aufgrund der unsymmetrischen Bindungssituation nicht vermutet. Da die Amin-substituierte Doppelbindung wesentlich elektronenreicher ist als die Phenyl-substituierte, wird diese eine stärkere Koordination zum freien p_z -Orbital des Boratoms ausbilden. Durch nachfolgende 1,2-sigmatrope Umlagerung kann ein bicyclisches System generiert werden, das durch die donierenden Eigenschaften eines Piperidylsubstituenten mesomeriestabilisiert ist. Aus diesem Bicyclus kann durch Migration eines Bor-gebundenen sp^2 -Kohlenstoffes das von *Dr. Johannes Wahler* beobachtete Intermediat **V** generiert werden. Ringöffnung des gespannten Systems liefert das Borepinderivat mit dem beobachteten Substitutionsmuster. Da die 1,2-Carboborierung eine sehr schnelle Reaktion darstellt, kann das freie Borepin NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die beobachtete rote Reaktionslösung kann als Indiz für die Bildung eines Borepin-substituierten Donor-Akzeptor-Systems herangezogen werden. Letztendlich entsteht durch *E/Z*-Isomerisierung die kristallographisch charakterisierte Spezies (Abbildung 82).

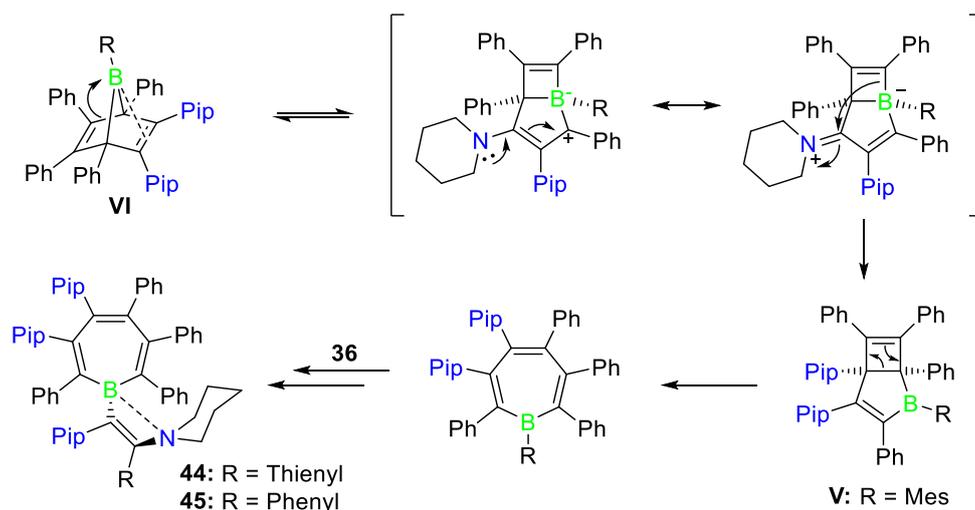


Abbildung 82: Postulierte Reaktionssequenz für die Bildung des bicyclischen Intermediates **V** und nachfolgende 1,2-Carborierung zum internen Lewis-Paar.

In Kooperation mit *Dr. Mehmet Ali Celik* wurden quantenchemische Berechnungen der Reaktion von Borol **1** mit Biscarbenoid **36** auf Basis des solvenskorrigierten PCM-M05-2X/def2-SVP-Funktionalis angefertigt (Abbildung 83). Diese konnten die Bildung des 1-Bora-norbornadiens bestätigen. In diesem findet man die postulierte Koordination der Borylbrücke hin zum Diaminoalkenfragment. Das andere Koordinationsisomer liegt um $1.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher in seiner Energie. Für Borol **1** als Substrat konnte kein Übergangszustand ermittelt werden, der zur Bildung eines bicyclischen Intermediates geeignet ist. Stattdessen findet man eine direkte Insertion des Borylfragmentes in eine C–C Einfachbindung unter Bildung des Borepinsystems. Dieses besitzt ebenfalls das aus den Kristallstrukturen beobachtete Substitutionsmuster der Piperidylgruppen in 3,4-Position des Siebenrings. Es folgt die bereits bekannte 1,2-Carborierung durch ein zweites Äquivalent **36**, wodurch das *Z*-Isomer durch Adduktbildung und Phenylmigration gebildet wird. Im letzten Schritt wird durch *E/Z*-Isomerie das Produkt geformt. Das Reaktionsprofil der Carborierung ähnelt stark dem der Aktivierung von BPh_3 .

Für die Reaktion mit Mesitylborol konnte kein analoger Reaktionspfad gefunden werden. Es ist zu vermuten, dass durch den sterischen Anspruch der Mesitylgruppe eine direkte Bildung des Borepinsystems energetisch so ungünstig ist, dass der zuvor postulierte zwitterionische Mechanismus Anwendung findet. Eine endgültige Aussage kann jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden.

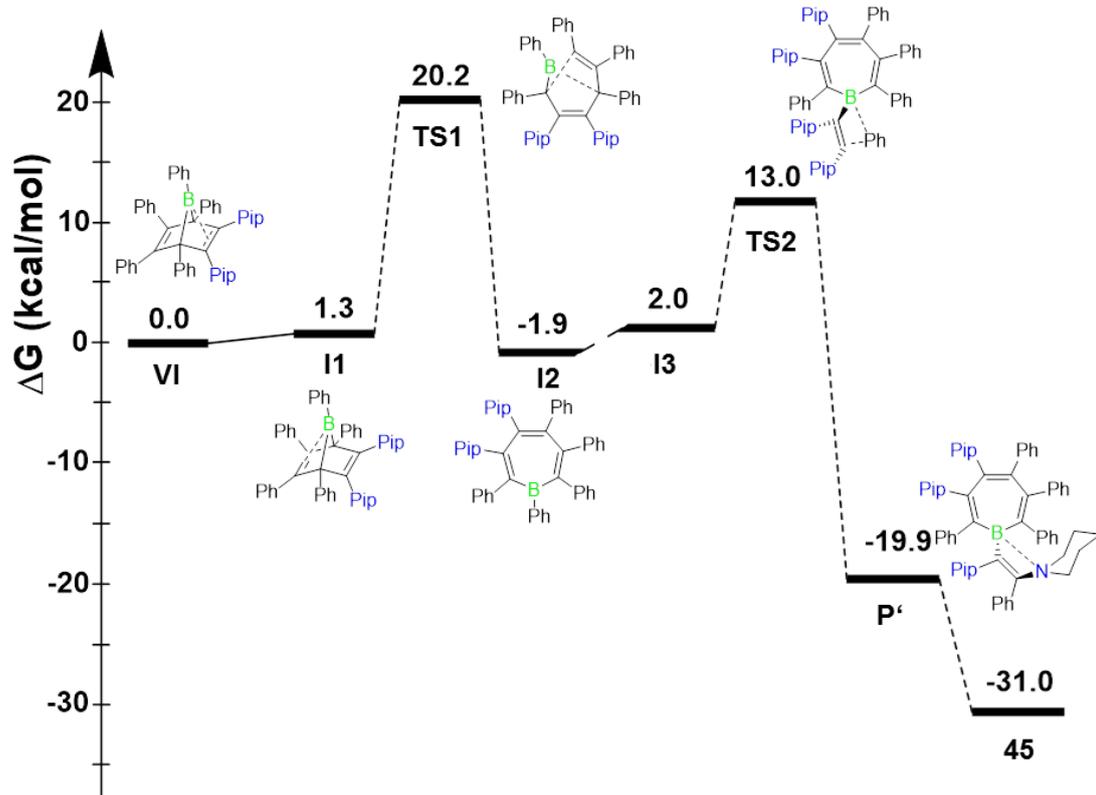


Abbildung 83: Berechnetes Reaktionsprofil der Reaktion zwischen **36** und Pentaphenylborol. Die Gibbs-Energien sind angegeben in kcal mol⁻¹.

2.3 Reaktivität gegenüber Iminoboranen

2.3.1 Darstellung freier Azaborete

Iminoborane des Typs $R-B\equiv N-R'$ sind eine von wenigen Verbindungsklassen in denen das Borzentrum eine lineare Koordinationsgeometrie einnimmt. Diese wird stabilisiert durch den donierenden Einfluss des benachbarten Stickstoffatoms, so dass das Borzentrum elektronisch abgesättigt ist.^[158-160] Aufgrund der deutlichen Elektronegativitätsdifferenz handelt es sich um polare Verbindungen mit einem nicht zu vernachlässigenden Grad an Lewis-Acidität am Borzentrum. Es ist daher denkbar, eine zur in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Carboborierung analoge Reaktivität durch Umsetzung mit **36** zu erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Iminoborane mit unterschiedlichem Substitutionsmuster verwendet; das symmetrisch substituierte Bis(*tert*-butyl)iminoboran ($tBu-B\equiv N-tBu$) **46**, das unsymmetrische Mesityl(*tert*-butyl)iminoboran ($Mes-B\equiv N-tBu$) **47**, sowie in Kooperation mit *M.Sc. Alexander Herrmann* das sterisch und elektronisch deutlich stabilisiertere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl(terphenyl)iminoboran ($TMP-B\equiv N-Terph$) **48**.^[161]

Versetzt man eine Hexanlösung des entsprechenden Iminoborans mit einem Äquivalent des Biscarbenoids **36**, kann für die beiden sterisch weniger gehinderten Verbindungen innerhalb weniger Minuten eine intensive Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann für **47** neben der Resonanz von nicht umgesetztem Startmaterial bei $\delta = 5$ ppm ein neues, zu höheren Frequenzen verschobenes Signal bei $\delta = 52$ ppm detektiert werden. Durch Erwärmen auf 60 °C für 2 h kann die Reaktion quantitativ durchgeführt werden. Im Fall von Iminoboran **48** beobachtet man einen vollständigen Umsatz des Startmaterials innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zugunsten einer Spezies, welche eine Resonanz bei $\delta = 50$ ppm zeigt. Das Reaktionsverhalten beider Verbindungen lässt auf die Bildung einer dreifach koordinierten Borpezies schließen. Für das Iminoboran **49** kann erst nach 24 h Reaktionsdauer bei 60 °C ein quantitativer Umsatz beobachtet werden. Das ^{11}B -NMR-Signal dieser neuen Verbindung erscheint im Vergleich zu den beiden anderen Vertretern zu deutlich niedrigeren Frequenzen bei $\delta = 29$ ppm verschoben. Die 1H -NMR-Spektren aller Verbindungen lassen chemisch inäquivalente Piperidylgruppen erkennen, wie es im Fall einer 1,2-Addition zu erwarten ist. Eine der Aminogruppen zeigt dabei ein Aufspaltungsmuster,

das charakteristisch für äquatoriale und axiale α -Protonen ist, was auf gehinderte Rotation um die C–N-Bindung hindeutet. Durch Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnte für die Produkte der Reaktionen mit **46** und **47** verbreiterte Signale für jeweils einen der ehemaligen Alkinkohlenstoffe detektiert werden, was auf Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment eines Boratoms schließen lässt. Die spektroskopischen Daten sprechen für die erfolgreiche Bildung eines 1,2-Additionsproduktes zwischen den Iminoboranen **46** und **47** mit **36**. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich als 1,2-Azaborete klassifizieren (Abbildung 84). Diese sind isoelektronisch zum antiaromatischen Cyclobutadien und konnten zum Zeitpunkt dieser Studien nur durch Koordination an Übergangsmetallfragmente stabilisiert werden.^[162]

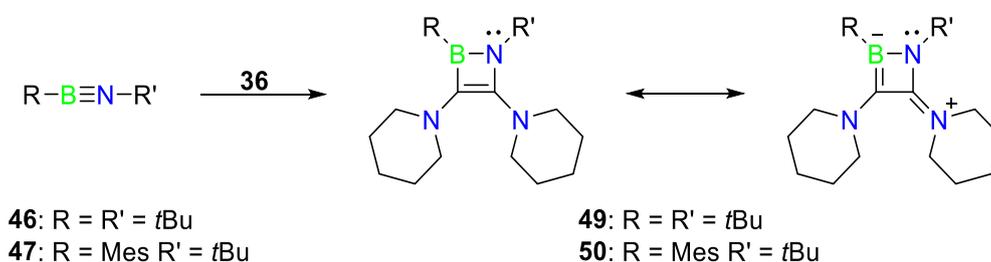


Abbildung 84: Reaktion von **36** gegenüber den Iminoboranen **46** und **47** unter Bildung von 1,2-Azaboret-Verbindungen.

Die postulierten Lewis-Formeln aus Abbildung 84 stimmen mit den erhaltenen spektroskopischen Daten gut überein. Die chemischen Verschiebungen der Borzentren lassen auf eine trigonal planare Koordinationsumgebung schließen. Zwar besitzt der benachbarte Stickstoff ein freies Elektronenpaar, das zur Ausbildung einer π -Bindung befähigt ist, jedoch würde dies in einem antiaromatischen System resultieren. Der Elektronenmangel wird daher durch Donation durch den in 3-Position zum Boratom stehenden Piperidylsubstituenten abgesenkt, was die eingeschränkte Rotation im ^1H -NMR-Spektrum erklärt. Sämtliche Versuche, Einkristalle für eine Festkörperstrukturanalyse zu züchten resultierten in beiden Fällen im Verlust der charakteristischen Signale und selektiven Bildung einer neuen Spezies mit einer chemischen Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz bei 75 ppm, sowie freiem Iminoboran. Durch langsames Eindiffundieren einer verdünnten Lösung etherischer HCl in eine Hexanlösung von Azaboret **49** konnten geringe Mengen kristallinen Materials (**51**) isoliert werden. Die Analyse der Festkörperstruktur weist auf die Existenz eines freien Azaboret in Lösung hin (Abbildung 85).

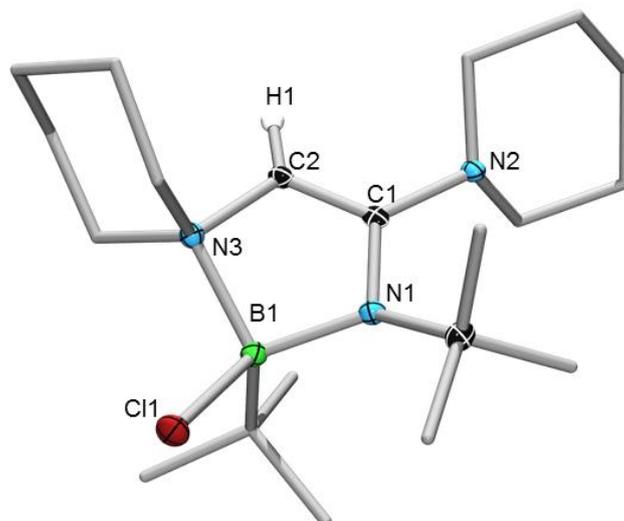


Abbildung 85: Molekülstruktur des Reaktionsproduktes **51** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Alkyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Der Wasserstoffsubstituent wurde frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Cl1 1.892(2), B1–N1 1.565(2), B1–N3 1.683(2), N1–C1 1.393(2), C1–N2 1.418(2), C1–C2 1.338(2), C2–N3 1.467(2); N1–C1–C2 115.0(1), C1–C2–N3 111.0(1)

Die Verbindung entspricht dem HCl-Additionsprodukt von Azaboret **49**. Das Chlorid findet sich am Lewis-aciden Borzentrum wieder. Der Wasserstoff wurde durch Berechnung der Bindungswinkel dem C2-Kohlenstoff zugeordnet. In Folge dieser Protonierung scheint das Azaboretsystem aufgebrochen zu werden, zugunsten eines fünfgliedrigen Systems mit bedeutend geringerer Ringspannung. Die im Vergleich zu B1–N1 deutlich aufgeweitete B1–N3 Bindung ist als dative Bindung zu interpretieren

Um die vorgeschlagene Struktur des freien Azaboret zu bestätigen, wurden in Kooperation mit *Dr. Mehmet Ali Celik* quantenchemische Rechnungen am bis(*tert*-butyl) substituierten System und der theoretischen H-substituierten Stammverbindung angefertigt. Die optimierte Struktur von Azaboret **49** (Abbildung 86) bestätigt die postulierte Struktur der Verbindung. Der endocyclische Stickstoff ist deutlich pyramidalisiert und daher nicht zur Donation seines Elektronenpaares in das Ringsystem befähigt. Daraus resultiert ein unbesetztes p_z -Orbital am Borzentrum, im Einklang mit den spektroskopischen Befunden. Eine Piperidylgruppe ist koplanar zum Ringsystem ausgerichtet, während die andere deutlich verdrillt erscheint.

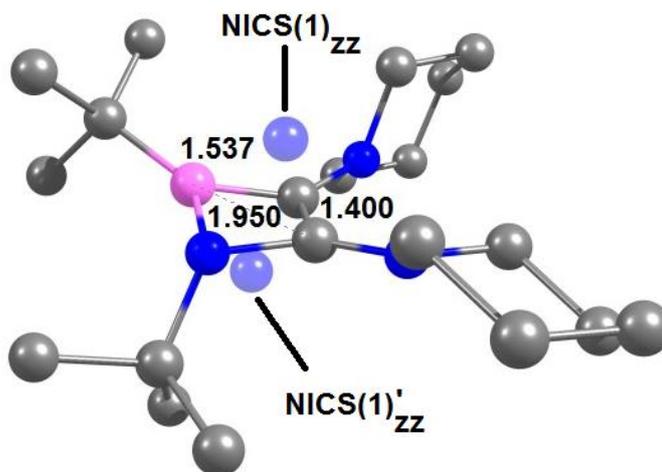


Abbildung 86: Optimierte Struktur des beobachteten 1,2-Azaboret **49** aus der Reaktion von **36** und **46**. Die transparenten Atome oberhalb und Unterhalb der Ringebene wurden zur Berechnung der NICS(1)-Werte künstlich generiert.

Als Konsequenz der Exklusion des Elektronenpaares aus dem π -System besitzt dieses nur noch zwei Elektronen. Der berechnete C \cdots B Abstand, der diagonal durch den Ring verläuft ist mit 1.950 Å relativ gering. Es ist denkbar, dass eine zur Delokalisation der Ringelektronen benötigte Überlappung der p-Orbitale in Azaboret **49** immer noch gegeben ist. Eine solche Delokalisation trotz Vorhandenseins eines die Konjugation unterbrechenden Bausteins wird in der Literatur als Homoaromatizität beschrieben.^[163-166] Homoaromatische Systeme verfügen über dieselben spektroskopischen Charakteristika wie normale aromatische Spezies, so dass z.B. durch Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums auf Ringstromeffekte geschlossen werden kann. Da dieses Vorgehen für Azaboret **49** nicht durchführbar ist, wurden NICS(1) Werte ober- und unterhalb der Ringebene berechnet. Diese sind mit $\text{NICS}(1)_{zz} = -15.100$ und $\text{NICS}(1)'_{zz} = -16.110$ eindeutig im aromatischen Bereich angesiedelt.

Am Beispiel der Stammverbindung konnte gezeigt werden, dass die optimierte Struktur mit pyramidalisiertem Stickstoff gegenüber der hypothetischen, in die Planarität gezwungenen Struktur um $4.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt ist (Abbildung 87).

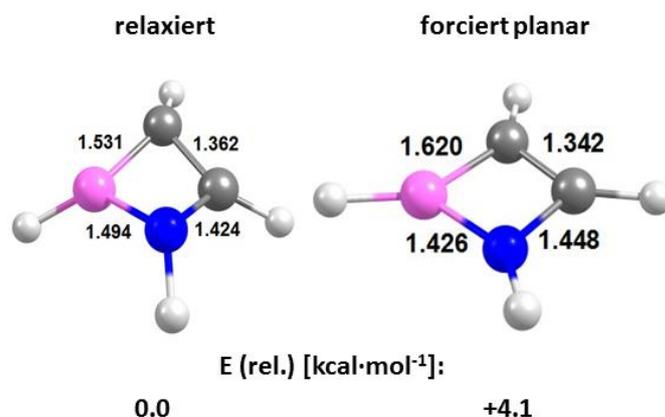


Abbildung 87: Gegenüberstellung der optimierten Struktur der Azaboret-Stammverbindung und ihrer planaren Konformation.

Von dem in Kooperation mit *M. Sc. Alexander Herrmann* erhaltenen Reaktionsprodukt konnten anhand der NMR-spektroskopischen Parameter bereits abgeleitet werden, dass ein abweichender Reaktionsverlauf stattfindet. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

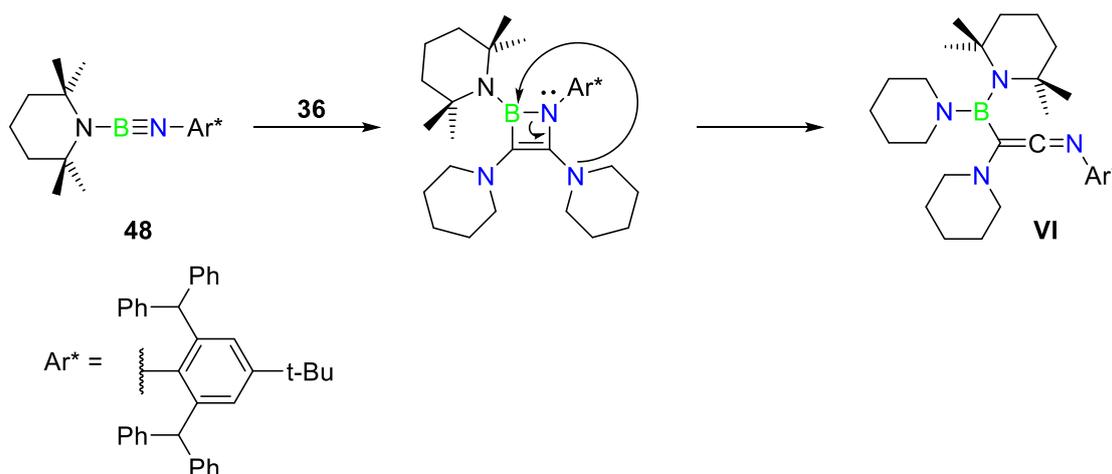


Abbildung 88: Postulierter Reaktionsmechanismus des Ketenimins aus einer intermediär gebildeten Azaboretspezies.

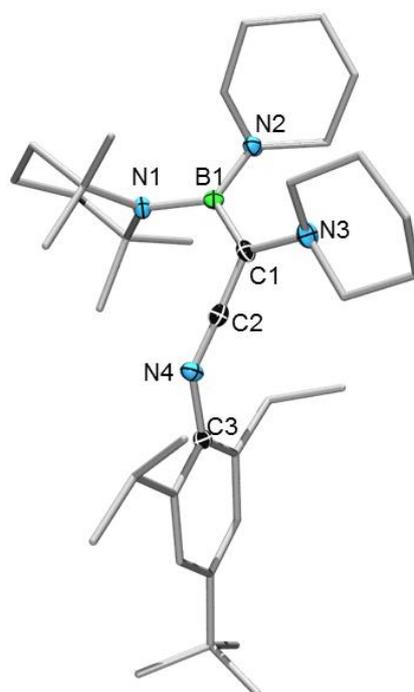


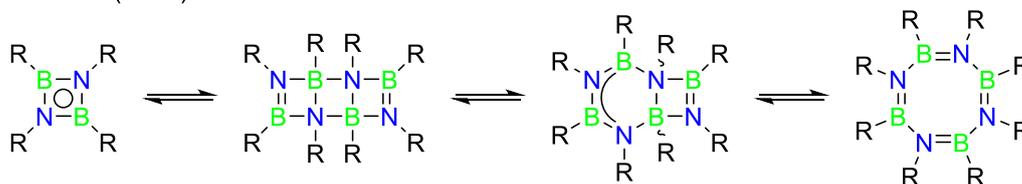
Abbildung 89: Molekülstruktur des Produktes **VI** der Umsetzung von **48** mit **36** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Alkyl-, Phenyl- und Piperidylgruppen sowie die Phenylgruppen des Terphenylsubstituenten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–N1 1.474(2), B1–N2, 1.413(2), B1–C1 1.567(3), C1–C2 1.342(2), C2–N4 1.218(2), C1–N3 1.416(2), N4–C1 1.416(2); C1–C2–N4 173.9(2), C2–N4–C3 136.8(1).^[161]

Die Verbindung kann als Ketenimin klassifiziert werden. Die B≡N Dreifachbindung wurde unter Insertion des Bis(piperidyl)acetylen vollständig gespalten. Eine der Aminogruppen ist im Produkt nicht mehr an den ehemaligen Alkinkohlenstoff gebunden sondern ist an das terminale Borylfragment migriert. Als Folge dieser Umlagerung entsteht das Strukturmotiv eines Heterocumulens, bzw. Ketenimins in dem der zentrale Kohlenstoff keinen Substituenten mehr trägt. Die Bildung dieses Produktes ist ein deutliches Indiz für die vorherige Bildung eines Azaboret-Strukturmotives. Wie aus Abbildung 89 hervorgeht, kann ausgehend von der cyclischen Verbindung durch eine 1,3-Migration der Aminogruppe das beobachtete Produkt erhalten werden.

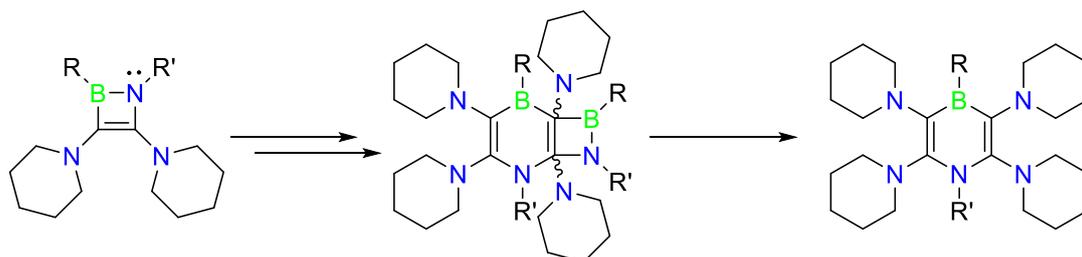
2.3.2 Darstellung von 1,4-Azaborinen

Die erhaltenen Ergebnisse liefern eindeutige Hinweise für die Existenz einer stabilen Azaboretspezies bei Raumtemperatur in Lösung für die Iminoborane **46** und **47**. Im Festkörper wird jedoch eine andere Verbindung erhalten. Es ist denkbar, dass die Azaborete bei hoher Konzentration einer Kondensationsreaktion unterliegen, wie sie ähnlich von *Paetzold* und Mitarbeitern schon für Diazadiboretidine beschrieben werden konnte.^[167] Dies würde die Beobachtung erklären, dass in konzentrierter Lösung die Bildung von freiem Iminoboran zu beobachten ist (Abbildung 90).

Paetzold (1994):



Kondensation von Azaboreten:



49: R = R' = tBu
50: R = Mes, R' = tBu

52: R = R' = tBu
53: R = Mes, R' = tBu

Abbildung 90: **Oben:** Interkonversion vier- und achtgliedriger BN-funktionalisierter Ringsysteme.^[167] **Unten:** Kondensation von Azaboreten unter Abspaltung eines Äquivalentes Iminoboran und Bildung des korrespondierenden 1,4-Azaborins.

Das Reaktionsprodukt einer solchen Kondensation stellt ein 1,4-Azaborin dar, in dem die B≡N Dreifachbindung komplett gespalten wurde. Die Verbindungsklasse konnte bisher nur durch Rhodium-vermittelte Kupplung zwischen Iminoboranen und Alkinen oder andere, mehrstufige Syntheserouten dargestellt werden.^[162, 168-169] Eine Direktsynthese dieser wertvollen Verbindungsklasse ohne Einsatz eines Metallkatalysators ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen erstrebenswert.

Wird das Iminoboran **46** mit zwei Äquivalenten **36** bei 60 °C in Hexan zur Reaktion gebracht, kann nach 12 h Reaktionsdauer kompletter Umsatz des Startmaterials ver-

zeichnet werden. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung weist ein Signal bei $\delta = 75$ ppm auf – wie auch schon für die Kristallisationsversuche von **49** verzeichnet wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine deutliche Verschiebung der α -Aminoprotonen im Vergleich zum Startmaterial detektiert werden. Das Verhältnis der Integrale dieser CH_2 -Gruppen zu den *tert*-Butylgruppen des ehemaligen Iminoborans entspricht 16:18, was auf die Bildung eines 2:1-Produktes zwischen den Verbindungen **36** und **46** schließen lässt. Ebenfalls konnte die Zusammensetzung durch das Anfertigen einer Elementaranalyse bestätigt werden. Geeignete Kristalle der Verbindung **52** zum Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden.

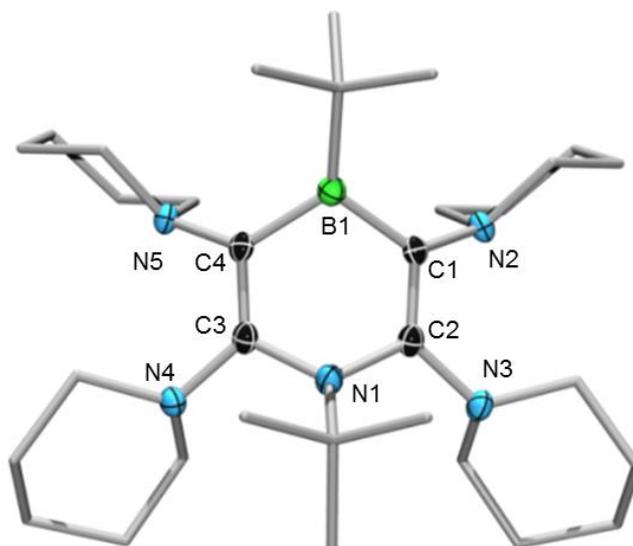


Abbildung 91: Molekülstruktur von **52** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Alkyl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.562(2), C1–C2 1.358(2), C2–N1 1.411(2), N1–C3 1.411(2), C3–C4 1.361(2), C4–B1 1.570(2), C1–N2 1.458(2), C2–N3 1.416(2), C3–N4 1.416(2), C4–N5 1.456(2).

Die erhaltene Struktur bestätigt die erfolgreiche Bildung eines 1,4-Azaborinins durch doppelte 1,2-Addition von Biscarbenoid **36** an Iminoboran **46**. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P21/c$ mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die Bindungslängen des zentralen Sechsrings unterscheiden sich deutlich von denen bekannter 1,4-Azaborinine. Während übliche Vertreter dieser heteroaromatischen Verbindungsklasse nur geringe Bindungslängenalternanz aufweisen, findet man für **52** deutlich verkürzte

C1–C2 und C3–C4 Bindungslängen, die im Bereich klassischer Doppelbindungen liegen. Das Borzentrum ist gegenüber der Ebene, die die beiden parallelen Doppelbindungen aufspannen, um 0.512 Å aus der planaren Konformation ausgelenkt. Dies entspricht einem Winkel von 34.2° zur π -Ebene. Auch der endocyclische Stickstoff N1 ist deutlich pyramidalisiert und nicht Teil des π -Systems. Der Abstand zur Doppelbindungsebene beträgt 0.329 Å und der entsprechende Winkel 26.5°. Es ist zu vermuten, dass aufgrund repulsiver Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butyl- und flankierenden Piperidylgruppen keine Planarisierung des Systems möglich ist, woraus die hier vorliegende nicht-konjugierte Struktur resultiert. Dieses strukturelle Merkmal erklärt die deutlich zu höheren Frequenzen verschobene ^{11}B -NMR-Resonanz im Vergleich zu typischen 1,4-Azaborininen, welche Signale im Bereich von 30 bis 40 ppm aufweisen.^[162, 168] Die Bindungslängen der C2–N3 sowie C3–N4 Bindungen sind gegenüber C1–N2 und C4–N5 um ca. 0.04 Å verkürzt, was auf partielle Donation der Elektronenpaare in das π -System hinweist. Dies ist auf den Einfluss der in 3-Position zum Boratom stehenden Aminogruppe zurückzuführen.

Wird Biscarbenoid **36** mit Iminoboran **47** unter identischen Bedingungen zur Reaktion gebracht, kann nur das bereits beschriebene Azaboret **50** und ein Äquivalent freies Biscarbenoid **36** detektiert werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und Arbeiten mit einem Überschuß von Verbindung **36** führte zu keinem Erfolg. Erst durch langsames Eindampfen einer gesättigten Hexanlösung von **47** mit **36** konnten Kristalle des entsprechenden 1,4-Azaborinins **53** erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

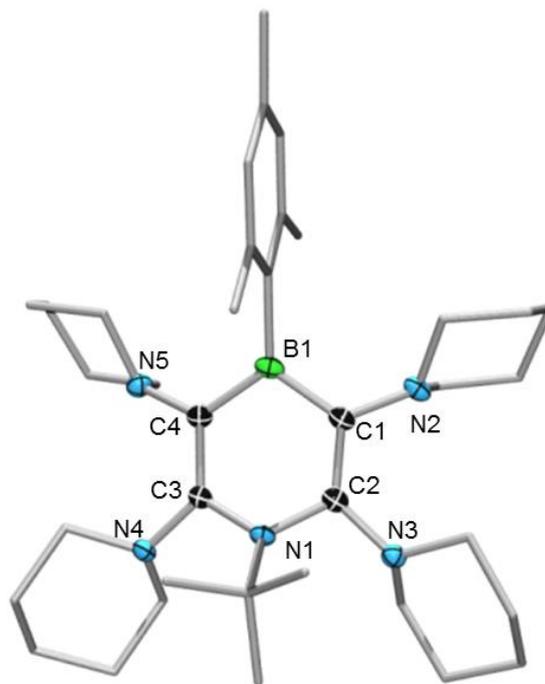


Abbildung 92: Molekülstruktur von **53** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Alkyl-, Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–C1 1.537(5), C1–C2 1.377(4), C2–N1 1.414(3), N1–C3 1.399(3), C3–C4 1.380(4), C4–B1 1.549(4), C1–N2 1.449(4), C2–N3 1.403(4), C3–N4 1.417(3), C4–N5 1.446(4).

Die Festkörperstruktur des Azaborinins **53** besitzt ähnliche strukturelle Charakteristika wie die der Verbindung **52**. Die C1–C2 und C3–C4 Bindungslängen sind gegenüber klassischen Doppelbindungen nur leicht aufgeweitet und B1 sowie N1 erscheinen aus der π -Ebene ausgelenkt. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der zweidimensionalen Mesitylgruppe, ist diese Eigenschaft in Verbindung **53** mit 0.267 Å weniger stark ausgeprägt als in Verbindung **52**. Erneut findet man deutlich verkürzte Abstände der Bindungen C2–N3, C4–N4, C1–C1 und B1–C4, wodurch erneut der Donor-Akzeptor Charakter der Amino- und Boryleinheit bestätigt wird. Aufgrund des höheren Grades an Planarität des Borzentrums tritt diese Eigenschaft in Verbindung **53** stärker zutage.

2.3.3 Theoretische Betrachtungen des Reaktionsmechanismus

In Kooperation mit *Dr. Mehmet Ali Celik* wurden quantenchemische Berechnungen auf Basis des solvenskorrigierten PCM-M05-2X/def2-SVP-Funktionalis angefertigt um den Mechanismus der Bildung von Azaboret bzw. Azaborinin zu untersuchen. Für das Iminoboran wurde Verbindung **46** gewählt, da mit diesem sowohl Azaboret als auch Azaborinin experimentell zugänglich sind. Das Reaktionsprofil der Umsetzung im Lösemittel Hexan ist in Abbildung 93 gegeben.

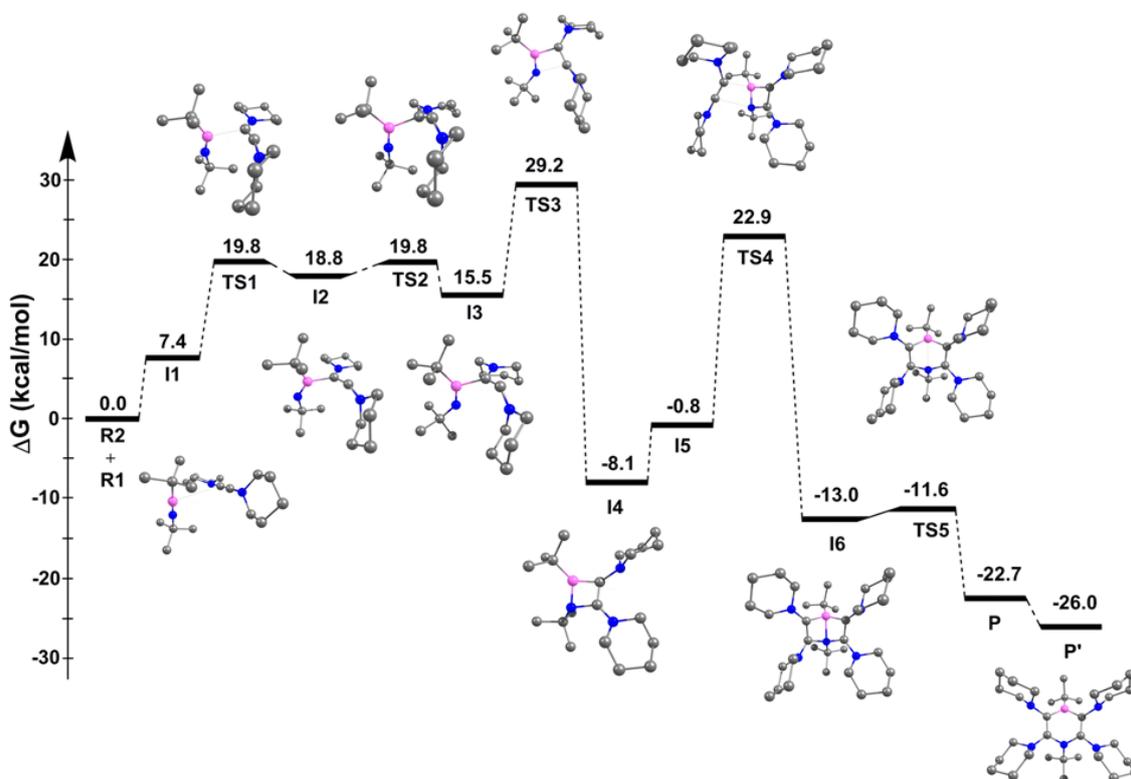


Abbildung 93: Reaktionsprofil der Azaborininbildung mit ausgewählten Abbildungen von Intermediaten und Übergangszuständen. Das Intermediat **I4** entspricht dem spektroskopisch beobachteten Azaboret **49**.

Die Reaktionssequenz beginnt ausgehend von Biscarbenoid **36** und Iminoboran **46** mit der Bildung des schwach gebundenen Intermediates **I1**. Ein Angriff des carbenoiden Kohlenstoffes an das Borzentrum liefert die Adduktverbindung **I2** über den Übergangszustand **TS1**. Inversion der Iminogruppe führt zur Bildung des Intermediates **I3**. Die berechnete freie Energie für diesen Schritt ist mit $1.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ äußerst niedrig, was auf ein Gleichgewicht zwischen **I1** und **I3** schließen lässt. Es folgt ein Angriff des freien Elektronenpaares des ehemaligen Iminoboran-Stickstoffs an das vakante p_z -Orbital des

zweiten carbenoiden Kohlenstoffs, wodurch das Azaboret **49** gebildet wird. Mit einer freien Reaktionsenthalpie von $\Delta G = -8.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist die Bildung von Verbindung **49** ein thermodynamisch günstiger Vorgang. Ein Problem des berechneten Mechanismus ist, dass die Barriere der Reaktion von **I3** zu **I4** größer ist, als die der Rückreaktion zu **I2**. Es ist möglich, dass hier Faktoren eine Rolle spielen, die durch Berechnungen an isolierten Molekülen nicht reproduziert werden können, wie z. B. Wechselwirkungen mit anderen Teilchen, wodurch in kondensierter Phase die Barriere von **TS3** abgesenkt wird.

Durch Angriff eines zweiten Äquivalentes des Biscarbenoids **36** an das Borzentrum des Azaborets wird eine erneute 1,2-Addition induziert, durch die das Intermediat **I6** erhalten wird. Dieses stellt ein BN-Analogon des Dewar-Benzols dar – ein bicyclisches Strukturisomer von Benzol.^[170] Durch heterolytische Bindungsspaltung kann ein B–N-Bindungsbruch vollzogen werden, ohne in Konflikt mit den Woodward-Hoffmann-Regeln zu geraten.^[171] Es folgt die Bildung des monocyclischen 1,4-Azaborinins, das im letzten Schritt durch Reorientierung der Piperidyl- und *tert*-Butylgruppen die energetisch günstigste Konformation einnimmt.

2.4 Reaktivität gegenüber Diboran(4)-Verbindungen

Die in den vorherigen Kapiteln verwendeten Substrate zeichneten sich alle durch eine inhärente Elektronegativitätsdifferenz aus, die 1,2-Additionen mit Biscarbenoid **36** deutliche Triebkraft verleiht. Für homodinukleare Elementverbindungen E–E stellt sich daher die Frage, ob eine Bindungsaktivierung durch vicinale Biscarbenoide möglich ist. Im Falle von Diboran(4)-Verbindungen ist bekannt, dass die Umsetzung mit Lewis-Basen zur Bildung von sp^3 - sp^2 -hybridisierten Monoaddukten führt. Diese können als milde Borylierungsreagenzien für die Diborierung von Alkenen und Aromaten verwendet werden, wie unter anderem von *Fernandez*, *Kleeberg* und *Marder* gezeigt werden konnte.^[172-177] Grund für die gesteigerte Reaktivität dieser gemischtvalenten Diborane(4) ist, dass die Adduktbildung die Nucleophilie des benachbarten Borzentrums steigert. Am Beispiel von Bis(pinakolato)diboran(4) demonstrierte *Fernandez*, dass durch Bildung des Mono(methoxy)adduktes eine Änderung der Molekülgeometrie induziert wird, in Zuge derer das sp^2 -hybridisierte Borzentrum eine erhöhte Ladungsdichte erhält (Abbildung 94).^[174]

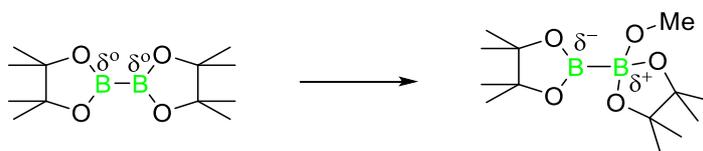


Abbildung 94: Bis(pinakolato)diboran(4) und das korrespondierende Mono(methoxy)addukt mit qualitativen Partialladungen.

Unter diesen Gesichtspunkten ist denkbar, dass auch eine Umsetzung mit Verbindung **36** Aussicht auf Erfolg hat, da das vicinale Biscarbenoid die Eigenschaften des Quarternisierungsreagenzes und Substrats in sich vereint. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Bis(pinakolato)- (B_2Pin_2), Bis(ethylenglycolato)- (B_2Eg_2), sowie Bis(catecholato)-diboran(4) (B_2Cat_2) verwendet. Im Rahmen einer Masterarbeit von *M. Sc. Dominic Prieschl* wurden Umsetzungen mit symmetrischen und unsymmetrischen Diaryl(dihalogen)diboran(4)-Verbindungen durchgeführt, auf deren Ergebnisse im Folgenden ebenfalls verwiesen wird.

Wird Biscarbenoid **36** mit einem Äquivalent B_2Pin_2 in Toluol versetzt, kann auch nach mehreren Tagen Reflux keine Reaktion beobachtet werden. Durch photolytische Behandlung des Gemisches konnten außer unselektiven Zersetzungsprodukten des Diamin-

noacetylen keine neuen Spezies identifiziert werden. Mit dem deutlich Lewis-acideren B_2Eg_2 können nach 3 d bei 80 °C Spuren eines neuen Produktes im ^{11}B -NMR-Spektrum mit einer Resonanz bei $\delta = 23$ ppm detektiert werden. Die Reaktion verläuft jedoch äußerst langsam, so dass bei Erhöhung der Reaktionsdauer unspezifische Zersetzungsprodukte dominieren. Auch photolytische Behandlung der Reaktionslösung resultierte in keiner Verbesserung der Aktivität bzw. Selektivität. Wird B_2Cat_2 – das Lewis-acideste Diboran(4) der Reihe – eingesetzt, kann bereits bei Zusammengeben der Edukte in Toluol eine Gelbfärbung der vormals farblosen Lösung beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann, neben nicht umgesetztem Startmaterial, ein deutliches, scharfes Signal bei $\delta = 25$ ppm sowie eine breite Resonanz bei $\delta = 31$ ppm detektiert werden. Bereits nach 4 h bei 60 °C kann ein vollständiger Umsatz verzeichnet werden. Im 1H -NMR-Spektrum können im aromatischen Bereich zwei Signalsätze für unterschiedliche Catecholgruppen gefunden werden, die im Verhältnis von 1:1 vorliegen. Durch Evaporieren des Lösemittels und anschließende Sublimation konnte eine geringe Menge kristallinen Materials isoliert werden, das dem Produkt bei $\delta = 25$ ppm entsprach. Die NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Verbindungen entsprechen den literaturbekannten Signalen für Piperidylcatecholboran **54**. Die Identität der Verbindung wurde durch das Anfertigen einer Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bestätigt (Abbildung 95).

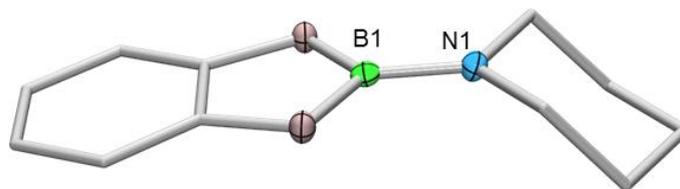


Abbildung 95: Molekülstruktur von **54** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1–N1 1.382(2).

Die Existenz von Aminoboran **54** belegt, dass B_2Cat_2 erfolgreich gespalten wurde, jedoch stellt die Verbindung offensichtlich nicht die erwartete diborierte Verbindung dar. Sollte ein zur B–C Aktivierung analoger Mechanismus Anwendung finden, ist denkbar, dass durch Addition der Bor–Bor-Bindung und nachfolgende *E/Z*-Isomerisierung ein System entsteht, das in der Lage ist, das Aminoboran **54** zu eliminieren. Als zweites

Produkt der Eliminierung entsteht ein unsymmetrisches Amino(boryl)acetylen. Das beobachtete ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 31$ ppm liegt im Bereich der für diese Verbindungsklasse zu erwartenden Resonanzen (Abbildung 96).

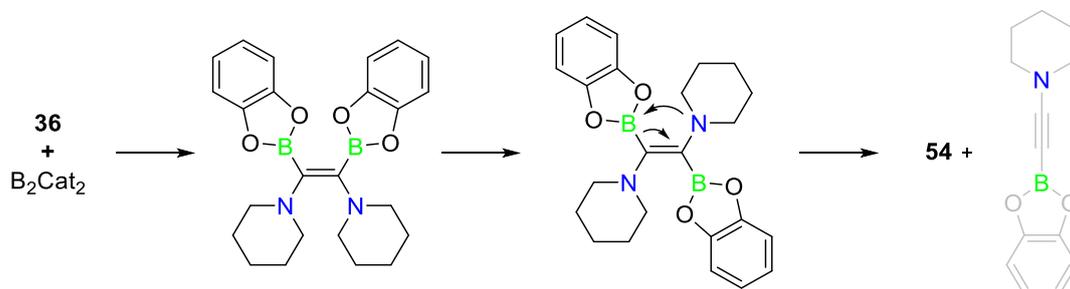


Abbildung 96: Reaktionssequenz der Bildung von **54** durch Additions-Isomerisierungs-Eliminierungsmechanismus.

Variiert man die Reaktionsstöchiometrie erfolgt ein gänzlich anderes Verhalten. Wird Biscarbenoid **36** mit 0.5 Äquivalenten B_2Cat_2 zur Reaktion gebracht, beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein dominantes Produktsignal bei $\delta = 12$ ppm und eine Vielzahl von Nebenprodukten mit Resonanzen zwischen 15 und 35 ppm. Durch fraktionierende Kristallisation einer gesättigten Benzollösung konnten Kristalle des Hauptproduktes **55** der Umsetzung erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 97). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmca* mit zwei Molekülen Benzol pro Einheitszelle. Es liegt ein Inversionszentrum vor, dass auf der C2-C2'-Bindung lokalisiert ist. Im Folgenden wird daher nur ein Teil des Moleküls diskutiert.

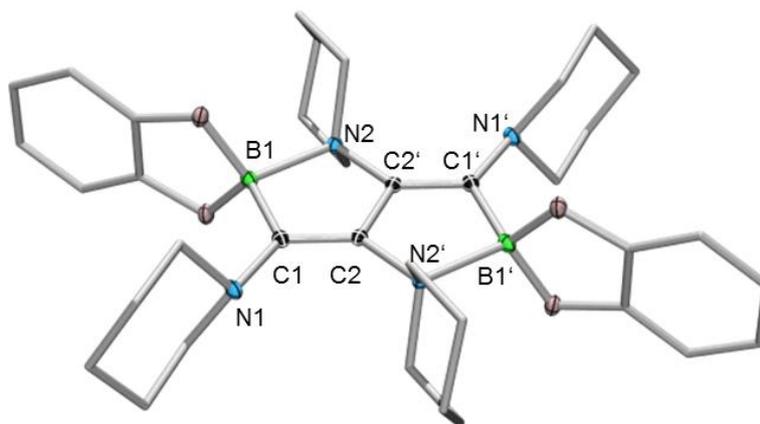


Abbildung 97: Molekülstruktur von **55** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.609(3), B1–N2 1.735(2), C1–C2 1.334(2), C2–C2' 1.448(2); C1–C2–C2' 115.5(2), C1–B1–N2 100.1(1).

Verbindung **55** stellt ein Spaltungsprodukt von B_2Cat_2 dar. Zwei Äquivalente **36** können in der Festkörperstruktur als kovalent gebundenes Butadiengerüst gefunden werden. Die C2–C2' Bindungslänge ist gegenüber einer klassischen Einfachbindung signifikant verkürzt, was auf einen Grad an Delokalisation über das konjugierte π -System hin deutet. Zwei Catecholboranylgruppen finden sich terminal am C_4 -Gerüst wieder und bilden jeweils ein Addukt mit dem Stickstoff einer Piperidylgruppe aus. Die dative Bindung ist mit 1.735(2) Å äußerst lang. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Lewis-Acidität der Catecholboranylgruppe ist das Borzentrum nur eingeschränkt dazu in der Lage, weitere Elektronendichte aufzunehmen.

Das Verhalten der Verbindung bei Raumtemperatur in Lösung weist darauf hin, dass unter diesen Bedingungen kein Addukt ausgebildet wird. Man findet im 1H -NMR-Spektrum nur einen Signalsatz für die vier Piperidylgruppen in Verbindung **55** sowie ebenfalls nur einen Signalsatz für die Protonen der Catecholgruppe. Durch VT-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Verhalten von Verbindung **55** bei unterschiedlichen Temperaturen aufgezeichnet (Abbildung 98).

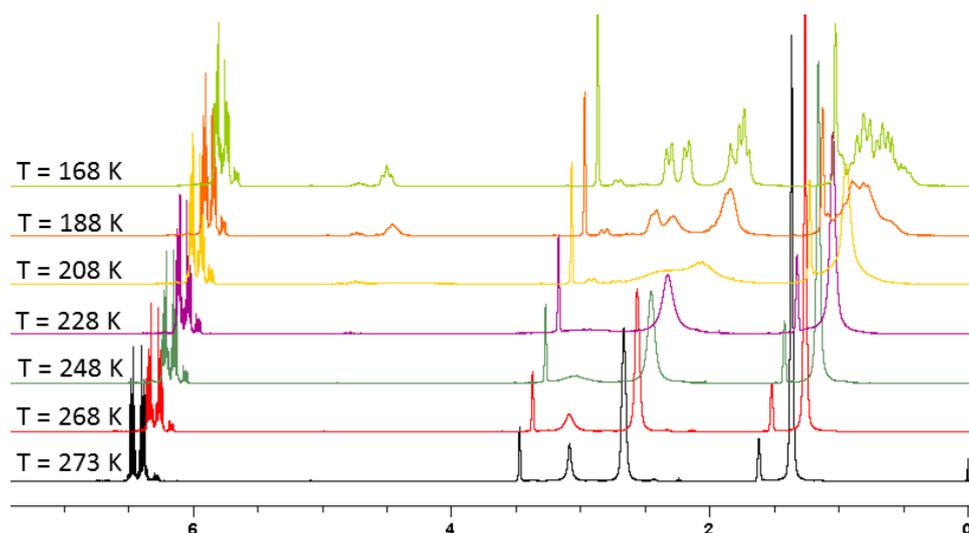


Abbildung 98: VT-NMR-Spektren von **55** gemessen in THF.

Man findet eine deutliche Koaleszenz für die α -Aminoprotonen der Piperidylgruppen bei 208 K. Bei weiterer Verringerung der Temperatur kann die Ausbildung charakteristischer Dupletts beobachtet werden, was für die Kopplung zwischen äquatorialen und axialen Protonen im Addukt **55** zu erwarten ist. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J_{H,H} = 12$ und 9.7 Hz. Auch für die restlichen Alkylgruppen findet man analoges Verhalten.

Die Äquivalenz aller vier Piperidylgruppen bei Raumtemperatur in Lösung kann bisher noch nicht zweifelsfrei begründet werden. Mögliche Umlagerungsprozesse und radikalische Intermediate die durch Spaltung der C2–C2'-Bindung gebildet werden können, sind zwar in der Theorie denkbar, werden jedoch ausgeschlossen, da keine radikalische Signalverbreiterung, sowie paramagnetische Verschiebung der gemessenen Resonanzen festgestellt werden konnte. Ob, und in welchem Ausmaß sigmatrope Umlagerungen stattfinden muss in nachfolgenden Studien untersucht werden.

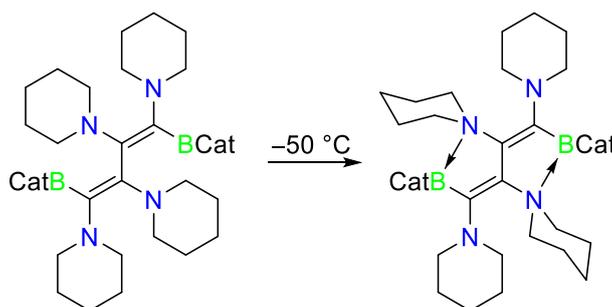


Abbildung 99: Postulierte Dynamik von **55** in Lösung unter verschiedenen Temperaturen.

Im Rahmen einer Studie von *M. Sc. Dominic Prieschl* wurde Biscarbenoid **36** mit wesentlich Lewis-acideren Diboranen(4) vom Typ ArClB–BArCl (Ar = Mesityl, Duryl) umgesetzt. Es zeigt sich, dass bei Verwendung dieser Substrate eine deutlich selektivere Umsetzung zu den erwarteten 1,2-diborierten Verbindungen **VII** und **VIII** erfolgt. Diese besitzen eine große strukturelle Ähnlichkeit mit dem aus der Reaktion mit BPh₃ erhaltenen Produkt.^[178] Der zugrunde liegende Mechanismus verläuft ebenfalls analog der B–C Bindungsaktivierung wie durch quantenchemische Berechnungen von *Dr. Mehmet Ali Celik* bestätigt werden konnte.

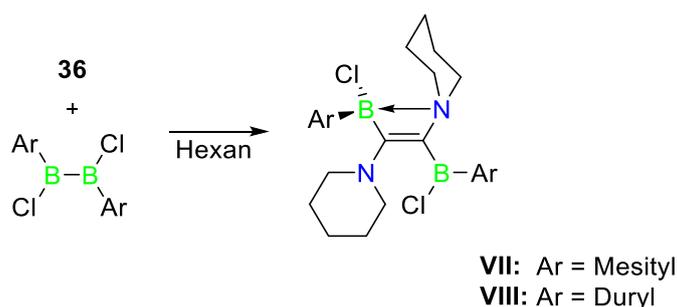


Abbildung 100: Umsetzung von **36** mit symmetrischen Diaryl(dihalogen)diboranen(4).

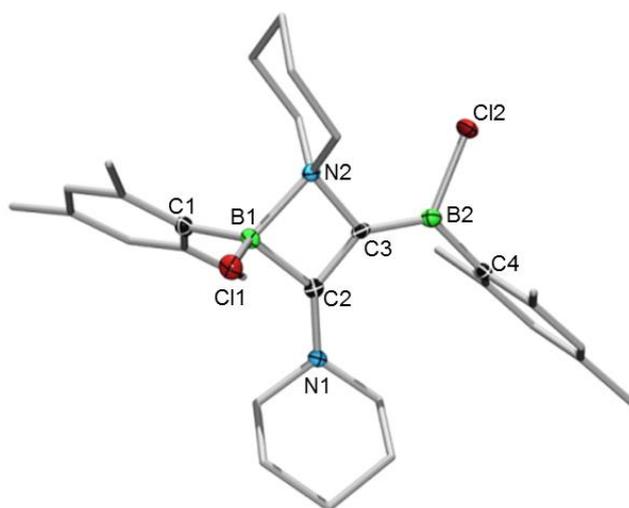


Abbildung 101: Molekülstruktur von **VII** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.612(3), B1–C2 1.609(3), B1–N2 1.700(3), C2–N1 1.319(3), C2–C3 1.411(3), C3–N2 1.529(3), C3–B2 1.483(3); B1–C2–C3 95.2(2), C2–C3–N2 95.2(2), C3–N2–B1 87.4(1), N2–B1–C2 82.0(1).^[178]

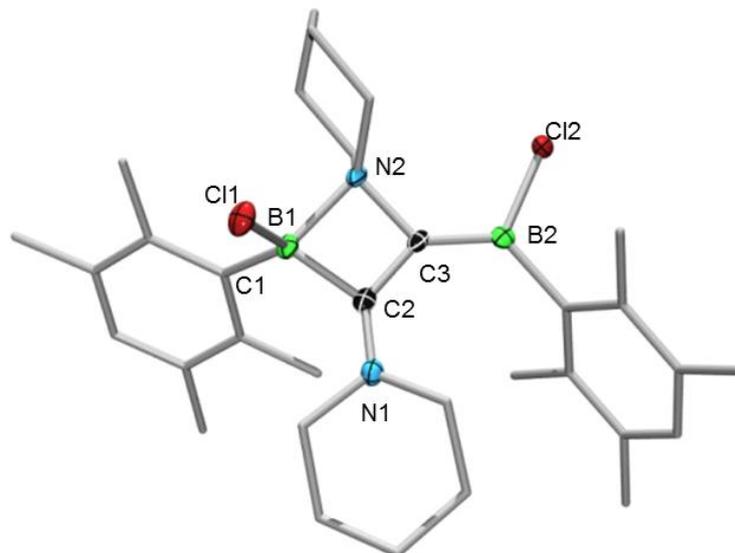


Abbildung 102: Molekülstruktur von **VIII** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Aryl- und Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.631(2), B1–C2 1.609(2), B1–N2 1.703(2), C2–N1 1.320(2), C2–C3 1.402(2), C3–N2 1.528(2), C3–B2 1.492(2); B1–C2–C3 95.3(1), C2–C3–N2 95.5(1) C3–N2–B1 87.11(9), N2–B1–C2 81.84(9).^[178]

2.5 Lewissäuren-induzierte Cyclisierung von Bis(piperidyl)acetylen

Cycloadditionsreaktionen stellen ein mächtiges Werkzeug im Repertoire des synthetischen organischen und metallorganischen Chemikers dar. Mit dieser Reaktionsklasse lassen sich komplexe Verbindungen ausgehend von simplen ungesättigten Systemen aufbauen. Die Kontrolle über Stereo-, Regio- und Chemoselektivität ist im Allgemeinen exzellent, da die kritischen Parameter wohl bekannt sind. Die Woodward-Hoffmann-Regeln beschreiben das Reaktionsverhalten solcher pericyclischer Reaktionen auf Basis von Orbitalinteraktionen und den ihnen zugrunde liegenden Symmetrien.^[171] Für die [2+2] Cycloaddition von zwei Alkinen erwartet man eine disrotatorische Bindungsknüpfung, die nur durch photochemische Induktion realisierbar ist. Das Ergebnis einer solchen [2+2] Cycloaddition ist Cyclobutadien – der mit vier π -Elektronen kleinstmögliche Antiaromat. Durch diese ungünstige elektronische Konfiguration, gekoppelt mit der hohen Ringspannung in viergliedrigen Ringsystemen, sind Systeme mit Cyclobutadien-Strukturmotiv nur in Ausnahmefällen zugänglich. Möglichkeiten der Bildung um-

fassen die Koordination an Übergangsmetalle, kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten sowie die thermodynamische Stabilisierung durch Heteroatome.^[167, 179-189] Da das Reaktionsverhalten von Biscarbenoid **36** zeigt, dass es befähigt ist, durch die verschiedenen Bindungsmodi der Aminogruppe elektronisch ungünstige Zustände zu stabilisieren, wurden Versuche unternommen, auf Basis von Cycloadditionsreaktionen ein tetrakis(amino)-substituiertes Butadiensystem zu generieren.

Bestrahlung einer Benzollösung von Biscarbenoid **36** mit einer Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) mit einem Emissionsbereich von 210-600 nm resultierte in keiner ersichtlichen Veränderung der Reaktionslösung, sowohl optisch als auch spektroskopisch. Eine Variation des Lösemittels hin zum polareren THF, um im Laufe der Photolyse eventuell auftretende ladungsgetrennte Zustände zu stabilisieren, brachte ebenfalls kein verwertbares Ergebnis. Sollte eine Cycloaddition unter diesen Bedingungen stattfinden, so ist das Reaktionsprodukt thermodynamisch nicht stabil und zerfällt in einer Cycloreversion wieder in die Edukte. Die aus den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass Biscarbenoid **36** im Allgemeinen nicht pericyclisch, sondern schrittweise reagiert, so dass Reaktionsintermediate wie z.B. Addukte im Reaktionsverlauf auftreten. Durch Umsetzung mit einer schwach Lewis-sauren Spezies sollte es daher möglich sein, ein Äquivalent **36** zu polarisieren, so dass ein zweites Äquivalent neutrales Biscarbenoid unter 1,2-Cycloaddition reagieren kann. Neben der moderaten Lewis-Acidität ist die Befähigung zur Höherkoordination eine Anforderung an das Substrat, da im ersten Schritt ein Carben-Addukt gebildet wird. Die Zinn(IV)-Verbindung Dimethyldichlorstannan erwies sich als geeignetes Reagenz für die metall-vermittelte Cyclisierung.

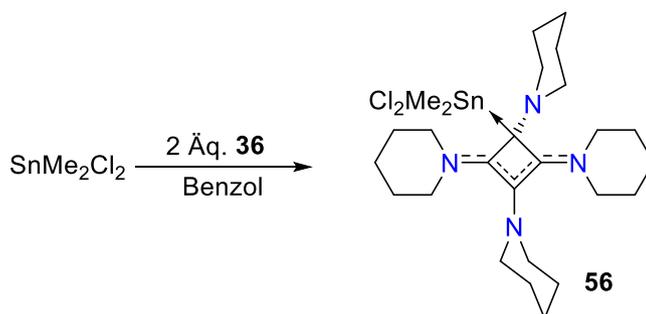


Abbildung 103: Cyclisierung von **36** durch Koordination an ein Lewis-acides Metallzentrum.

Direkt nach Zusammengeben der Reaktanden kann eine blass-gelbe Farbe der Reaktionslösung detektiert werden. Diese verschwindet im Lauf von 15 min Reaktionszeit wieder. Durch Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums konnte auf kompletten Umsatz der

Startmaterialien geschlossen werden. Die Piperidylgruppen erscheinen gegenüber freiem Biscarbenoid **36** verschoben. Zwölf der sechzehn Protonen der α -CH₂-Gruppen zeigen das typische Aufspaltungsmuster für equatoriale und axiale Protonen, was auf eingeschränkte Rotation bzw. Inversion schließen lässt. Die restlichen CH₂-Einheiten verfügen dem Spektrum nach über freie Invertier- und Drehbarkeit. Eine deutliche Verschiebung konnte für das Stannylfragment detektiert werden. Die Methylgruppen der SnMe₂Cl₂-Einheit wurden bei 1.51 ppm gefunden, ca. 1 ppm zu höheren Frequenzen im Vergleich zum Startmaterial verschoben. Diese drastische Änderung der elektronischen Situation kann mit der Bildung einer pentakoordinierten Zinn-Spezies in Verbindung gebracht werden. Durch die Aufnahme eines ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums konnten weitere nützliche Daten für einen Strukturvorschlag gewonnen werden. Drei Signale der ehemaligen Acetylen-Kohlenstoffe konnten bei 78, 113 sowie 172 ppm detektiert werden, was die Bildung eines C₂-symmetrischen Vierringes nahe legt. Der Kohlenstoff, der Resonanz bei 78 ppm zeigt weist Satelliten auf deren Kopplungskonstante von 535 Hz im typischen Bereich für eine ¹J_{C-Sn}-Wechselwirkung mit dem NMR-aktiven ¹¹⁹Sn-Kern liegt.^[190]

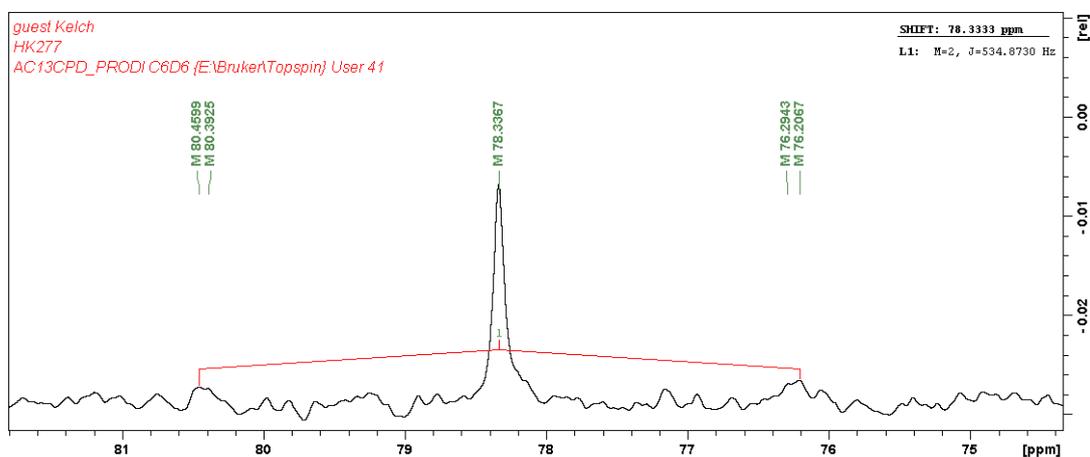


Abbildung 104: Ausschnitt des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums. Die Resonanzen bei 80.46 und 76.21 ppm entsprechen den Satelliten des ¹¹⁹Sn-Kerns

Die scharfe Resonanz des Sn-Kernes bei –145 ppm liegt im Bereich klassischer pentakoordinierter Zinn-Verbindungen.^[191] Durch Kristallisation aus einer gesättigten Benzol-Hexanlösung kann Verbindung **56** in 78% Ausbeute erhalten werden. Die Verbindung enthält sechs mol% des Lösemittels Hexan, welches sich auch im Hochvakuum nicht weiter entfernen lässt. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte durch Anfertigen einer Elementaranalyse bestätigt werden.

Kristalle, die für die Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Versetzen einer gesättigten Benzollösung mit Pentan innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Struktur im Festkörper stimmt mit den spektroskopisch erhaltenen Daten gut überein (Abbildung 105). Verbindung **56** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* und zeigt bei Verwendung des Benzol/Pentan-Gemisches keine Lösemittelschlüsse im Kristallgitter. Man findet das postulierte Strukturmotiv eines verzerrten Rechteckes in dem der Kohlenstoff C1 eine Bindung zur Stannylgruppe ausgebildet hat. Diese liegt mit 2.236(2) Å im für dative C–Sn Bindungen zu erwartenden Bereich. Das Stannylfragment nimmt die Koordinationsgeometrie einer trigonalen Bipyramide ein, wobei die Chlorsubstituenten an den axialen Positionen lokalisiert sind, da so repulsive Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare minimiert werden. Die Bindungslängen C1–C2 sowie C1–C4 liegen im Bereich klassischer Einfachbindungen, wohin gegen die Abstände C2–C3 und C3–C4 deutlich verkürzt sind und mit 1.407(3) bzw. 1.409(3) Å zwischen den Werten für reine Einfach- und Doppelbindungen liegen. Die Piperidylgruppen um N2 und N4 sind koplanar zueinander über das C₄-System ausgerichtet und weisen verkürzte C2–N2 sowie C4–N4 Bindungslängen auf, die auf Donation des freien Elektronenpaars am Stickstoff schließen lassen. Der Bindungswinkel C4–C1–C2 ist mit 81.5(2)° äußerst spitz, was durch die größeren Atomabstände im Vergleich zu den restlichen Kohlenstoffatomen gegeben ist.

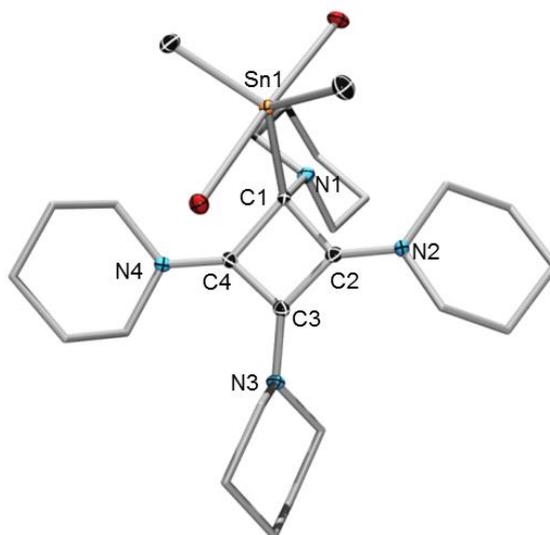


Abbildung 105: Molekülstruktur von **56** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffe und Ellipsoide der Piperidylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Sn1 2.236(2), C1–C2 1.533(3), C2–C3 1.407(3), C3–C4 1.409(3), C4–C1 1.559(3), C1–N1 1.452(3), C2–N2 1.313(3), C3–N3 1.405(3), C4–N4 1.308(3); C4–C1–C2 81.5(2), C1–C2–C3 93.9(2), C2–C3–C4 91.6(2), C3–C4–C1 92.7(2).

Ebenso wie die spektroskopischen Daten legen die strukturellen Parameter von Verbindung **56** eine dative Bindungssituation zwischen C1 und Sn1 nahe. Um diese realisieren zu können, muss der Kohlenstoff C1 eine negative Ladung tragen. Die restlichen zwei π -Elektronen des gebildeten Cyclobutadienylsystems können über C2–C3–C4 in Form eines homoaromatischen π -Systems delokalisiert werden, was im Einklang mit den beobachteten kurzen Abständen steht. Für eine genauere Untersuchung der elektronischen Situation in Verbindung **56** wurden in Kooperation mit *Dr. Mehmet Ali Celik* quantenchemische Berechnungen der NBO-Ladungen, Wiberg-Bindungsindices sowie der relevanten Grenzorbitale mit dem solvenskorrigierten PCM-M05-2X/def2-SVP-Funktional angefertigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in **Abbildung 104** dargestellt. Sowohl die berechneten Ladungsdichten als auch die Bindungsordnungen sprechen für die Existenz eines zwitterionischen Systems mit dativer C–Sn Bindung. So wurde an C1 eine deutlich negative Partialladung gefunden, die als Hinweis für einen carbanionischen Charakter gedeutet werden kann. Dem gegenüber besitzen die Kohlenstoffe C2, und C4, sowie in geringerem Ausmaß C3, positive Partialladungen. Auch die Analyse der Bindungsordnungen entspricht den Erwartungen und zeigten für C2–C3 sowie

C3–C4 deutlichen Mehrfachbindungscharakter an. Ebenfalls wurde eine bindende Wechselwirkung zwischen C1 und Sn1 gefunden.

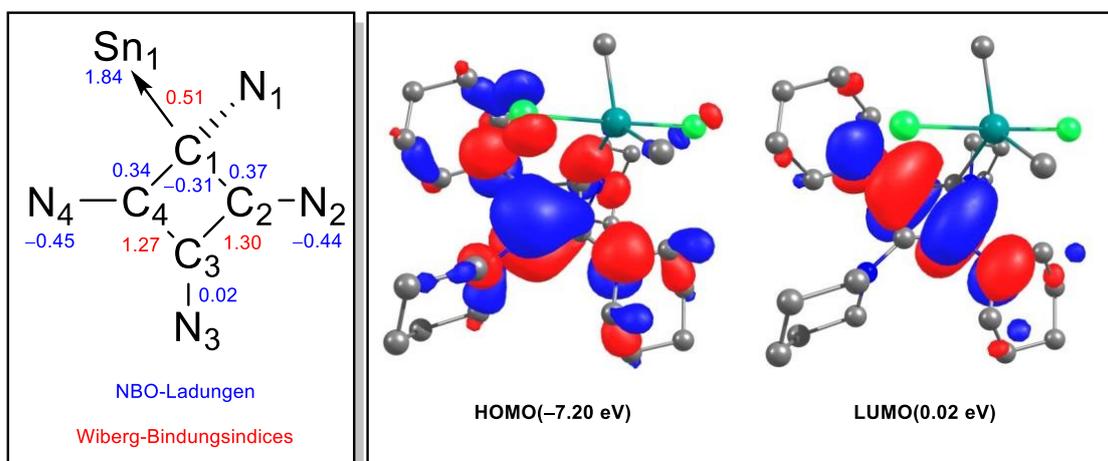


Abbildung 106: Links: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von **56** mit NBO-Ladungen und Wiberg-Bindungsindices. Rechts: Grenzorbitale von **56**.

Auch die berechneten Grenzorbitale bestätigen die elektronische Struktur von Verbindung **56**. Das HOMO der Verbindung ist äußerst diffus und erstreckt sich über den zentralen Vierring sowie die flankierenden Piperidylgruppen. Dennoch ist eine deutliche Wechselwirkung durch einen Orbitallappen von C1 mit dem Stannylfragment zu erkennen, die die dative Bindungssituation widerspiegelt. Das LUMO der Verbindung ist erwartungsgemäß auf dem kationischen π -System lokalisiert, unter Einbezug der Stickstoffe N₂ und N₄. Diese senken durch die Ausbildung einer Iminstruktur das durch den zwitterionischen Charakter bedingte Elektronendefizit herab. Kalkulation der NICS-Werte legen nahe, dass Verbindung **56** über ein homoaromatisches π -System verfügt, in dem die zwei Elektronen ohne Einbezug von C1 durch das System delokalisiert vorliegen. Der NICS(0)-Wert in der Ringebene beträgt -15.7 und auch die NICS(1)-Werte auf beiden Seiten des π -Systems liegen mit jeweils -8.4 im eindeutig aromatischen Bereich.

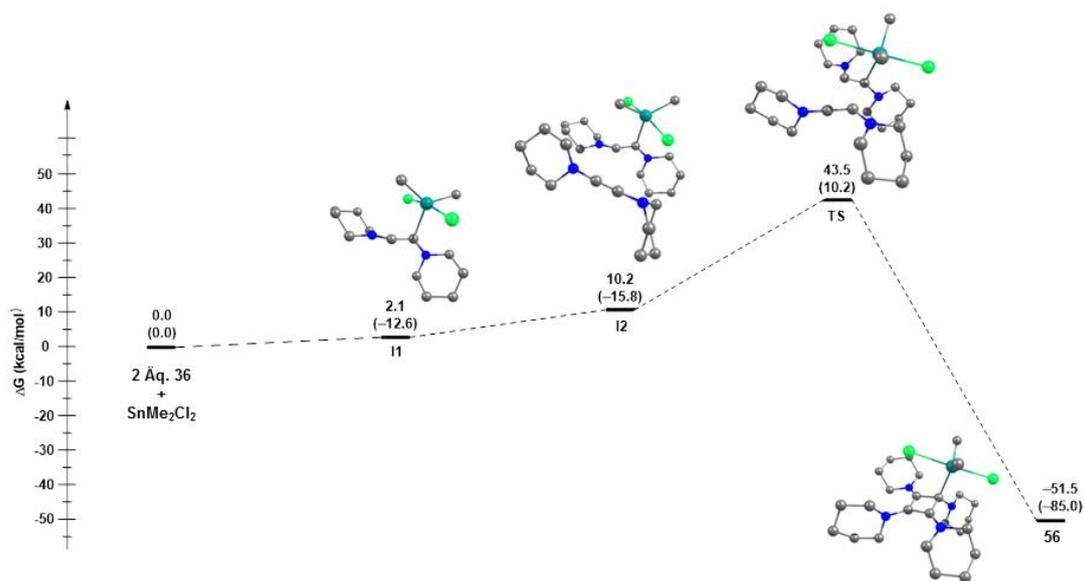


Abbildung 107: Berechnetes Gibbs-Energieprofil der Reaktion von **36** und Me_2SnCl_2 . Die Enthalpien sind in Klammern angegeben.

Ausgehend von den Edukten erfolgt eine mit $\Delta G = 2.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ annähernd thermoneutrale Adduktbildung. Ein Übergangszustand der zu **I1** führt, konnte nicht gefunden werden und durch Entfernen des Stannyfragementes wurde eine stetige Erhöhung der Energie festgestellt, weshalb von einer barrierefreien Reaktion ausgegangen werden muss. Der Übergangszustand **I1** kann als Metall-stabilisiertes Zwitterion angesehen werden. Das durch diese Wechselwirkung nun polarisierte Alkin ist in der Lage, mit einem zweiten Äquivalent unkomplexiertem Alkin im Intermediat **I2** zu interagieren. Durch Konformationsänderungen der beiden Alkinfragmente kann über den Übergangszustand **TS** durch Knüpfung von zwei C-C Bindungen das Produkt **56** erhalten werden. Die berechnete Barriere für diesen Reaktionsschritt ist mit $33.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu **I2** relativ hoch, was nicht mit der Beobachtung im Einklang steht, dass die Reaktion innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur quantitativ vollzogen wird. Da es sich bei dem Energieprofil jedoch um Gasphasenrechnungen an isolierten Molekülen handelt, kann der Einfluss benachbarter Moleküle nicht beachtet werden. In Lösung ist die Möglichkeit zu weiteren Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen gegeben, die durch weitere Polarisation die Aktivierungsbarriere herabsenken. Die Bildung des Produktes **56** ist mit $-51.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufgrund der Bildung des homoaromatischen Systems äußerst exotherm, obwohl sie entropisch stark benachteiligt ist.

In Summe lässt sich die Reaktion als schrittweise, unsymmetrische [2+2]-Cycloaddition verstehen. Durch diesen Symmetriebruch finden die Woodward-Hoffmann-Regeln keine Anwendung mehr, weshalb die Reaktion entgegen den Erwartungen unter thermischen Bedingungen ablaufen kann.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das vicinale Biscarbenoid **36** eingesetzt, um die Reaktivität dieser Verbindungsklasse gegenüber Lewis-sauren Hauptgruppenelementverbindungen aufzuklären. Zunächst konnten durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen Hinweise für die physische Existenz einer carbenoiden Grenzstruktur in der freien Verbindung **36** gefunden werden. Eine C=N Streckschwingung bei 1652 cm^{-1} konnte durch IR-Spektroskopie detektiert werden, die die Ausbildung einer Iminstruktur nahe legt. Durch Raman-Spektroskopie konnte darüber hinaus auch anhand der C≡C-Streckschwingung die Alkinstruktur belegt werden, so dass beide Grenzstrukturen für die Betrachtung dieser Verbindungsklasse relevant sind.

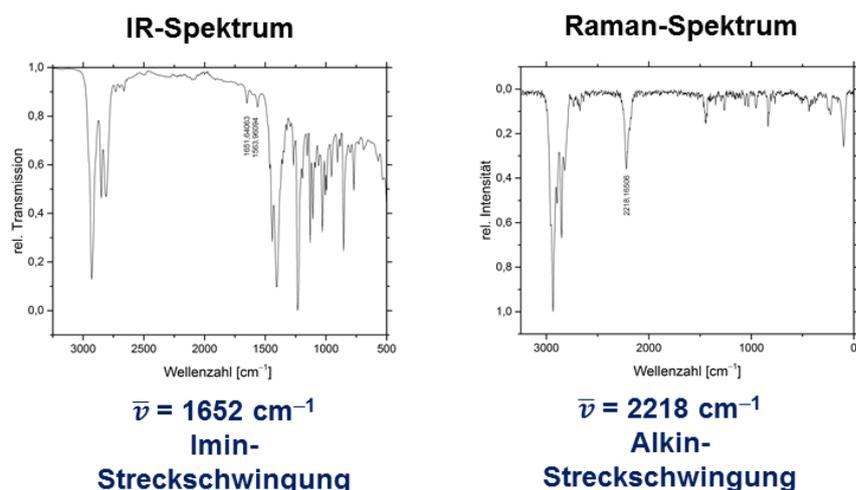


Abbildung 108: Schwingungsspektroskopischer Nachweis für die mesomeren Grenzstrukturen von freiem Biscarbenoid **36**.

Die außerordentliche hohe Elektronendichte von Verbindung **36** wurde durch cyclovoltammetrische Messungen bestätigt. Diese zeigen eine irreversible Oxidation des Biscarbenoids bei +0.41 V gegenüber dem Referenzsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Das biscarbenoide Verhalten von Verbindung **36** gegenüber Hauptgruppenverbindungen wurde durch Umsetzung mit einfachen Boranen bestätigt. Im Fall von Phenyl-dichlorboran konnte das erste Addukt eines vicinalen Biscarbenoides strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden.

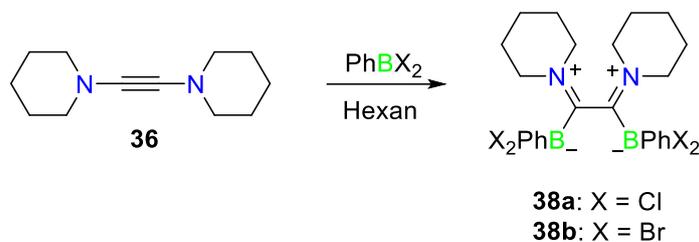


Abbildung 109: Synthese der ersten Bisaddukte eines vicinalen Biscarbenoids.

Gegenüber Triorganoboranen reagiert Biscarbenoid **36** unter *syn*-1,2-Carbaborierung. Die Umsetzung mit Triphenylboran lieferte das entsprechende *Z*-Additionsprodukt durch Adduktbildung und anschließende Arylmigration. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Verbindung schnell in einer *E/Z*-Isomerisierung zu einem intramolekularen Lewis-Paar umgewandelt wird, was durch Reaktivitätsstudien mit dem kleinen NHC *I*Me bestätigt werden konnte. Verbindung **40** und **41** wurden vollständig charakterisiert (Multikern-NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und hochauflösende Massenspektroskopie).

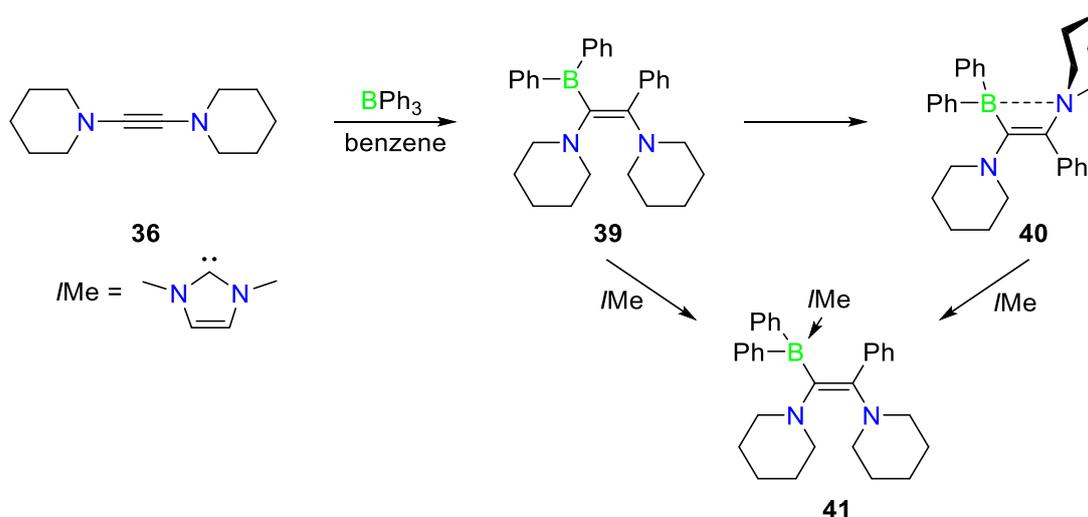


Abbildung 110: Reaktionssequenz der Umsetzung von **36** mit Triphenylboran.

Das intramolekulare Lewis-Paar wurde auf Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen untersucht. Gegenüber H_2 , CO und CO_2 wurde keine Aktivität festgestellt. Die Reduktion mit $Li[AlH_4]$ liefert quantitativ die korrespondierende Hydridspezies, wobei beobachtet werden konnte, dass sich entstehendes AlH_3 unter Bildung von molekularem Wasserstoff zersetzte.

Die *E/Z*-Isomerisierung konnte durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Dimethyl(alkinyl)borans kinetisch gehemmt werden. Durch Umsetzung mit Biscarbenoid **36** konnte das erste Beispiel einer unkatalysierten *syn*-1,2-Alkinylborierung beobachtet

werden. Die erhaltene Verbindung liegt quantitativ in der *Z*-Form vor und zeigt auch bei thermischer Behandlung keine Anzeichen einer Isomerisierung. Durch die *E*-Anordnung von Amino- und Borylfunktion zueinander besitzt Verbindung **43** Eigenschaften eines Donor-Akzeptor-Systemes und verfügt über eine starke Farbigkeit. Der Grad der kinetischen Stabilisierung ist so hoch, dass die Verbindung inert gegenüber Luft und Wasser ist.

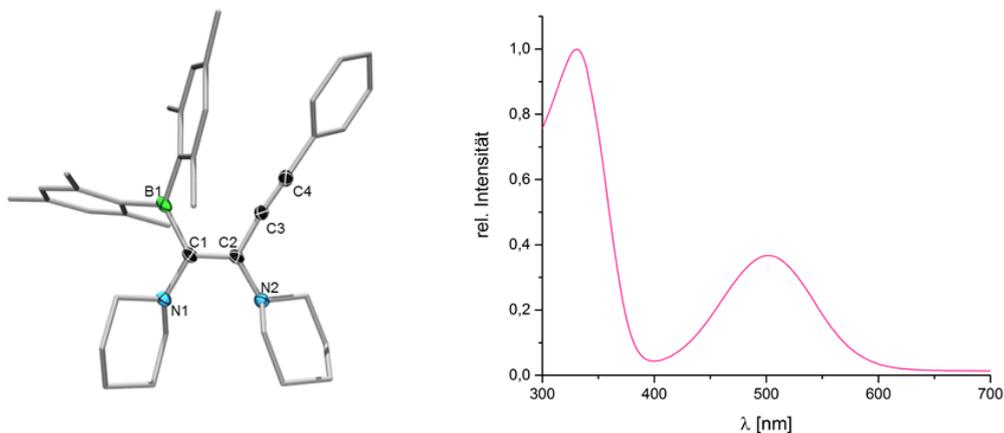


Abbildung 111: Links: Festkörperstruktur von **43**. Rechts: UV/Vis-Spektrum von **43**.

Die Umsetzung mit antiaromatischen Borolverbindungen ist das einzige Beispiel dieser Arbeit, in dem Biscarbenoid **36** aus seiner Alkinform reagiert. Durch initiale [4+2]-Cycloaddition wird ein unsymmetrisches 1-Boranorborendien gebildet, das durch Insertion der Borylbrücke zum siebengliedrigen Borepinsystem weiter reagiert. Dieses unterliegt erneut einer *syn*-1,2-Boroarylierung bei Verwendung kleiner Arylsubstituenten. Für 1-Thiophen- und 1-Phenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, die die Konstitution zweifelsfrei belegen.

Die biscarbenoiden Eigenschaften von Verbindung **36** konnten ausgenutzt werden, um Cyclisierungen mit Iminoboranen $R-B\equiv N-R'$ durchzuführen. Hierbei konnte zum ersten Mal freies 1,2-Azaboret spektroskopisch charakterisiert werden. Das vier π -Elektronen beinhaltende cyclische System weicht der Antiaromatizität durch Pyramidalisierung des endocyclischen Stickstoffs aus. Das freie Orbital des Borzentrums bildet mit der C_2 -Einheit ein homoaromatisches π -System aus, wodurch die Reaktion Triebkraft erhält. Quantenchemische Berechnungen unterstützen die spektroskopischen Befunde. Neben negativen NICS-Werten für das homoaromatische System wurde festgestellt, dass der planare Vierring gegenüber dem nicht-planaren System energetisch benachteiligt ist.

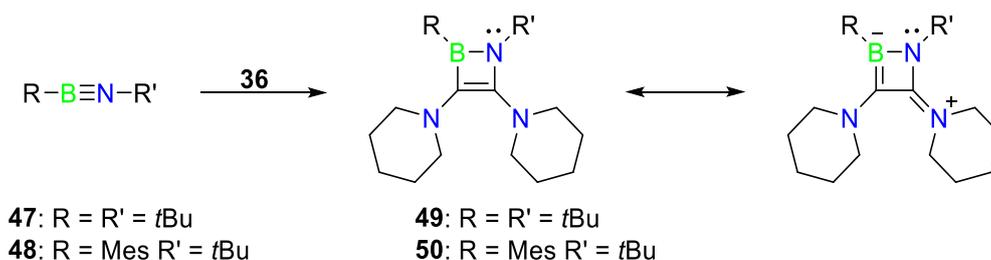


Abbildung 112: Darstellung von 1,2-Azaboreten durch Reaktion des Biscarbenoids **36** mit Iminoboranen.

Das Bis(*tert*-butyl) substituierte 1,2-Azaboret reagiert mit einem weiteren Äquivalent **36** unter vollständiger Spaltung der B-N Bindung zu einem 1,4-Azaborinin. Dieses konnte vollständig charakterisiert werden. Für das Mesityl(*tert*-butyl) substituierte Azaboret konnte dieses Verhalten in verdünnter Lösung nicht beobachtet werden, jedoch entsteht durch hohe Konzentration ebenfalls das korrespondierende 1,4-Azaborinin in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von einem Äquivalent Iminoboran.

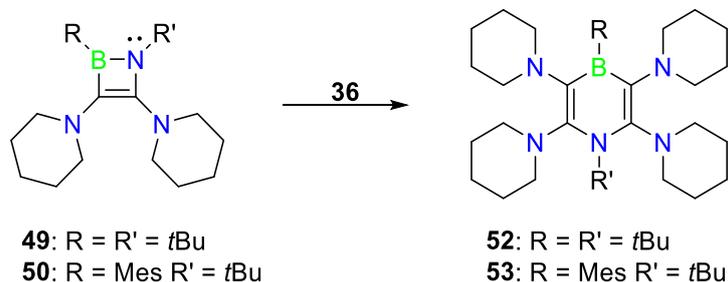


Abbildung 113: Darstellung von 1,4-Azaborininen durch Aufnahme eines zweiten Äquivalentes **36**.

Aufgrund des sterischen Anspruches der vier Piperidylgruppen, nehmen die erhaltenen Azaborinine keine klassisch planare Konformation ein, sondern besitzen eine deutliche Wannenform, aus der ein freies Orbital am Borzentrum sowie ein freies Elektronenpaar am endocyclischen Stickstoff resultiert.

Neben polaren Bindungen gelang des Weiteren die Spaltung unpolarer Diboran(4)-Verbindungen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Substrate über ausreichende Lewis-Acidität verfügen müssen, um eine Koordination durch das Biscarbenoid zu gewährleisten. Mit Bis(catecholato)diboran(4) gelang es durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten von Verbindung **36** eine unkatalysierte Diborierung zu realisieren in der beide Alkine zu einer Butadien-artigen Struktur dimerisieren.

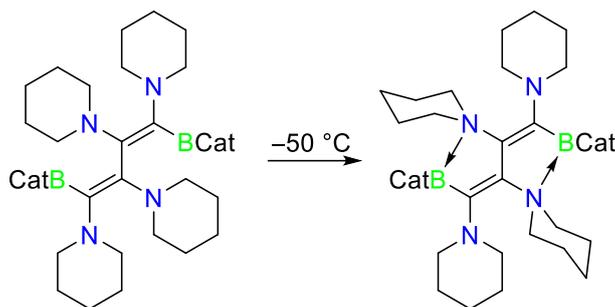


Abbildung 114: Reaktionsprodukt von B_2Cat_2 mit zwei Äquivalenten **36** und intramolekulare Adduktbildung bei tiefer Temperatur.

Das erhaltene Produkt zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit bezüglich seiner molekularen Struktur. Die Festkörperstruktur konnte NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur nicht nachvollzogen werden. Erst bei -50 °C beobachtet man die Bildung eines intramolekularen Lewis-Paars. Gegenüber deutlich Lewis-acideren Substraten reagiert **25** zu Produkten die strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Produkt der Carboborierung mit BPh_3 besitzen.

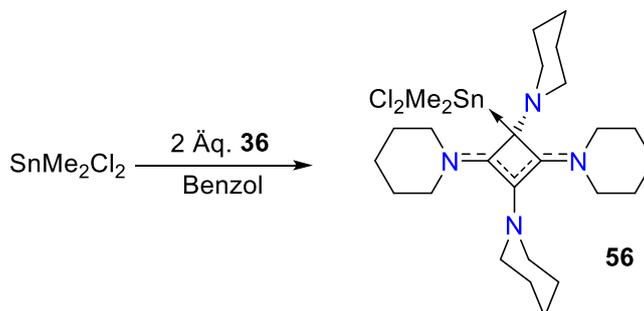
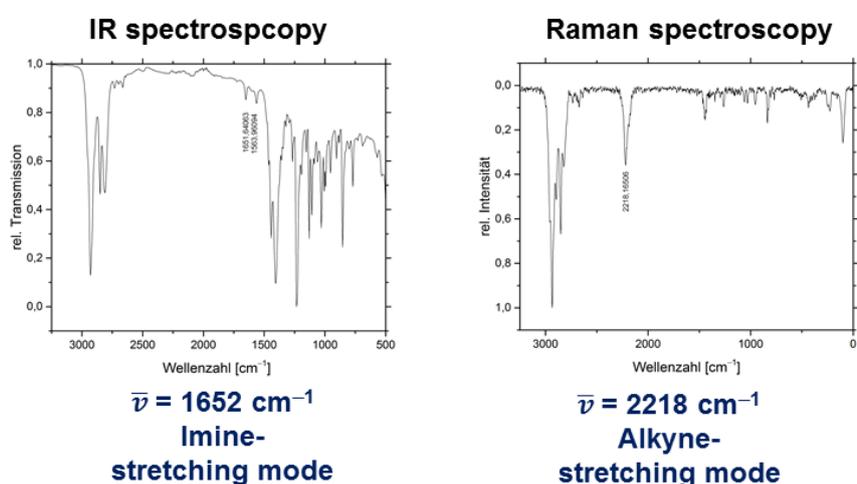


Abbildung 115: Cyclisierung von **36** durch eine Hauptgruppenmetall-Verbindung.

Darüber hinaus gelang es, **36** durch Umsetzung mit einem schwach Lewis-aciden Hauptgruppenmetall zu cyclodimerisieren. Die Koordination von $SnMe_2Cl_2$ an **36** resultiert in der Bildung eines Metall-stabilisierten Zwitterions und erlaubt für einen Angriff eines Äquivalentes Biscarbenoid. Das erhaltene Produkt **56** besitzt ein zwitterionisches Cyclobutadienylsystem, das sich durch die Ausbildung einer dativen C–Sn Wechselwirkung und eines homoaromatischen, kationischen π -Systems stabilisiert. Dieser Stabilisationsmodus war für die Klasse der Cyclobutadienylverbindungen bisher noch nicht bekannt. Quantenchemische Berechnungen der NBO-Ladungen und Wiberg-Bindungsindices bekräftigten den elektronischen Grundzustand der Verbindung.

4 Summary

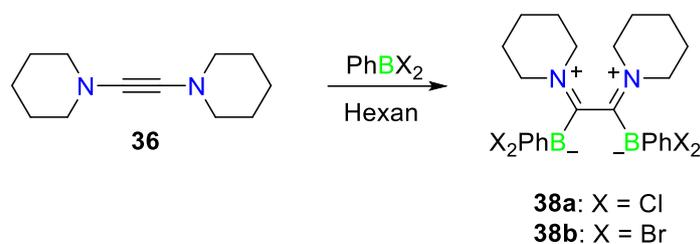
The vicinal biscarbenoid **36** was used to probe the reactivity of this class of compounds towards Lewis-acidic main group reagents. Using IR spectroscopy, the physical existence of a carbenoid structure for **36** was proven by detection of a C=N-stretching mode at 1652 cm^{-1} , indicating an imine-like structure in equilibrium with the acetylenic form. The IR inactive CC stretching mode could be detected via Raman spectroscopy at 2218 cm^{-1} . Thus, for the correct description of vicinal biscarbenoids both structures have to be accounted for.



Scheme 5: Vibrational spectra providing evidence for the dicarbenoid and acetylenic form of **36**.

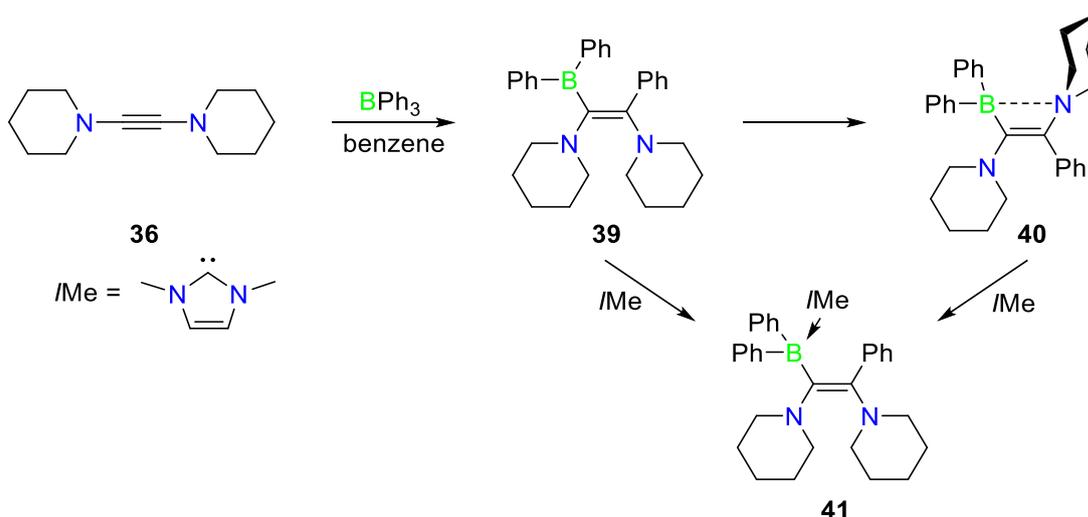
The extraordinarily high electron density of the acetylenic moiety could be quantified using cyclovoltametry. The biscarbenoid possess a single irreversible oxidation at the very low potential of 0.41 V referenced against $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

The biscarbenoid behavior towards main group compounds was substantiated by the reactivity towards simple boranes. In the case of phenyldichloroborane the first Lewis-adduct of a vicinal biscarbenoid could be characterized spectroscopically and in the solid state.



Scheme 6: Synthesis of the first Lewis-adduct of a vicinal biscarbenoid.

Towards organoboranes the observed reactivity of **36** is a syn-1,2-carbaboration. The reaction of **36** and BPh_3 yielded compound **39** as a result of initial adduct formation and ensuing aryl migration. It could be observed that **39** undergoes E/Z-isomerization to form an intramolecular Lewis-pair **40**. The isomerization process was proven in reactivity studies with the small NHC *I*Me, both forming the NHC adduct **41**. Compounds **40** and **41** could be completely characterized by multinuclear NMR spectroscopy, XRay-diffraction and high resolution mass spectroscopy.



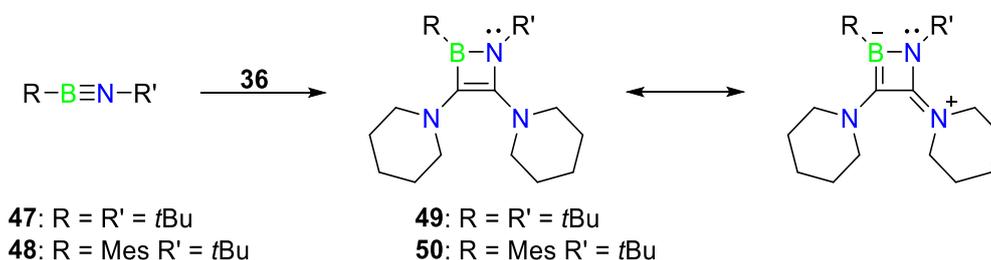
Scheme 7: Reactivity of **36** towards BPh_3 and reactivity studies with *I*Me.

It was tested whether the intramolecular Lewis-pair **40** possess FLP-reactivity towards small molecules. Towards H_2 , CO and CO_2 no reactivity was observed. The reduction with $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ quantitatively yields the corresponding borohydride. For this reaction it could be observed that liberated AlH_3 decomposed to molecular aluminium and H_2 , possibly catalyzed by **40**.

The E/Z-isomerization could be inhibited by the employment of the bulky dimesityl(alkynyl)borane. Reaction with **36** yielded **43** as the first example of an uncatalyzed syn-1,2-alkynylborylation.

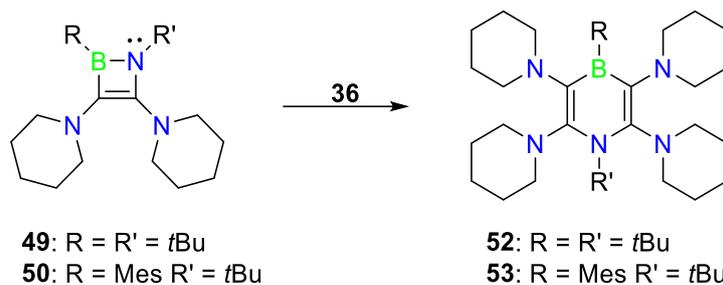
The reactivity towards antiaromatic boroles is the sole example in this work where **36** reacts out of its acetylenic form. Through initial [4+2]-cycloaddition, an unsymmetrical 1-boranorbornadiene is generated. Insertion of the boryl bridge into the cycle yields the seven-membered aromatic borepine system. If small substituents at boron are employed, *syn*-1,2-carboboration takes place, followed by *cis/trans* isomerization to the intramolecular Lewis-pairs. For 1-thienyl- and 1-phenyl-2,3,4,5-tetraphenylborol the final reaction products could be structurally characterized.

The biscarbenoid reactivity of **36** was used for cyclisation reactions with iminoboranes $R-B\equiv N-R'$. In the case of a 1:1 addition the first examples for free 1,2-azaborettes could be observed in solution and were spectroscopically characterized. The π system containing four electrons is formally antiaromatic but evades this destabilizing effect through pyramidalization of the endocyclic nitrogen. The vacant orbital at boron forms a homoaromatic π system together with the C=C double bond of the ethylene moiety. Quantumchemical calculations could reproduce the spectroscopic data. The NICS-values point towards a highly aromatic system and the non-planar structure was found to be lower lying in energy than the antiaromatic planar isomer.



Scheme 8: Synthesis of 1,2-Azaborettes.

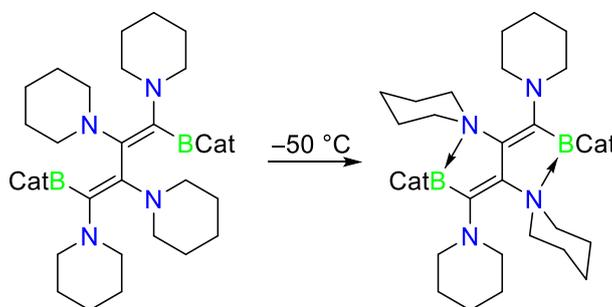
For the bis(*tert*-butyl) substituted 1,2-azaborete it was possible to perform a complete rupture of the BN bond using a second equivalent of **36**. The reaction yielded a 1,4-azaborinine which could be fully characterized. In the case of the mesityl(*tert*-butyl) substituted azaborete conversion to the azaborinine was not possible in solution. Upon crystallization of the azaborettes a condensation reaction between two molecules yields the corresponding azaborinine and releases one equivalent of iminoborane.



Scheme 9: Synthesis of 1,4-azaborinines.

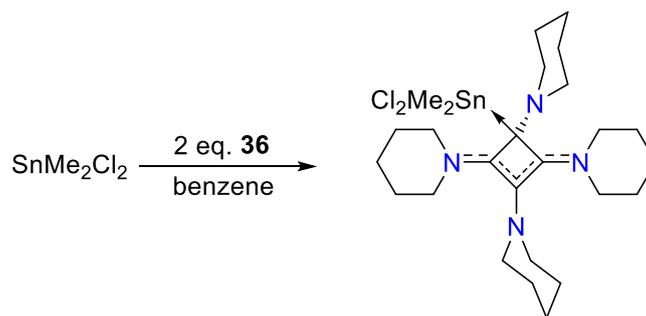
Due to the steric encumbrance of the four piperidyl units, the compounds are not able to planarize. In consequence the obtained azaborinines are not aromatic in nature but rather resemble B/N-substituted cyclohexadiene with a strong boat-like conformation and isolated C=C double bonds.

Besides polar molecules it was also possible to cleave non-polar diboranes(4) using **36**. It could be determined that the compounds have to possess sufficient high Lewis-acidity to allow for coordination of the biscarbenoid prior to the bond cleaving process. Using two equivalents of **36** it was possible to achieve an uncatalyzed diboration with B₂Cat₂, yielding a butadiene-like reaction product.



Scheme 10: Reaction product of B₂Cat₂ with two equivalents of **36** and intramolecular adduct formation at low temperatures.

The obtained product displays a strong temperature dependency regarding its molecular structure. The solid state structure could not be spectroscopically confirmed at room temperature in solution. Upon cooling to $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ the formation of an intramolecular adduct could be detected *via* VT-NMR spectroscopy. If diboranes(4) of higher Lewis-acidity are employed simple 1,2-diborylation followed by E/Z-isomerization is observed, similar to the activation of B–C bonds.



Scheme 11: Cyclization of **36** yielding a metal stabilized cyclobutadienyl.

Furthermore it was possible to conduct activation reactions with the biscarbenoid itself. Using the moderately Lewis-acidic Me_2SnCl_2 , reaction with **36** results in the formation of a metal stabilized zwitterion and allows for the attack of a second equivalent free biscarbenoid. The obtained product displays a zwitterionic cyclobutadienyl system stabilized by the formation of a dative C–Sn bond and a cationic, homoaromatic π system. This mode of stabilization was hitherto unknown for the class of cyclobutadienes. Quantumchemical calculations of NBO charges and Wiberg bond indices further strengthened the assumptions for the electronic ground state of this compound.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Ausführungen

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, alle Syntheseschritte unter einer Atmosphäre von getrocknetem Argon (Reinheitsstufe 5.0) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von nach Vortrocknung von geeigneten Trockenmitteln unter Argonatmosphäre destilliert: Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Pentan und Hexan (Natrium-Kalium-Legierung), THF und Diethylether (Kalium) und Dichlormethan (Phosphor-pentoxid). Die deuterierten Lösemittel wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert. Alle Lösungsmittel wurden ebenfalls über aktiviertem Molekularsieb gelagert. Für Photolyseexperimente wurde eine Hg/Xe-Bogenlampe (500 W) der Firma *LOT-Oriel* mit einem Emissionsbereich von 210-600 nm verwendet.

5.2 Analytik

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen erfolgte auf NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* (*Avance 400* oder *500*). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und bezüglich einem externen Standard referenziert (H, ^{13}C : SiMe_4 ; ^{11}B : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; ^{119}Sn : SnMe_4). Die Kalibrierung der Spektren erfolgte durch das Restprotonensignal des Lösemittels (^1H) oder dem Lösemittelsignal selbst (^{13}C). Elementaranalysen wurden an einem *Vario MICRO Cube* Gerät der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf einem *Thermo Scientific Exactive™ Plus Orbitrap* Massenspektrometer aufgenommen.

UV/Vis-Messungen wurden an einem *Jasco V-660* Spektrometer gemessen. Aufgrund der geringen Stabilität der Verbindungen wurde die Apparatur um eine Lichtleiteranordnung erweitert, die die Messung unter Argonatmosphäre ermöglicht. Die Schichtdicke der eingesetzten Küvetten betrug 10 mm.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600 Potentiostat* der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Es wurde eine Standard-Drei-Elektroden-Zellkonfiguration mit einer Platinscheibe als Arbeitselektrode, einer Platindraht Gegenelektrode, sowie einem Silberdraht mit *Vycor*-Spitze als Referenzelektrode verwendet. Alle Redoxereignisse wurden gegenüber dem Redoxpaar Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium referenziert.

5.3 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften hergestellt:

Bis(piperidyl)acetylen.^[152]

Die folgenden Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

BI_3 , PhBCl_2 , BPh_3 , $i\text{Me}$, $\text{Mes}_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$, 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol, 1-Thienyl-2,3,4,5-tetraphenylborol, Bis(*tert*-butyl)iminoboran, 1-*tert*-Butyl-4-mesityliminoboran, 1-Dibenzhydryl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)iminoboran, Bis(catecholato)diboran(4), Bis(pinakolato)diboran(4), Bis(ethylenglycolato)diboran(4).

Piperidin wurde nach 24 h Vortrocknung über Calciumhydrid auf aktiviertes Molekularsieb (4 Å) destilliert und unter Lichtausschluss gelagert. BBr_3 wurde über Quecksilber gerührt und von festen Bestandteilen abdekantiert. BCl_3 wurde einkondensiert und mit Hexan auf eine Konzentration von 2.0 M verdünnt. LiAlH_4 und SnMe_2Cl_2 wurden von *Sigma Aldrich* bezogen und wie geliefert verwendet. Dimethylacetamid-dimethoxyacetal wurde von *ABCR* bezogen und wie geliefert verwendet.

5.4 Synthese und Charakterisierung

Synthese von 1,2-Bis(dichlor(phenyl)- λ 4-boranyl)-1,2-di(1 λ 4-piperidin-1-yliden)ethan (38a)

Eine Lösung von **36** (10.0 mg, 52.0 μmol) in Pentan (1 mL) wurde zu einer Pentanlösung (1 mL) von Phenyl-dichlorboran (20.0 mg, 126 μmol) gegeben, woraufhin sich ein farbloser Feststoff bildete. Der Feststoff wurde mit Pentan (3 x 1 mL) gewaschen und

unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Man erhält **38a** als farblosen, amorphen Feststoff (22.0 mg, 43.7 μmol , 84%).

$^1\text{H-NMR}$: (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 1.71\text{-}1.87$, $1.87\text{-}1.98$, $2.34\text{-}2.44$ (m, 12H, 3,3',4- CH_2), $3.99\text{-}4.09$ (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), $4.16\text{-}4.30$ (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), $7.21\text{-}7.26$ (m, 6H, C_6H_5), $7.83\text{-}7.85$ (m, 4H, C_6H_5); **$^{11}\text{B-NMR}$** : (160.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 2.73$; **$^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): $\delta = 22.76$, 26.02 , 27.34 , 58.35 , 62.11 (s, CH_2 , NC_5H_{10}), 127.58 , 133.72 (s, CH, C_6H_5), 143.7 (br, C_q , *ipso*- C_6H_5), 204.1 (br, C_q , NCCN).

Synthese von (E)-1,1'-(1-(Diphenylboranyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)dipiperidin (**40**)

Eine Toluollösung (5 mL) von Triphenylboran (126 mg, 520 μmol) wurde zu einer Toluollösung (5 mL) von **36** (100 mg, 520 μmol) gegeben woraufhin ein sofortige Farbwechsel von farblos zu weinrot beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung, die sowohl das *Z*-(**39**) als auch das *E*-Isomer (**40**) enthält wurde für 1 h bei 60 °C gerührt um quantitativen Umsatz zu **40** zu erreichen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Rückstand mit -78 °C kaltem Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet um **40** (108 mg, 249 μmol , 48%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 0.81$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 10$ Hz, 2H, 4- NC_5H_{10}), $1.08\text{-}1.41$ (m, 8H, 3,5- NC_5H_{10}), $1.44\text{-}1.56$ (m, 2H, 4- NC_5H_{10}), $2.12\text{-}2.22$ (m, 2H, 2,6- NC_5H_{10}), 2.86 (s, 4H, 2,6- NC_5H_{10}), 3.02 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 2H, 2,6- NC_5H_{10}), $7.08\text{-}7.13$ (m, 1H, *p*- C_6H_5), $7.16\text{-}7.19$ (m, 2H, *p*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), $7.30\text{-}7.33$ (m, 2H, *m*- C_6H_5), $7.34\text{-}7.39$ (m, 2H, *o*- C_6H_5), $7.48\text{-}7.53$ (m, 4H, *m*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), $8.32\text{-}8.37$ (m, 4H, *o*- $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); **$^{11}\text{B-NMR}$** : (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 8.56$ ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** : (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 21.78$, 23.05 , 24.12 , 25.82 , 50.01 , 53.98 (s, CH_2 , NC_5H_{10}), 126.97 , 133.56 , 136.60 (s, CH, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 114.80 (s, C_q , *ipso*- C_6H_5), 126.76 , 127.75 , 133.63 (s, CH, C_6H_5), 145.42 (br, C_q , BCCN), 156.49 (br, C_q , BCCN).

HRMS (APCI-TOF): *m/z* ber.: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BN}_2$; 434.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $[\text{M} + \text{H}]^+$ 435.2966 ; gef.: 435.2966 .

Synthese von (E)-1,1'-(1-(Diphenylboranyl)-2-phenylethen-1,2-diyl)dipiperidin-Dimethylimidazol-2-ylidenaddukt (41)

Zu einer frisch hergestellten Toluollösung (5 mL) von **39/40** (226 mg, 520 μmol) wurde eine Toluollösung (1 mL) von *IMe* (74.0 mg, 780 μmol , 1.5 Äq.) gegeben woraufhin ein sofortiger Farbumschlag von weinrot zu orange beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für 0.25 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde mit Pentan (7 x 2 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewaschen und erneut im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält **41** (140 mg, 263 μmol , 50%) als hellgelben, amorphen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 0.78-1.68, 1.68-1.71, 1.72-1.78, 1.80-2.03, 2.11-2.40, 2.87-3.12, 3.45-3.58 (m, 20H, NC_5H_{10}), 2.58 (s, 6H, CNCH_3), 5.25 (s, CH, *IMe-CH*), 6.66-6.69 (m, 1H, *p-C}_6\text{H}_5*), 6.76-6.79 (m, 2H, *m-C}_6\text{H}_5*), 6.93-6.94 (m, CH, C_6H_5), 7.17-7.18 (m, 2H, *p-B(C}_6\text{H}_5)_2*), 7.29-7.32 (m, 4H, *m-B(C}_6\text{H}_5)_2*), 7.65-7.66 (m, 4H, *o-B(C}_6\text{H}_5)_2*); **$^{11}\text{B-NMR}$** : (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = -11.3 ppm; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** : (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 24.62, 25.73, 26.49, 27.01, 52.93, 53.53 (m, CH_2 , NC_5H_{10}), 37.78 (s, CH_3 , *IMe-NCH}_3*), 120.47 (s, CH, *IMe-CH*), 124.08, 126.16, 128.51 (s, CH, C_6H_5), 146.13 (s, C_q , *ipso C}_6\text{H}_5*), 124.21, 126.30, 136.79 (s, CH, $\text{B(C}_6\text{H}_5)_2$), 157.95 (br, C_q , BCCN), 169.61 (br, C_q , BCCN).

HRMS (HESI-TOF) : m/z ber.: $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{BN}_4$ 530.57 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $[\text{M} + \text{H}]^+$ 531.3654 gef.: 531.3654.

Synthese von (Z)-1,1'-(1-(Dimesitylboranyl)-4-phenylbut-1-en-3-yn-1,2-diyl)dipiperidin (43)

Eine Hexanlösung (5 mL) von **36** (250 mg, 1.30 mmol) wurde zu einer Hexanlösung (5 mL) von Dimesityl(phenylethynyl)boran (455 mg, 1.30 mmol) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben woraufhin eine spontane Violettfärbung erkennbar wurde. Die Reaktionslösung wurde für 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wobei ein rötlicher Niederschlag erkennbar wurde. Die Lösung wurde in der Kälte abdekantiert und der verbleibende Niederschlag mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Man erhält analysenreines **43** (339.6 mg, 0.623 mmol 48%) als hellroten, amorphen Feststoff.

¹H-NMR: (500.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 1.06-1.35 (m, 8H, NC₅H₁₀), 1.43-1.66 (m, 4H, NC₅H₁₀), 2.14 (s, 12H, *o*-C₆H₂(CH₃)₃), 2.77 (s, 6H, *p*-C₆H₂(CH₃)₃), 2.96-3.44 (m, 8H, NC₅H₁₀), 6.88-6.93 (m, 2H, C₆H₅), 6.95-7.01 (m, 2H, C₆H₅), 7.15-7.15 (m, 1H, C₆H₅); **¹¹B-NMR:** (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 75 ppm; **¹³C{¹H}-NMR:** (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 20.10, 23.30, 24.86 (CH₃, C₆H₂(CH₃)₃), 24.52, 24.56 (CH₂, 4-NC₅H₁₀), 26.50, 26.74 (CH₂, 3,5-NC₅H₁₀), 50.79, 52.14 (CH₂, 2,6-NC₅H₁₀), 89.33, 96.71 (C_q, C≡C), 124.86 (C_{ipso}, C₆H₂(CH₃)₃) 125.32 (C_{ipso} C₆H₅), 126.86 (CH, , C₆H₂(CH₃)₃), 128.53, 128.82, 131.00 (CH, C₆H₅), 138.39 (C_q, C₆H₂(CH₃)₃), 140.67 (C_q, C₆H₂(CH₃)₃), 145.14 (C_q, BC=C), 154.26 (C_q, C=CN); **Elementaranalyse:** ber.: C₃₈H₄₇BN₂; 542.61 g·mol⁻¹: C 84.11, H 8.73, N 5.16; gef.: C 83.64, H 8.65, N 5.16.

Synthese von (E)-1,1'-[1-{1,2-Di(piperidin-1-yl)-2-(phenyl)vinyl}-2,5,6,7-tetraphenyl-1H-borepin-3,4-diyl]dipiperidin (**45**)

Zu einer Benzollösung (5 mL) von **1** (200 mg, 0.45 mmol) wurde bei Raumtemperatur eine Benzollösung (3 mL) von **36** (200 mg, 1.04 mmol, 2.3 Äq.) in einer Portion gegeben, woraufhin ein sofortiger Farbumschlag von blau zu tiefrot beobachtet werden konnte. Die erhaltene Reaktionslösung wurde für 16 h bei 80 °C gerührt und anschließend unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das erhaltene rote Öl wurde mit Pentan (3 mL) versetzt, woraufhin sich ein blassrosa Feststoff bildete. Die Lösung wurde abdekantiert und der resultierende Feststoff mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen, woraufhin **45** (326 mg, 0.39 mmol, 87%) als blassrosa amorpher Feststoff erhalten werden konnte.

¹H-NMR: (400.13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 0.33-0.75 (m, 5H, NC₅H₁₀), 0.93-1.16 (m, 4H, NC₅H₁₀), 1.16-1.46 (m, 12H, NC₅H₁₀), 1.47-1.61 (m, 3H, NC₅H₁₀), 1.61-1.84 (m, 4H, NC₅H₁₀), 2.80-3.08 (m, 4H, NC₅H₁₀), 3.13-3.25 (m, 2H, NC₅H₁₀), 3.58-3.92 (m, 3H, NC₅H₁₀), 3.93-4.15 (m, 1H, NC₅H₁₀); **¹¹B-NMR:** (160.5 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 2.30; **¹³C{¹H}-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 22.45, 22.70, 23.12, 23.25, 23.74, 24.22, 25.20, 25.53, 25.61, 26.24, 26.78, 27.38 (CH₂, 3,4,5-NC₅H₁₀), 117.26 (C_q, *ipso*-C₆H₅), 124.12, 124.85, 124.99, 126.44, 126.49, 126.68, 126.78, 126.87, 126.92, 127.55, 127.80, 127.94, 128.47, 129.68, 131.81, 132.29, 132.34, 134.08, 134.13 (CH, C₆H₅), 134.46, 140.27, 142.75, 144.11 (C_q, *ipso*-C₆H₅), 145.64, 148.61, 148.33, (C_q, C_{Borepin}) 150.55 (C_q, *endo*-B-C), 151.35 (C_q, C_{Borepin}), 157.52 (C_q, *endo*-B-C), 184.75 (C_q, C=C(NC₅H₁₀)Ph).

Spektroskopische Charakterisierung von 1,1'-(1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydro-1,2-azaboret-3,4-diyl)dipiperidin (49)

Eine Hexanlösung (3 mL) von **36** (100 mg, 520 μmol) wurde zu einer Hexanlösung (2 mL) von Bis(*tert*-butyl)iminoboran (101 mg, 726 μmol 1.4 Äq.) gegeben woraufhin eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung erkennbar wurde. Die Reaktionslösung wurde 1.5 h bei 60 °C gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel und überschüssigem Iminoboran befreit. Man erhält **49** als hellgelbes Öl, welches nach kurzer Zeit zum korrespondierenden 1,4-Azaborinin **52** reagiert.

$^1\text{H-NMR}$: (400.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 1.13-1.20 (m, 4H, 4- NC_5H_{10}), 1.28 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.49-1.57 (m, 8H, 3,5- NC_5H_{10}), 2.80-2.87 (t, 4H, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 2,6- NC_5H_{10}), 3.40-3.49 (m, 4H, 2,6- NC_5H_{10}); $^{11}\text{B-NMR}$. (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 52; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 24.76, 24.89 (CH_2 , 4- NC_5H_{10}), 25.82, 27.03 (CH_2 , 3,5- NC_5H_{10}), 29.95, 30.53 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.72, 55.16 (CH_2 , 2,6- NC_5H_{10}), 164.03, 190.91 (C_q , $\text{C}=\text{C}$).

Spektroskopische Charakterisierung von 1,1'-{1-(*tert*-Butyl)-2-mesityl-1,2-dihydro-1,2-azaboret-3,4-diyl}dipiperidin (50)

Eine Hexanlösung (3 mL) von **36** (100 mg, 520 μmol) wird zu einer Hexanlösung (2 mL) von 1-*tert*-Butyl-4-mesityliminoboran (146 mg, 728 μmol 1.4 Äq.) bei -78 gegeben woraufhin eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung erkennbar wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel und überschüssigem Iminoboran befreit. Man erhält **50** als hellgelbes Öl, welches nach kurzer Zeit zum korrespondierenden 1,4-Azaborinin **53** reagiert.

$^1\text{H-NMR}$: (400.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 1.17 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.20-1.32 (m, 12H, 3,4,5- NC_5H_{10}), 2.18 (s, 3H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.64 (s, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 2.65-2.68 (m, 4H, 2,6- NC_5H_{10}), 3.40-3.50 (m, 4H, 2,6- NC_5H_{10}), 6.77 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$); $^{11}\text{B-NMR}$. (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 50 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ = 19.31, 20.97 (CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 24.48, 24.82, 26.37, 26.96 (CH_2 , NC_5H_{10}), 28.2 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.63, 55.71 (CH_2 , NC_5H_{10}), 53.90 (C_q , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.29 (CH , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 125.68 (C_q , $\text{B}-\text{C}=\text{C}$), 136.23 (C_q , ipso- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 137.23 (C_q , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 143.10 (C_q , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$), 169.52 (C_q , $\text{N}-\text{C}=\text{C}$)

Synthese von 1,4-Di-*tert*-butyl-2,3,5,6-tetra(piperidin-1-yl)-1,4-dihydro-1,4-azaborinin (52)

Eine Hexanlösung (5 mL) von **36** (100 mg, 520 μmol) wurde zu einer Hexanlösung (2 mL) von Di-*tert*-butyliminoboran (174 mg, 1.25 μmol 2.4 \AA) gegeben, woraufhin eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung erkennbar wurde. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei 60 °C gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösemittel und anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Feststoff wurde mit Pentan aufgenommen und bei -30 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält analysenreines **52** (234 mg, 447 μmol , 86%) in Form blassgelber Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$: (500.13 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 1.41 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50-1.56 (m, 12H, NC_5H_{10}), 1.58-1.71 (m, 10H, NC_5H_{10}), 2.89-2.98 (m, 12H, NC_5H_{10}), 3.60-3.68 (m, 4H, NC_5H_{10}); **$^{11}\text{B-NMR}$** . (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 78; **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**: δ = 24.64, 25.24 (CH_2 , 4- NC_5H_{10}), 26.48, 27.36 (CH_2 , 3,5- NC_5H_{10}), 30.73, 30.75 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.89, 57.48 (CH_2 , 2,6- NC_5H_{10}), 58.71 (C_q , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 139.93 (C_q , B-C=C), 154.50 (N-C=C). **Elementaranalyse**: ber. $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{BN}_2$; 523.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: C 73.40, H 11.16, N 13.37; gef.: C 73.15, H 11.12, N 13.32.

Synthese von 1,1',1'',1'''-((1Z,3Z)-1,4-Di(catecholboranyl)buta-1,3-dien-1,2,3,4-tetra-yl)tetrapiperidin (55)

Zu einer Benzollösung (2 mL) von B_2Cat_2 (15.5 mg, 0.07 mmol) wurde eine Benzollösung (2 mL) von **36** (25 mg, 0.13 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen konnte ein langsamer Farbumschlag der farblosen Lösung zu hellgelb beobachtet werden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter reduziertem Druck entfernt und das resultierende gelbe Öl mit Pentan (3 mL) versetzt woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel der ein komplexes NMR-Spektrum aufwies. Kristalle von **55**, sowie anderen Spezies konnten aus einer gesättigten Hexanlösung bei -30 °C erhalten werden. Durch selektieren der Kristalle konnte genug Material für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung und Elementaranalyse von **55** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 296 K, Toluol- d^8): δ = 0.98-1.12 (m, 24H, 3,4,5- NC_5H_{10}), 2.55-2.74 (m, 16H, 2,6- NC_5H_{10}), 6.79-6.83 (m, 4H, $\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.01-7.05 (m, 4H, $\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (128.4 MHz, 296 K, Toluol- d^8): δ = 11. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,

296 K, Toluol- d^8): $\delta = 1.53.48$ (s, C_q , $C=C$), 137.45 (s, C_q , C_6H_4), 119.39 (s, CH, C_6H_4), 109.39 (s, CH, C_6H_4), 46.00 (s, CH_2 , 2,6- NC_5H_{10}), 26.21 (s, CH_2 , 3,5- NC_5H_{10}), 24.40 (s, CH_2 , 4- NC_5H_{10}).

Synthese von 56

Festes Me_2SnCl_2 (28.6 mg, 0,13 mmol) wurde zu einer Benzollösung (2 mL) von **36** (50.0 mg, 0.26 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Über einen Zeitraum von 0.25 h konnte eine leichte Gelbfärbung der vormals farblosen Reaktionslösung beobachtet werden. Hexan (2 mL) wurde zur Reaktionslösung gegeben und diese durch Filtration von gebildeten Feststoffen abgetrennt. Nach 5 h bei Raumtemperatur konnte **56** (61.0 mg, 0.10 mmol, 78%) aus der Reaktionslösung in Form farbloser Kristalle, welche 6 mol% Hexan (quantifiziert durch 1H -NMR) enthielten, isoliert werden.

1H -NMR (500.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.08$ -1.48, 1.63-1.95 (m, 24H, 3,4,5- NC_5H_{10}) 1.51 (s, 6H, $Sn(CH_3)_2$), 2.39-2.69 (m, 2H, 2,6- NC_5H_{10}), 2.77 (t, 4H, $^3J_{HH} = 5.03$ Hz, 2,5- NC_5H_{10}), 3.03-3.38 (m, 4H, 2,5- NC_5H), 3.55-3.61 (m, 2H, 2,5- NC_5H), 3.61-3.69 (m, 2H, 2,5- NC_5H), 3.91-4.07 (m, 2H, 2,5- NC_5H); ^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.26$ ($Sn(CH_3)_2$, $^1J_{C-Sn} = 630$ Hz), 22.68, 24.04, 25.08, 25.54, 26.10, 26.19, 48.85, 51.22, 52.28, 52.32 (CH_2 , NC_5H_{10}), 78.34 (C_q , $C \rightarrow Sn$, $^1J_{C-Sn} = 535$ Hz), 112.83 (C_q , CNC_5H_{10}), 172.02 (C_q , CNC_5H_{10}); ^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -145.05$. **Elementaranalyse:** ber. $C_{26}H_{46}Cl_2N_4Sn$; 517.64 $g \cdot mol^{-1}$: C, 52.42; H, 7.88; N, 9.06. gef.: C, 52.28; H, 7.99; N 8.88.

6 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Data	24
Empirical formula	$C_{50}H_{70}B_4O_8Zr$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	933.52
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	11.014(14)
b (Å)	12.813(16)
c (Å)	18.79(2)
α (°)	91.75(4)
β (°)	92.96(3)
γ (°)	115.19(3)
Volume (Å ³)	2392(5)
Z	2
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.296
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.282
$F(000)$	988
Theta range for collection	1.09 to 26.37°
Reflections collected	42453
Independent reflections	9761
Minimum/maximum transmission	0.6740/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	9761 / 560 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0382$, $wR^2 = 0.0812$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0524$, $wR^2 = 0.0874$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.534 / -0.454

Data	26
Empirical formula	$C_{36}H_{59}B_5Cl_2O_8Sn$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	863.47
Temperature (K)	103(2)
Radiation, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	11.027(7)
<i>b</i> (Å)	11.349(7)
<i>c</i> (Å)	18.148(11)
α (°)	94.533(15)
β (°)	93.483(13)
γ (°)	108.11(2)
Volume (Å ³)	2143(2)
<i>Z</i>	2
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.338
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.766
<i>F</i> (000)	896
Theta range for collection	1.13 to 26.76°
Reflections collected	30828
Independent reflections	9106
Minimum/maximum transmission	0.6390/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	9106 / 487 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0457$, $wR^2 = 0.1012$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0537$, $wR^2 = 0.1056$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.952 / -1.439

Data	33
Empirical formula	$C_{34}H_{20}BF_5$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	534.31
Temperature (K)	103(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	10.511(5)
<i>b</i> (Å)	10.807(4)
<i>c</i> (Å)	13.171(5)
α (°)	85.984(11)
β (°)	73.685(14)
γ (°)	65.166(13)
Volume (Å ³)	1301.2(10)
<i>Z</i>	2
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.364
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.103
<i>F</i> (000)	548
Theta range for collection	1.613 to 26.458°
Reflections collected	22260
Independent reflections	5351
Minimum/maximum transmission	0.6222/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	5351 / 361 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0380$, $wR^2 = 0.0972$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0446$, $wR^2 = 0.1023$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.355 / -0.228

Data	38a
Empirical formula	$C_{49}H_{62}B_4Cl_{10}N_4$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	1104.76
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$C2/c$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	37.453(5)
b (Å)	14.3876(18)
c (Å)	23.599(3)
α (°)	90
β (°)	121.361(4)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	10859(2)
Z	8
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.352
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.552
$F(000)$	4592
Theta range for collection	1.273 to 26.796°
Reflections collected	89738
Independent reflections	11580
Minimum/maximum transmission	0.6468/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	11580 / 604 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0627$, $wR^2 = 0.1320$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1305$, $wR^2 = 0.1604$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.748 / -0.624

Data	40
Empirical formula	$C_{30}H_{35}BN_2$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	434.41
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	11.109(3)
b (Å)	15.466(6)
c (Å)	15.107(4)
α (°)	90
β (°)	107.91(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2469.7(13)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.168
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.067
$F(000)$	936
Theta range for collection	1.934 to 26.370°
Reflections collected	42983
Independent reflections	5042
Minimum/maximum transmission	0.6489/0.7456
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	5042 / 298 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.014
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0418$, $wR^2 = 0.0969$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0618$, $wR^2 = 0.1069$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.209 / -0.241

Data	41
Empirical formula	$C_{17.50}H_{21.50}B_{0.50}N_2$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	265.27
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	9.4188(19)
<i>b</i> (Å)	11.2332(16)
<i>c</i> (Å)	15.469(3)
α (°)	72.648(6)
β (°)	76.383(5)
γ (°)	80.355(6)
Volume (Å ³)	1509.9(5)
<i>Z</i>	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.167
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.068
<i>F</i> (000)	572
Theta range for collection	1.407 to 26.653°
Reflections collected	2534
Independent reflections	2406
Minimum/maximum transmission	0.5775/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	2406 / 363 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0492$, $wR^2 = 0.1213$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0634$, $wR^2 = 0.1323$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.136 / -0.146

Data	43
Empirical formula	$C_{38}H_{47}BN_2$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	542.58
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	12.926(7)
b (Å)	8.894(5)
c (Å)	27.710(16)
α (°)	90
β (°)	102.448(19)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3111(3)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.159
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.066
$F(000)$	1176
Theta range for collection	1.505 to 25.682°
Reflections collected	23075
Independent reflections	5905
Minimum/maximum transmission	0.6205/0.7456
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	5905 / 377 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.012
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0573$, $wR^2 = 0.1100$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1186$, $wR^2 = 0.1313$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.226 / -0.233

Data	44
Empirical formula	$C_{28}H_{32}B_{0.50}N_2S_{0.50}$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	417.99
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	12.4277(7)
<i>b</i> (Å)	12.8742(8)
<i>c</i> (Å)	16.2723(10)
α (°)	80.806(2)
β (°)	74.506(2)
γ (°)	66.550(2)
Volume (Å ³)	2297.5(2)
<i>Z</i>	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.208
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.113
<i>F</i> (000)	898
Theta range for collection	1.301 to 26.819°
Reflections collected	45119
Independent reflections	9795
Minimum/maximum transmission	0.6455/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	9795 / 559 / 0
Goodness-of-fit on F^2	0.736
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0695$, $wR^2 = 0.1842$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0851$, $wR^2 = 0.2005$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1.352 / -1.050

Data	45
Empirical formula	$C_{58}H_{65}BN_4$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	828.95
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P \bar{1}$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	11.955(3)
b (Å)	12.581(2)
c (Å)	18.073(3)
α (°)	70.577(15)
β (°)	77.751(14)
γ (°)	64.484(11)
Volume (Å ³)	2305.8(9)
Z	2
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.194
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.069
$F(000)$	892
Theta range for collection	2.398 to 26.372°
Reflections collected	61518
Independent reflections	9425
Minimum/maximum transmission	0.7048/0.7456
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	9425 / 568 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0402$, $wR^2 = 0.0938$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0511$, $wR^2 = 0.1004$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.298 / -0.236

Data	51
Empirical formula	$C_{20}H_{39}BClN_3$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	367.80
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P21/c$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	8.9907(3)
b (Å)	10.8986(4)
c (Å)	21.1195(8)
α (°)	90
β (°)	98.072(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2048.91(13)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.192
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.195
$F(000)$	808
Theta range for collection	2.107 to 26.776°
Reflections collected	26360
Independent reflections	4374
Minimum/maximum transmission	0.6767/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	4374 / 232 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0409$, $wR^2 = 0.0872$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0644$, $wR^2 = 0.0957$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.317 / -0.276

Data	52
Empirical formula	C ₃₂ H ₅₈ BN ₅
Formula weight (g·mol ⁻¹)	523.64
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK _α 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	9.7624(7)
<i>b</i> (Å)	21.2230(15)
<i>c</i> (Å)	15.7861(11)
α (°)	90
β (°)	103.709(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3177.5(4)
Z	4
Calculated density (Mg·m ⁻³)	1.095
Absorbtion coefficient (mm ⁻¹)	0.064
<i>F</i> (000)	1160
Theta range for collection	1.638 to 26.757°
Reflections collected	28286
Independent reflections	6767
Minimum/maximum transmission	0.6196/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / parameters / restraints	6767 / 349 / 0
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029
Final R indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0528, wR ² = 0.1369
R indices (all data)	R ₁ = 0.0686, wR ² = 0.1473
Maximum/minimum residual electron density (e·Å ⁻³)	0.496 / -0.344

Data	53
Empirical formula	$C_{37}H_{60}BN_5$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	585.71
Temperature (K)	100(2)
Radiation, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	10.377(3)
b (Å)	17.177(5)
c (Å)	19.893(7)
α (°)	90
β (°)	103.124(12)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3453.5(18)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.127
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.066
$F(000)$	1288
Theta range for collection	2.338 to 26.022°
Reflections collected	69313
Independent reflections	6791
Minimum/maximum transmission	0.6328/0.7455
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	6791 / 394 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.106
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0876$, $wR^2 = 0.2355$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1052$, $wR^2 = 0.2506$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.654 / -0.382

Data	54
Empirical formula	$C_{22}H_{28}B_2N_2O_4$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	406.08
Temperature (K)	103(2)
Radiation, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/m$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	5.2980(8)
b (Å)	10.8583(16)
c (Å)	9.2234(13)
α (°)	90
β (°)	104.307(5)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	514.14(13)
Z	1
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.312
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.088
$F(000)$	216
Theta range for collection	2.279 to 26.780°
Reflections collected	5252
Independent reflections	1157
Minimum/maximum transmission	0.6219/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	1157 / 73 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.047
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0366$, $wR^2 = 0.0932$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0415$, $wR^2 = 0.0968$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.336 / -0.207

Data	55
Empirical formula	$C_{54}H_{66}B_2N_4O_4$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	856.72
Temperature (K)	103(2)
Radiation, λ (Å)	$MoK\alpha$ 0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Cmca</i>
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	10.924(4)
<i>b</i> (Å)	15.753(7)
<i>c</i> (Å)	27.040(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	4653(3)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.223
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	0.076
<i>F</i> (000)	1840
Theta range for collection	1.506 to 26.731°
Reflections collected	14839
Independent reflections	2596
Minimum/maximum transmission	0.5540/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	2596 / 156 / 0
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0456$, $wR^2 = 0.1041$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0629$, $wR^2 = 0.1123$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.310 / -0.278

Data	56
Empirical formula	$C_{26}H_{46}Cl_2N_4Sn$
Formula weight ($g \cdot mol^{-1}$)	604.26
Temperature (K)	296(2)
Radiation, λ (Å)	MoK_{α} 0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	10.291(3)
b (Å)	21.844(7)
c (Å)	12.742(5)
α (°)	90
β (°)	106.679(18)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2743.9(16)
Z	4
Calculated density ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.463
Absorbtion coefficient (mm^{-1})	1.148
$F(000)$	1256
Theta range for collection	1.865 to 26.371°
Reflections collected	25351
Independent reflections	5604
Minimum/maximum transmission	0.6568/0.7454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / parameters / restraints	5604 / 300 / 2
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0135$, $wR^2 = 0.0345$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0137$, $wR^2 = 0.0346$
Maximum/minimum residual electron density ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.332 / -0.234

7 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Dissertation selbstständig ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist bislang keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden und auch nicht veröffentlicht worden.

Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5792-5793.
- [2] F. Jäkle, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 1107-1121.
- [3] F. Jäkle, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 3985-4022.
- [4] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 61* (Eds.: F. H. Anthony, J. F. Mark), Academic Press, **2013**, pp. 1-53.
- [5] J. O. C. Jimenez-Halla, E. Matito, M. Sola, H. Braunschweig, C. Hörl, I. Krummenacher, J. Wahler, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6740-6747.
- [6] W. A. N. Paul J. Fagan, Joseph C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 1880-1889.
- [7] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [8] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2979-2981.
- [9] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *307*, 157-165.
- [10] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *304*, 271-282.
- [11] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 68-71.
- [12] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Organometallics* **2015**, *34*, 229-235.
- [13] F. Ge, G. Kehr, C. G. Daniliuc, C. Mück-Lichtenfeld, G. Erker, *Organometallics* **2015**, *34*, 4205-4208.
- [14] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailander, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Muller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chemical Science* **2015**, *6*, 5922-5927.
- [15] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10903-10914.
- [16] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, K. Groß, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 1525-1530.
- [17] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4250-4252.
- [18] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 14292-14304.
- [19] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [20] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chemical Science* **2012**, *3*, 1814-1818.
- [21] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 2885-2888.
- [22] *Proceedings of the Chemical Society* **1964**, 385-434.
- [23] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2955-2958.
- [24] J. Wahler, *Dissertation* **2012**.

- [25] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20169-20177.
- [26] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [27] G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 330-331.
- [28] C.-W. So, D. Watanabe, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2008**, *27*, 3496-3501.
- [29] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8975-8978.
- [30] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 12229-12233.
- [31] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angewandte Chemie* **1976**, *88*, 450-451.
- [32] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angewandte Chemie* **1977**, *89*, 43-44.
- [33] G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *246*, 141-149.
- [34] G. E. Herberich, B. Heßner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka, *Angewandte Chemie* **1983**, *95*, 1024-1025.
- [35] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *308*, 153-166.
- [36] G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, D. P. J. Köffer, J. A. K. Howard, *Angewandte Chemie* **1986**, *98*, 177-178.
- [37] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *319*, 311-326.
- [38] G. E. Herberich, U. Büschges, B. A. Dunne, B. Heßner, N. Klaff, D. P. J. Köffer, K. Peters, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *372*, 53-60.
- [39] G. E. Herberich, I. Hausmann, N. Klaff, *Angewandte Chemie* **1989**, *101*, 328-329.
- [40] P. Braunstein, G. E. Herberich, M. Neuschütz, M. U. Schmidt, U. Englert, P. Lecante, A. Mosset, *Organometallics* **1998**, *17*, 2177-2182.
- [41] Gerhard E. Herberich, Hartmut J. Eckenrath, T. Wagner, R. Wang, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 1396-1401.
- [42] N. Auvray, T. S. Basu Baul, P. Braunstein, P. Croizat, U. Englert, G. E. Herberich, R. Welter, *Dalton Transactions* **2006**, 2950-2958.
- [43] D. A. Loginov, D. V. Muratov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, A. R. Kudinov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3646-3651.
- [44] D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, G. E. Herberich, A. R. Kudinov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3251-3259.
- [45] J. Chen, S. Chen, L. Zhong, H. Feng, Y. Xie, R. B. King, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 1351-1360.
- [46] J. B. Åberg, J. Nyhlén, B. Martín-Matute, T. Privalov, J.-E. Bäckvall, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9500-9501.
- [47] D. Mavrynsky, M. Päiviö, K. Lundell, R. Sillanpää, L. T. Kanerva, R. Leino, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 1317-1320.
- [48] J. Nyhlén, T. Privalov, J.-E. Bäckvall, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 5220-5229.
- [49] M. Ishio, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 537-544.

- [50] A. Träff, R. Lihammar, J.-E. Bäckvall, *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 3917-3921.
- [51] R. P. Kelly, T. D. M. Bell, R. P. Cox, D. P. Daniels, G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, X. F. Le Goff, G. Lemercier, A. Martinez, J. Wang, D. Werner, *Organometallics* **2015**, *34*, 5624-5636.
- [52] R. Stefak, A. M. Sirven, S. Fukumoto, H. Nakagawa, G. Rapenne, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *287*, 79-88.
- [53] J. S. Merola, R. A. Gentile, G. B. Ansell, M. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* **1982**, *1*, 1731-1733.
- [54] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10843-10851.
- [55] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2977-2980.
- [56] J. Bauer, H. Braunschweig, C. Hörl, K. Radacki, J. Wahler, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 13396-13401.
- [57] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12852-12855.
- [58] M. Garcia, L. Fomina, S. Fomine, *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 2515-2519.
- [59] J. Casado, R. Ponce Ortiz, J. T. Lopez Navarrete, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5672-5686.
- [60] Z. B. Henson, K. Mullen, G. C. Bazan, *Nat Chem* **2012**, *4*, 699-704.
- [61] J. Fiedler, S. Zališ, A. Klein, F. M. Hornung, W. Kaim, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3039-3043.
- [62] A. R. Bishop, D. K. Campbell, K. Fesser, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1981**, *77*, 253-264.
- [63] J. E. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1981**, *77*, 319-332.
- [64] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Reviews of Modern Physics* **1988**, *60*, 781-850.
- [65] L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 3955-3961.
- [66] Y. Shimoï, S. Abe, *Physical Review B* **1994**, *50*, 14781-14784.
- [67] A. J. W. Tol, *Synthetic Metals* **1995**, *74*, 95-98.
- [68] Y. Furukawa, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 15644-15653.
- [69] A. J. W. Tol, *Chemical Physics* **1996**, *208*, 73-79.
- [70] C. Lambert, G. Nöll, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8434-8442.
- [71] Y. Gao, C.-G. Liu, Y.-S. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 5380-5384.
- [72] M. Kozaki, Y. Yonezawa, K. Okada, *Organic Letters* **2002**, *4*, 4535-4538.
- [73] T. Nishinaga, A. Wakamiya, D. Yamazaki, K. Komatsu, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3163-3174.
- [74] S. Fratiloiu, F. C. Grozema, Y. Koizumi, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, S. P. Dudek, L. D. A. Siebbeles, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 5984-5993.
- [75] S. Zheng, S. Barlow, C. Risko, T. L. Kinnibrugh, V. N. Khurstalev, S. C. Jones, M. Y. Antipin, N. M. Tucker, T. V. Timofeeva, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, S. R. Marder, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1812-1817.

- [76] T. J. Savenije, A. Sperlich, H. Kraus, O. Poluektov, M. Heeney, V. Dyakonov, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 16579-16584.
- [77] G. E. Herberich, H. Ohst, *Chemische Berichte* **1985**, *118*, 4303-4313.
- [78] J. J. Eisch, J. E. Galle, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4436-4137.
- [79] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [80] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2010**, *29*, 5132-5139.
- [81] H. Braunschweig, J. Maier, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6353-6359.
- [82] J. H. Barnard, S. Yruegas, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2016**, *35*, 929-931.
- [83] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, K. Ferkinghoff, K. Kraft, K. Radacki, J. Wahler, *Organometallics* **2011**, *30*, 3210-3216.
- [84] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 9858-9861.
- [85] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11724-11726.
- [86] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 17844-17849.
- [87] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6347-6351.
- [88] K. Huang, S. A. Couchman, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 8957-8968.
- [89] K. Huang, C. D. Martin, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 1869-1875.
- [90] J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 9985-9991.
- [91] K. Huang, C. D. Martin, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 330-337.
- [92] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 18358-18361.
- [93] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 6658-6661.
- [94] Y. Li, R. K. Siwatch, T. Mondal, Y. Li, R. Ganguly, D. Koley, C.-W. So, *Inorganic Chemistry* **2017**.
- [95] D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow, A. Dudzik, M. Szaleniec, S.-Y. Liu, J. Heider, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 2599-2601.
- [96] H. Lee, S.-Y. Liu, **2017**, e55154.
- [97] K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3200-3205.
- [98] H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kupfer, J. Wahler, *Organometallics* **2013**, *32*, 6800-6803.
- [99] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9604-9606.
- [100] A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 941-947.
- [101] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4247-4249.
- [102] T. L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*, Academic Press, New York, **1961**.

- [103] H. Lee, M. Fischer, B. K. Shoichet, S.-Y. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12021-12024.
- [104] Y. K. Kang, P. Deria, P. J. Carroll, M. J. Therien, *Organic Letters* **2008**, *10*, 1341-1344.
- [105] A. Sundararaman, F. Jäkle, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *681*, 134-142.
- [106] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 719-728.
- [107] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188-1194.
- [108] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [109] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- [110] M. Albrecht, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 5822-5822.
- [111] D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 9307-9387.
- [112] E. Buchner, L. Feldmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1903**, *36*, 3509-3517.
- [113] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [114] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, *7*, 141-142.
- [115] K. Öfele, *Angewandte Chemie* **1969**, *81*, 936-936.
- [116] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 361-363.
- [117] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 39-92.
- [118] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 256-266.
- [119] J. Chu, D. Munz, R. Jazzar, M. Melaimi, G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 7884-7887.
- [120] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 100-110.
- [121] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Organic Letters* **1999**, *1*, 953-956.
- [122] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 18-29.
- [123] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [124] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3206-3209.
- [125] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [126] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [127] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439-441.
- [128] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 9444-9447.
- [129] R. Breslow, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 3719-3726.
- [130] D. Seebach, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1979**, *18*, 239-258.

- [131] J. Rehbein, S.-M. Ruser, J. Phan, *Chemical Science* **2015**, *6*, 6013-6018.
- [132] H. Staudinger, O. Kupfer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 501-509.
- [133] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [134] P. S. Skell, R. C. Woodworth, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 4496-4497.
- [135] G. Wittig, F. Wingler, *Chemische Berichte* **1964**, *97*, 2146-2164.
- [136] H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 977-1050.
- [137] T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X. F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5947-5950.
- [138] H. Heuclin, S. Y. F. Ho, X. F. Le Goff, C.-W. So, N. Mézailles, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 8774-8777.
- [139] S. Molitor, V. H. Gessner, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 11858-11862.
- [140] K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 14399-14408.
- [141] C. Kupper, S. Molitor, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 347-353.
- [142] S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 15517-15520.
- [143] V. H. Gessner, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 12011-12023.
- [144] S. Molitor, V. H. Gessner, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 7843-7847.
- [145] S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 2527-2531.
- [146] S. Molitor, V. H. Gessner, *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *457*, 29-33.
- [147] H. G. Viehe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1967**, *6*, 767-778.
- [148] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chemische Berichte* **1970**, *103*, 1198-1208.
- [149] N. von Kutepow, *Angewandte Chemie* **1972**, *84*, 367-367.
- [150] K. A. DeKorver, H. Li, A. G. Lohse, R. Hayashi, Z. Lu, Y. Zhang, R. P. Hsung, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 5064-5106.
- [151] T. Lu, R. P. Hsung, *ARKIVOC : free online journal of organic chemistry / Arkat-USA, Inc* **2014**, *2014*, 127-141.
- [152] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 11804-11808.
- [153] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 10503-10512.
- [154] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, M. Hesse, H. Meier, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage 2011*, Thieme, **2014**.
- [155] S. Schwendemann, R. Frohlich, G. Kehr, G. Erker, *Chemical Science* **2011**, *2*, 1842-1849.
- [156] G. Sandroock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn, *Applied Physics A* **2005**, *80*, 687-690.
- [157] M. Suginome, M. Shirakura, A. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14438-14439.
- [158] M. Haase, U. Klingebiel, *Angewandte Chemie* **1985**, *97*, 335-336.
- [159] P. Paetzold, *Advances in Inorganic Chemistry* **1987**, *31*, 123-170.
- [160] B. Kröckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 866-868.
- [161] A. Herrmann, *mündliche Mitteilungen*.

- [162] M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8212-8220.
- [163] S. Winstein, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 6524-6525.
- [164] R. C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 3608-3615.
- [165] P. v. R. Schleyer, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1115-1118.
- [166] P. K. Freeman, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 1998-2001.
- [167] P. Paetzold, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, *93*, 39-50.
- [168] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10034-10037.
- [169] X. Liu, Y. Zhang, B. Li, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8333-8337.
- [170] E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas, K. L. Kirk, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 6092-6101.
- [171] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 395-397.
- [172] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5350-5354.
- [173] A. Bonet, H. Gulyás, E. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 5130-5134.
- [174] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7158-7161.
- [175] C. Pubill-Ulldemolins, A. Bonet, C. Bo, H. Gulyás, E. Fernández, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 1121-1126.
- [176] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 9594-9607.
- [177] S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 7082-7098.
- [178] D. Prieschl, *mündliche Mitteilungen*.
- [179] G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 131-133.
- [180] J. D. F. L. Watts, R. Pettit, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 3254-.
- [181] R. Gompper, G. Seybold, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, *7*, 824-826.
- [182] H. Kimling, A. Krebs, *Angewandte Chemie* **1972**, *84*, 952-953.
- [183] G. Maier, *Angewandte Chemie* **1974**, *86*, 491-505.
- [184] L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 1973-1974.
- [185] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343-370.
- [186] H. Irgartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19*, 211-212.
- [187] P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chemische Berichte* **1988**, *121*, 195-205.
- [188] T. Bally, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 6616-6619.
- [189] K. Onuma, K. Suzuki, M. Yamashita, *Organic Letters* **2015**, *17*, 1212-1215.
- [190] S. L. Manatt, *Organic Magnetic Resonance* **1980**, *13*, 234-234b.
- [191] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chemische Berichte* **1995**, *128*, 245-250.