

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

# SYNTHESE UND REAKTIVITÄT NEUER IMINOBORANE



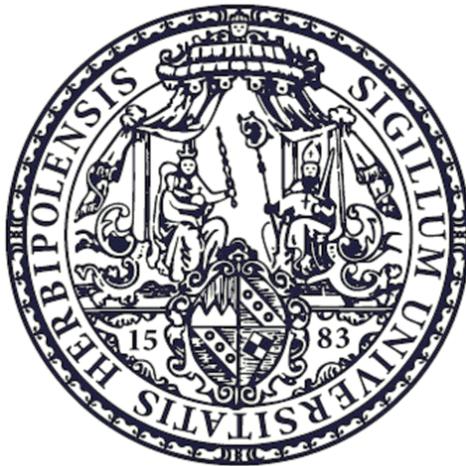
Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades

**Lena Winner**

Würzburg 2018



# SYNTHESE UND REAKTIVITÄT NEUER IMINOBORANE



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES

DER

JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON

**LENA WINNER**

AUS WÜRZBURG

WÜRZBURG 2018



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 09.08.2018

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
3. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. Florian Beuerle

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 12.10.2018

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



Die vorliegende Arbeit wurden im Zeitraum Januar 2015 bis August 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.



Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**“Cleavage of BN Triple Bonds by Main Group Reagents“**

L. Winner, A. Hermann, G. Belanger-Chabot, O. F. Gonzalez-Belman, J. O. C. Jimenez-Halla, H. Kelch, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8210–8213.

**“Intriguing Migrations in Transient Iminoborane Adducts: Two New Pathways to Aminoboranes“**

L. Winner, G. Bélanger-Chabot, M. A. Celik, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9349–9351.

**“Spontaneous Metal-Free Transfer Hydrogenation of Iminoborane with Ammonia Borane and Amine Boranes“**

L. Winner, W. C. Ewing, K. Geetharani, T. Dellermann, B. Jouppi, T. Kupfer, M. Schäfer, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *38*, 12275–12279.

*Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.*



## Abkürzungsverzeichnis:

Å	Angström = $10^{-10}$ m
Ar	Aryl
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
ber.	Berechnet
br.	Breit
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	Beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CAAC	Cyclisches(Alkyl)(Amino)Carben
CAACMe	1-(2,6- <i>Diisopropylphenyl</i> )-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
Catechol	1,2-Dihydroxybenzol
CCD	Charge-Coupled-Device
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CIF	Crystallographic Information File
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
d. h.	Das heisst
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
Dur	Duryl
et al.	Et alii (lat.: und andere)
Et	Ethyl
exp.	Experimentell
g	Gramm
G	Freie Energie, Gibbs-Energie
°	Grad
gef.	Gefunden
Hz	Hertz
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IDip	1,3-Bis-(2,6- <i>Diisopropylphenyl</i> )-imidazol-2-yliden

IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IiPr <sup>Me</sup>	1,3-Bis(isopropyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
L	Ligand
LB	Lewisbase
LS	Lewissäure
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
m	Multipllett
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
Min	Minute
mmol	Millimol
mL	Milliliter
nm	Nanometer
NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
Mol	Mol
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
q	Quartett (NMR)
R	Beliebiger Substituent (sofern nicht anders angegeben)
s	Singulett (NMR)
t	Triplet (NMR)
Tep	1,3,5-Triisopropylphenyl
Thexyl	2,3-Dimethylbutyl

Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
Tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl
Tp	1,5-Diphenylphenyl
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
vgl.	vergleiche
UV-Vis	Ultraviolett-Sichtbar (engl. Ultraviolet-Visible)
z. B.	zum Beispiel
$\delta$	Chemische Verschiebung



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Isosteres und isoelektronisches Verhältnis der CC- und BN-Einheiten.....	1
1.2	Vergleich von Amminboranen, Aminoboranen und Iminoboranen mit den jeweiligen Kohlenstoffanaloga .....	3
1.3	Darstellung von Iminoboranen.....	6
1.4	Reaktivitäten von Iminoboranen .....	11
1.4.1	Allgemein .....	11
1.4.2	Polare Additionsreaktionen .....	15
1.4.3	Cycloadditionen .....	20
1.4.4	Reaktivitäten gegenüber Übergangsmetallen.....	22
1.4.5	Reaktivitäten gegenüber Silylenen.....	25
1.4.6	Rhodiumvermittelte Azaborininsynthese .....	26
1.5	Amminboran als Hydrierungsreagenz.....	28
2	Ergebnisse und Diskussion.....	31
2.1	Hydrierung von Iminoboranen mit Amminboranen.....	31
2.2	Synthese neuartiger Iminoborane.....	39
2.2.1	Untersuchungen zur Darstellung von Ferrocenyl-substituierten Iminoboranen ....	39
2.2.1.1	Chlorsilan-Eliminierung .....	39
2.2.1.2	Hydrogenchlorid-Eliminierung.....	42
2.2.1.3	N <sub>2</sub> -Eliminierung.....	43
2.2.2	Synthese von 1,4-Bis[{ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino}-Chlor-boranyl]-durylen	45
2.2.3	Versuchte Darstellung des ( <i>tert</i> -Butylimino)-bis- bzw. tris(trifluormethyl)phenylborans .....	48
2.2.4	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran .....	53
2.2.5	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran.....	60
2.2.6	Reaktivitäten des ( <i>tert</i> -Butylimino)-2,4,6-triethylphenylborans <b>25</b> .....	64
2.2.6.1	Rhodiumkatalysierte Synthese des Azaborinins <b>27</b> .....	64

2.2.6.2	Reaktivität von <b>25</b> gegenüber cAAC .....	65
2.3	Reaktivitäten von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran, Di- <i>tert</i> -butyliminoboran und Pentafluorphenyl-( <i>tert</i> -butyl)iminoboran.....	71
2.3.1	Reaktivität von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran und Di- <i>tert</i> -butyliminoboran gegenüber Tris(pentafluorphenyl)boran.....	71
2.3.2	Reaktivität von ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran gegenüber IDip.....	75
2.3.3	Reaktivität von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran gegenüber dem Bis(amidinato)silylen <b>XCVI</b> .....	77
2.3.4	Reaktivitätsstudien von Pentafluorphenyl-( <i>tert</i> -butyl)iminoboran .....	82
3	Zusammenfassung .....	87
4	Summary.....	95
5	Experimentalteil.....	103
5.1	Allgemeine Arbeits- und Messtechniken .....	103
5.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	103
5.2	Synthese und Charakterisierung.....	105
5.2.1	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran mit Amminboran ( <b>1</b> ) .....	106
5.2.2	Reaktion von <b>1</b> mit IPr ( <b>2</b> ).....	107
5.2.3	Reaktion von <b>1</b> mit HCl ( <b>3</b> ).....	108
5.2.4	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylammin)-Durylboran ( <b>4</b> ).....	109
5.2.5	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylammin)-2,4,5-triisopropylphenylphenylboran ( <b>5</b> ) .....	110
5.2.6	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylamino)durylboran ( <b>6</b> ).....	111
5.2.7	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylamino)-2,4,6-triisopropylphenylboran ( <b>7</b> ) .....	112
5.2.8	Synthese von Dichlor(ferrocenyl)boran ( <b>LXXV</b> ) .....	113
5.2.9	Synthese von Ferrocenyl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran ( <b>8</b> ) .....	113
5.2.10	Synthese von Ferrocenyl( <i>tert</i> -butylamino)chlorboran ( <b>9</b> ) .....	114
5.2.11	Synthese von Bisferrocenylchlorboran ( <b>11</b> ).....	115
5.2.12	Synthese von Bis{[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboranyl}durylen ( <b>14</b> )..	116
5.2.13	Synthese von Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-[ <i>tert</i> -butyl-(trimethylsilyl)amino]boran ( <b>20</b> ).....	117

5.2.14	Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran ( <b>21</b> ) .....	119
5.2.15	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran ( <b>22</b> ).....	120
5.2.16	Synthese von 1,3,5-(Tris- <i>tert</i> -butyl)-2,4,6-tris(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)-dewar-borazin ( <b>23</b> ) .....	121
5.2.17	Synthese von Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran ( <b>XCV</b> ) .....	122
5.2.18	Synthese von Triethylphenyl[ <i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran ( <b>24</b> )...	123
5.2.19	Synthese von ( <i>tert</i> -Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran ( <b>25</b> ).....	124
5.2.20	Synthese von 1,3-(Di- <i>tert</i> -butyl)-2,4-(2,4,6-triethylphenyl)diazadiboretidin ( <b>26</b> ) .....	125
5.2.21	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-(2,4,6-triethylphenyl)-azaborinin ( <b>27</b> ) .....	126
5.2.22	Synthese des 1,2-Azaborilidins <b>31</b> .....	127
5.2.23	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran und Tris(pentafluorphenyl)boran ( <b>32</b> ) ...	129
5.2.24	Reaktion zwischen ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran und Tris(pentafluorphenyl)-boran ( <b>33</b> ) .....	130
5.2.25	Reaktion von IPr und ( <i>tert</i> -Butylimino)mesitylboran ( <b>34</b> ) .....	131
5.2.26	Reaktion von Di- <i>tert</i> -butyliminoboran mit Bis[ <i>N,N'</i> -diisopropylbenzamidinato(-)]silylen( <b>35</b> ).....	132
5.2.27	Reaktion von Triisopropylphenylphosphan und dem Pentafluorphenyl( <i>tert</i> -butyl)iminoboran ( <b>37</b> ) .....	133
6	Anhang.....	135
6.1	Kristalldaten und Parameter der Molekülbestimmung.....	135
6.2	Formelverzeichnis .....	141
7	Literaturverzeichnis .....	145



# 1 EINLEITUNG

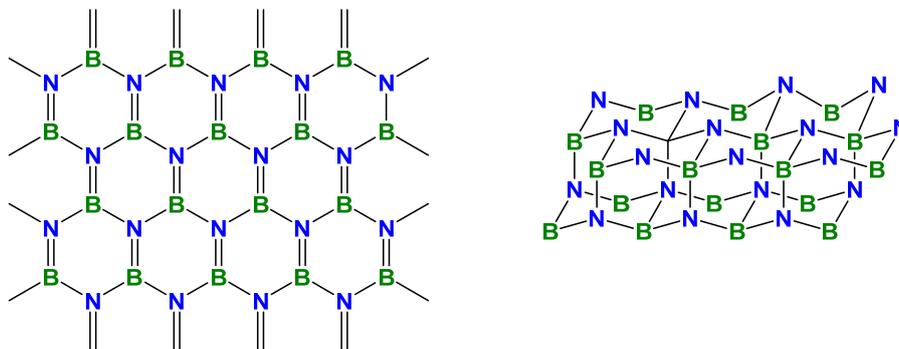
## 1.1 ISOSTERES UND ISOELEKTRONISCHES VERHÄLTNIS DER CC- UND BN-EINHEITEN

Seit den Arbeiten von Dewar *et al.* zur Chemie der BN-Heterocyclen in den 1950ern und 1960ern,<sup>[1-4]</sup> gewann die isostere Beziehung zwischen „BN“ und „CC“ immer mehr an Aufmerksamkeit und ist bis heute Schwerpunkt aktueller Forschung.<sup>[5]</sup> Isostere Moleküle zeichnen sich durch ihren analogen Aufbau und gleicher Atomanzahl aus. Falls die Verbindungen zudem die gleiche Elektronenkonfiguration aufweisen, werden diese als isoelektronisch zueinander bezeichnet. Die Theorie der Isosterie ermöglicht den Vergleich von isosteren Verbindungen und deren chemischen und strukturellen Eigenschaften.<sup>[6]</sup> Werden zwei Kohlenstoffatome durch ein Stickstoff- sowie ein Boratom ersetzt, werden Systeme gebildet, die isoelektronisch zu den jeweiligen Kohlenstoffanaloga sind.<sup>[7-8]</sup> Durch die Substitution von CC- durch BN-Einheiten verändert sich die Struktur der jeweiligen Verbindungen jedoch meist nicht. Allerdings verändert der BN-Austausch die chemischen Eigenschaften und ermöglicht damit den Zugang zu einer Vielzahl bisher unbekannter Struktur motive mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[5]</sup> Das besonders starke Forschungsinteresse an dieser Isosterie beruht auf dem Vorhandensein eines starken Dipolmoments der BN-Bindungen, welches die elektronischen und optischen Eigenschaften beeinflusst.<sup>[5]</sup> Ferner gelten solche Verbindungen als mögliche Kandidaten für die Anwendung in der Biomedizin.<sup>[5, 9-12]</sup> Bis heute setzt sich diese Entwicklung vor allem bei der Erforschung BN-heterocyclischer Azaborinine,<sup>[13-22]</sup> aber auch für z. B. 1,2-BN-Cyclohexen, BN-Tetracene, BN-Anthracene, BN-Cyclohexan und BN-Stilbene fort.<sup>[11, 13, 23-26]</sup>

Elementarer Kohlenstoff kommt in mehreren allotropen Modifikationen, hauptsächlich als Graphit und Diamant vor. Graphit besitzt eine hohe Leitfähigkeit und ein metallisches Erscheinungsbild, wohingegen das isoelektronische Bornitrid (BN) in der graphenanalogen Struktur ein nichtleitender, farbloser Feststoff ist. Bornitrid kann zudem aber auch als Polymorph mit einer Diamantstruktur vorkommen, das sich als extrem hart erwiesen hat.<sup>[7]</sup> Die

Eigenschaften von Bornitrid sind, wie bei den Allotropen des Kohlenstoffs, abhängig von der jeweiligen Kristallmodifikation. Es existieren drei unterschiedliche Modifikationen: Die am häufigsten vorkommende hexagonale Modifikation  $\alpha$ -BN mit einer graphitanalogen Struktur, der Sphalerittyp  $\beta$ -BN, ähnlich zu kubischem Diamant und der Wurzittyp  $\gamma$ -BN, ähnlich zu dem hexagonalen Diamant (Abbildung 1). Graphit und  $\alpha$ -BN bestehen aus hexagonalen, planaren Ebenen mit starken Bindungen innerhalb und schwachen Bindungen zwischen den Schichten. Im Falle des Bornitrids sind die Hexagone in Deckung angeordnet, bei Graphit hingegen liegen diese versetzt vor. Aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz sind die  $\pi$ -Elektronen in  $\alpha$ -BN nicht wie beim Graphit über das gesamte  $\pi$ -System verteilt, sondern nur am Stickstoff lokalisiert und damit nicht frei beweglich. Das erklärt die Tatsache, dass Bornitrid ein farbloser Feststoff und Isolator ist.<sup>[27]</sup>

Bornitride finden heutzutage vielfältige Anwendungsmöglichkeiten und werden dabei vor allem in thermischen und bautechnischen Anwendungen eingesetzt. Beispielsweise wird Bornitrid als Nanosheet für die Entfernung von Öl, organischen Lösungsmitteln und Farbstoffen verwendet. Hierbei wird die außergewöhnlich große Oberfläche und damit die höhere Sorption dieser Verbindungsklasse ausgenutzt.<sup>[27-29]</sup>



**Abbildung 1** Struktur von hexagonalem  $\alpha$ -BN (links) und kubischem  $\beta$ -BN (rechts).

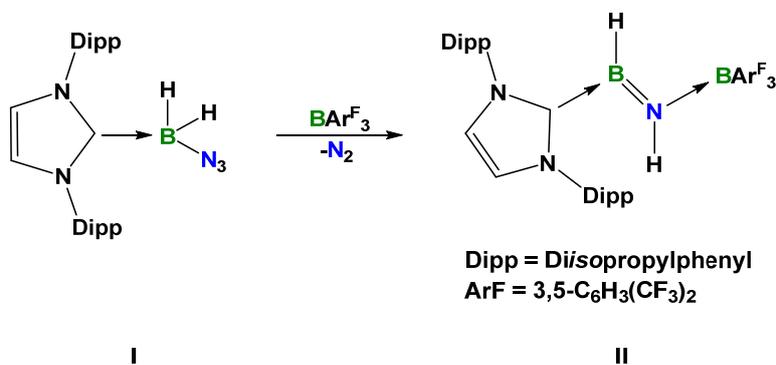
---

## 1.2 VERGLEICH VON AMMINBORANEN, AMINOBORANEN UND IMINOBORANEN MIT DEN JEWEILIGEN KOHLENSTOFFANALOGA

Vergleicht man Bor-Stickstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungsklassen miteinander, werden deutliche Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beobachtet. Beispielsweise ist Ethan  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  bei Raumtemperatur ein flüchtiges Gas ohne Dipolmoment, mit einer C-C-Bindungsdissoziationsenergie von  $90.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Das analoge Amminboran  $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$  hingegen weist eine starke intermolekulare Wechselwirkung auf, besitzt ein starkes Dipolmoment (5.2 D), eine B-N-Bindungsdissoziationsenergie von  $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  und liegt als Feststoff vor (Tabelle 1). Das Aminoboran  $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$  ist isoelektronisch zu dem gasförmigen Ethen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  und im Vergleich dazu thermodynamisch instabiler. Bei niedrigen Temperaturen liegt  $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$  als Monomer vor, bei Erwärmen auf Raumtemperatur wandelt sich dieses in ein Oligomer bzw. Polymer um. Das Aminoboran  $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$  hat eine Bindungsdissoziationsenergie von  $139.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  und ein Dipolmoment von 1.84 Debye.<sup>[17, 30-31]</sup> Das analoge Ethen hingegen besitzt kein Dipolmoment und eine deutlich höhere Bindungsdissoziationsenergie von  $174.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Das einfachste Iminoboran  $\text{HB}=\text{NH}$  existiert unter Standardbedingungen nur als das Trimer Borazin und konnte als diskretes Molekül nur in der Matrix nachgewiesen werden.<sup>[13, 32-36]</sup> Hierfür werden nach der photolytischen Bestrahlung des Amminborans  $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$  in einer Argonmatrix bei 5 K zwei starke Absorptionsbanden im IR-Spektrum detektiert, die auf das Hauptprodukt  $\text{HN}=\text{BH}$  hinweisen. Dieses Iminoboran besitzt ein Dipolmoment von 0.86 Debye und eine Bindungsdissoziationsenergie von  $176.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[35, 37-38]</sup> Ethin  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  hingegen besitzt eine deutlich höhere Bindungsdissoziationsenergie von  $230.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  und weist, ähnlich den vorherig genannten Kohlenstoffvertretern, kein Dipolmoment auf.<sup>[39]</sup> Chemisch unterscheiden sich die Analoga im Sinne der Reaktivität, beispielsweise bei Bindungsadditionen und die leichtere Bindungsspaltung der BN-Bindungen.<sup>[8, 40]</sup> Generell sind Iminoborane im Vergleich zu Alkinen reaktiver, so finden bereits bei tiefen Temperaturen Oligomerisierungsreaktionen, polare Additionen oder Substitutionen statt.<sup>[40]</sup>

Rivard *et al.* gelang es 2015 das Iminoboran  $\text{HB}=\text{NH}$  unter nasschemischen Bedingungen mit einer Lewisbase (LB) und einer Lewissäure (LA) zu stabilisieren (Schema 1). Dabei konnten

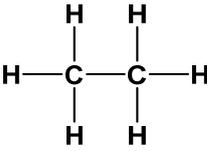
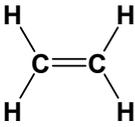
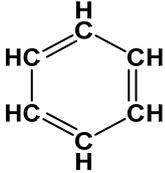
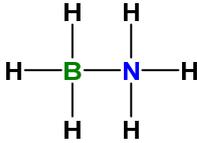
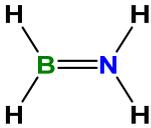
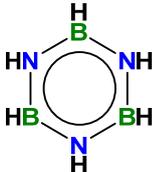
sie einen stabilen Komplex der Form  $LB-HB=NH-LA$  (**II**) isolieren. Diese Spezies wurde durch thermisch induzierte  $N_2$ -Eliminierung und 1,2-H-Wanderung, ausgehend von dem Hydrido(azido)boranaddukt **I** ( $NHC \cdot BH_2N_3$ ), synthetisiert.<sup>[41]</sup>



**Schema 1** Lewis-Säure-Base stabilisiertes Iminoboran  $HB=NH$  **II**.

Borazin, ein hexagonales Ringsystem mit alternierenden BN-Einheiten ist isoelektronisch zu Benzol und wird demzufolge auch als „anorganisches Benzol“ bezeichnet. Die Aromatizität dieser Verbindung wird aber bis heute noch kontrovers diskutiert.<sup>[17, 39, 42-44]</sup> Ähnlich zu Benzol ist Borazin eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu Benzol, neigt Borazin aber zu Additionsreaktionen an seine  $\pi$ -Bindungen von z. B. Wasser, Chlor, Methanol oder Bromwasserstoff. Dies belegt die deutlich schwächer ausgebildete Aromatizität von Borazin im Vergleich zu Benzol. Typische Reaktionen am Benzol hingegen sind elektrophile Ringsubstitutionen. Ähnlich dem Benzol, reagiert auch Borazin mit  $[(CH_3CN)_3Cr(CO)_3]$  unter Bildung eines Metall- $\pi$ -Komplexes. Jedoch ist das Ringsystem nicht wie im Falle des Benzols  $\eta^6$ -gebunden, sondern über die Stickstoff-Atome  $\eta^3$ -koordiniert und weist eine sesselförmige Anordnung auf, was wohl an den unterschiedlichen Atomradien von den Bor- und Stickstoffatomen, vor allem aber an der schwächer ausgebildeten „Aromatizität“ liegt.<sup>[8]</sup>

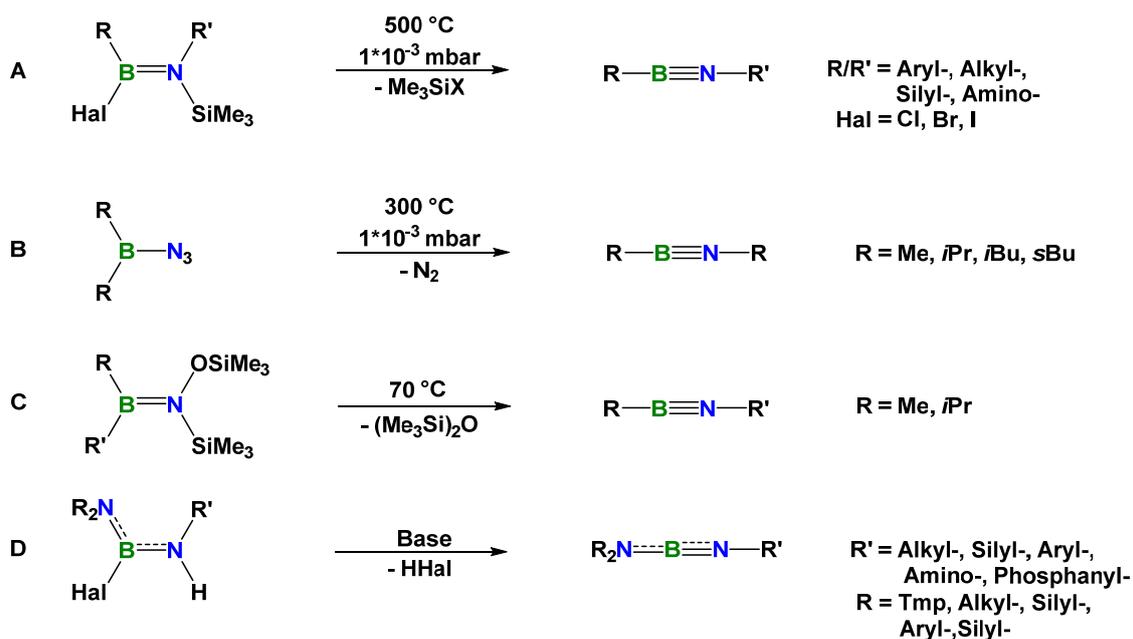
Werden die durchschnittlichen Bindungslängen und die Kraftkonstanten der isoelektronischen Analoga von BN und CC betrachtet, wird ein ähnlicher proportionaler Anstieg von der Einfach- über die Doppel- hin zur Dreifachbindung beobachtet. CC-Bindungen sind insgesamt stärker als die korrespondierenden isoelektronischen BN-Bindungen. Allerdings unterscheiden sich die einzelnen BN- bzw. CC-Bindungsabstände untereinander nur marginal (Tabelle 1).<sup>[39]</sup>

		$\text{HC}\equiv\text{CH}$	
Ethan	Ethen	Ethin	Benzol
$r_{\text{CC}} = 1.54 \text{ \AA}$	$r_{\text{CC}} = 1.33 \text{ \AA}$	$r_{\text{CC}} = 1.18 \text{ \AA}$	$r_{\text{CC}} = 1.40 \text{ \AA}$
BDE = 90.1 kcal/mol	BDE = 174.1 kcal/mol	BDE = 176.9 kcal/mol	
$\mu = 0 \text{ Debye}$	$\mu = 0 \text{ Debye}$	$\mu = 0 \text{ Debye}$	$\mu = 0 \text{ Debye}$
		$\text{HB}\equiv\text{NH}$	
Amminboran	Aminoboran	Iminoboran	Borazin
$r_{\text{BN}} = 1.58 \text{ \AA}$	$r_{\text{BN}} = 1.37 \text{ \AA}$	$r_{\text{BN}} = 1.22 \text{ \AA}$	$r_{\text{BN}} = 1.44 \text{ \AA}$
BDE = 27.2 kcal/mol	BDE = 139.7 kcal/mol	BDE = 176.9 kcal/mol	
$\mu = 5.2 \text{ Debye}$	$\mu = 1.84 \text{ Debye}$	$\mu = 0.86 \text{ Debye}$	$\mu = 0.50 \text{ Debye}$

**Tabelle 1** Vergleich der CC- und BN-Analoga anhand der Bindungslängen ( $r$ ), Bindungsdissoziatsenergie (BDE) und des Dipolmoments ( $\mu$ ).

### 1.3 DARSTELLUNG VON IMINOBORANEN

Besonders die Arbeitsgruppe um *Paetzold* leistete Pionierarbeiten in der Synthese von Iminoboranen und konnte einen enormen Beitrag zur Entdeckung ihrer Reaktivität beitragen. Grundsätzlich sind vier verschiedene Syntheserouten für Iminoborane bekannt: Die Halogensilan-Eliminierung (Schema 2, A), der Zerfall von Dialkylazidoboranen (B), die baseninduzierte HCl-Eliminierung (C) und der Zerfall von Dialkyl[silyl(silyloxy)-amino]boranen (D). Das erste Iminoboran, Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran, konnte die Gruppe um *Paetzold et al.* im Jahre 1979 synthetisieren. Dabei wurde, ausgehend von dem Aminoboran  $C_6F_5B(Cl)-N(SiMe_3)tBu$ , durch eine Gasphasenthermolyse (ca. 500 °C,  $10^{-3}$  mbar) Chlortrimethylsilan eliminiert und das entsprechende Iminoboran erhalten (Schema 2, A). Durch diese Reaktionsführung wird eine niedrige Konzentration der Reaktanden in der Gasphase gewährleistet und somit intermolekulare Reaktionen unterbunden. Anschließend kann die Oligomerisierung des Iminoborans durch Verdünnung und Lagerung bei tiefen Temperaturen verlangsamt werden. Die Gasphasenthermolyse hat sich in den darauffolgenden Jahren als die am häufigsten verwendete Darstellungsmöglichkeit für Iminoborane durchgesetzt.<sup>[40, 45]</sup> Die Voraussetzung an die Aminoboran-Präkursoren ist somit deren Sublimationsfähigkeit ohne Zersetzung, was den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Bor- bzw. Stickstoffatom für diese Methode erschwert.<sup>[40]</sup> Seit der Synthese des ersten Iminoborans konnten in den letzten Jahrzehnten mehr als 50 weitere Iminoborane dargestellt werden (Beispiele in Tabelle 2).<sup>[39, 46-59]</sup>



**Schema 2** Darstellungsmethoden von Iminoboranen.

Symmetrische Iminoborane mit sterisch anspruchsvollen Resten können über eine N<sub>2</sub>-Eliminierung dargestellt werden (Schema 2, B). Dabei zerfallen Dialkylazidoborane zu Iminoboranen thermisch mittels Gasphasenthermolyse bzw. in Lösung unter Stickstoffabspaltung, gefolgt von einer [1,2]-Wanderung eines Restes zum Stickstoffatom. Die Dialkylazidoboranzustufen werden aus den entsprechenden Chlorboranen mit einem Azidierungsmittel wie z. B. Lithiumazid oder Azidotrimethylsilan hergestellt. Um unerwünschte explosionsartige Zerfälle zu verhindern, werden bei dieser Syntheseroute sterisch anspruchsvolle Reste verwendet.<sup>[50, 60-61]</sup>

Die am wenigsten gängige Syntheseroute, ebenfalls von der Gruppe um *Paetzold* entwickelt, ist der Zerfall von Dialkyl[silyl(silyloxy)-amino]boranen R<sub>2</sub>B–N(OSiMe<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub> bei 70 °C in Lösung unter Abspaltung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O und anschließender [1,2]-Wanderung eines Restes zum Stickstoffatom zu RB≡NR (R = Me, *i*Pr) (Schema 2, C).<sup>[40, 62]</sup>

Neben *Paetzold* leistete die Arbeitsgruppe von *Nöth* ebenfalls einen wesentlichen Beitrag auf dem Gebiet der Iminoboranchemie, speziell der Amino(imino)boranchemie. *Nöth* entwickelte eine neuartige Synthesestrategie, bei der die Eliminierung von Hydrogenhalogenid, ausgehend von den Aminoboranen vom Typ R<sub>2</sub>N'–BX–NHR (X = Hal) durch eine Base initiiert wird (Schema 2, D). Die starke und sterisch anspruchsvolle Base Li[N*t*Bu(SiMe<sub>3</sub>)] hat sich dabei

besonders bewährt. Diese Amino(imino)borane sind durch ihren sterischen Anspruch bezüglich der Oligomerisierung kinetisch inerte.<sup>[53, 59, 63]</sup>

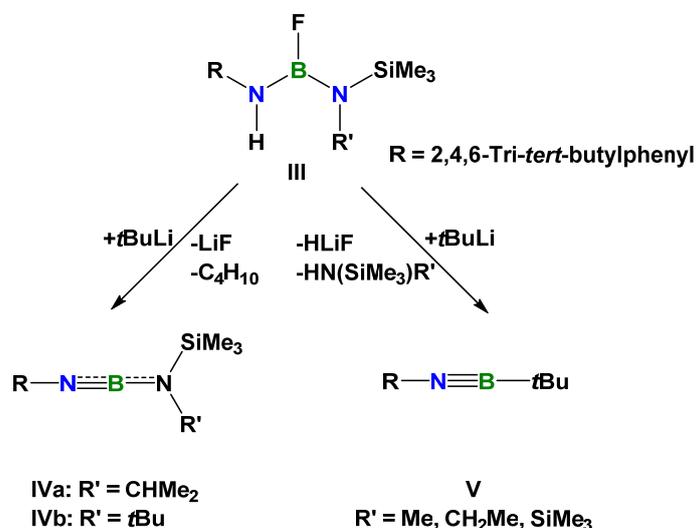
R'	R	Methode
Me	Me	B, C
Me	<i>t</i> Bu	A
Et	Et	C
<i>n</i> Pr	<i>i</i> Pr	B, C
<i>s</i> Bu	<i>s</i> Bu	B
F <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	<i>t</i> Bu	A
Et	<i>t</i> Bu	A
<i>n</i> Pr	<i>t</i> Bu	A
Tmp	<i>t</i> Bu	D
Me <sub>3</sub> Si( <i>t</i> Bu)N	<i>t</i> Bu	D
Tmp	Tmp	D
Tmp	Si <i>i</i> Pr <sub>3</sub>	D
Tmp	P <i>t</i> Bu <sub>2</sub>	D

**Tabelle 2** Ausgewählte Iminoborane R'B≡NR und deren Darstellungsmethoden:

A) Halogensilan-Eliminierung, B) Zerfall von Dialkylazidoboranen, C) Zerfall von Dialkyl[silyl(silyloxy)-amino]boranen und D) Baseninduzierte Halogenwasserstoffabspaltung; (Tmp = Tetramethylpiperidin).

Die Arbeitsgruppe um *Meller* berichtete im Jahr 1986 von der Synthese des 2,6-Diisopropylphenylimino-Thexylborans (Thexyl = 2,3-Dimethylbutyl), das durch seine sterisch anspruchsvollen Reste am Stickstoff- und am Boratom kinetisch stabilisiert wird. Durch Umsetzung von 2,6-Diisopropylanilin und Dibromthexylboran in Gegenwart von Triethylamin kann Brom-(2,6-diisopropylphenylamino)thexylboran dargestellt und anschließend durch LiTmp (Tmp = Tetramethylpiperidin) formal Hydrogenbromid eliminiert werden.<sup>[58]</sup> Überdies gelang es derselben Gruppe, Iminoborane mit einem Supermesitylsubstituenten am Boratom, ausgehend von einem Fluor(trimethylsilylamino)boran R(F)B=NSiMe<sub>3</sub>(R') (R = Supermesityl, R' = *t*Bu, SiMe<sub>3</sub>),

durch thermische Eliminierung von Fluor(trimethyl)silan bei ca. 250 °C darzustellen. Derartige Iminoborane konnte dieselbe Arbeitsgruppe ebenfalls durch die Umsetzung von Amino(fluor)boranen  $F(R)B=N(H)R'$  ( $R = \text{Supermesityl}$ ,  $R' = t\text{Bu}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) mit  $t\text{BuLi}$  bei tiefen Temperaturen mittels HF-Eliminierung erhalten.<sup>[64]</sup> Mit dieser Syntheseroute konnte Meller *et al.* in den darauffolgenden Jahren weitere sterisch anspruchsvolle Iminoborane darstellen, die darüber hinaus bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig sind und keine Dimerisierung zeigen. Ferner konnte die Gruppe ausgehend von den Aminofluorboranen  $H(R)N-BF-N(\text{SiMe}_3)R'$  ( $R = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ;  $R' = \text{CHMe}$ ,  $t\text{Bu}$ ) **IIIa** (Schema 3) formal HF mit Hilfe von  $t\text{BuLi}$  eliminieren und das Iminoboran **IVa** und **b** isolieren. Bei den Aminofluorboranen  $H(R)N-BF-N(\text{SiMe}_3)R'$  ( $R = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ;  $R' = \text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) **IIIb** hingegen erfolgt eine Eliminierung von  $\text{LiF}$  und  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)R'$  und damit eine B–N-Bindungsspaltung unter Wanderung des  $t\text{Butyl}$ restes an das Boratom, wobei das Iminoboran vom Typ  $\text{RN}\equiv\text{B}t\text{Bu}$  ( $R = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$ ) **V** erhalten wird.<sup>[56-57]</sup>

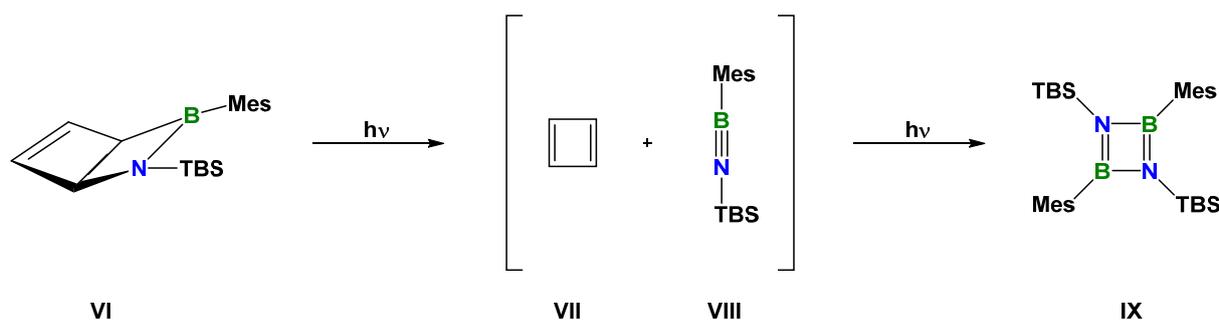


**Schema 3** Darstellung von Iminoboranen über die HF-Eliminierung nach Meller.

Zehn Jahre später entwickelte die Gruppe um Paetzold die ersten B-Organyloxysubstituierten Iminoborane  $\text{ROB}\equiv\text{NR}'$  ( $R' = t\text{Bu}$ ,  $2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $R = 2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3(2,6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), welche aus Amino(aryloxyhalogen)boran durch Abspaltung von Hydrogenchlorid bei tiefen Temperaturen mit  $t\text{Buli}$  dargestellt wurden.<sup>[55]</sup>

Ein neuartiger Syntheseweg wurde in dem Jahr 2017 von der Gruppe um *Braunschweig* beschrieben. Bei der Reaktion eines Borylenkomplexes  $[(CO)_5CrBTp]$  mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid konnten über eine Bindungsmetathese das Iminoboran der Form  $ArB\equiv NiPr$  isoliert werden. Formal entsteht dabei das Iminoboran aus der Kombination eines Nitrens ( $:N-R$ ) mit einem Borylen ( $:B-R$ ).<sup>[65]</sup>

In aktuellen Arbeiten konnte die Gruppe um *Bettinger* die Synthese eines Iminoborans ausgehend von einem Azaborinin zeigen. Das Dewar-Azaborinin **VI** (Schema 4) wird dabei mit monochromatischem Licht der Wellenlänge von 254 nm bestrahlt, wobei es zur Freisetzung von Cyclobutadien und dem Iminoboran  $Mes-B\equiv N-TBS$  (TBS = *tert*-Butyl(dimethyl)silyl) **VIII** kommt, welches anschließend zum Diazadiboretidin **IX** dimerisiert. Dabei können die beiden Intermediate **VII** und **VIII** NMR-spektroskopisch detektiert werden.<sup>[66]</sup>



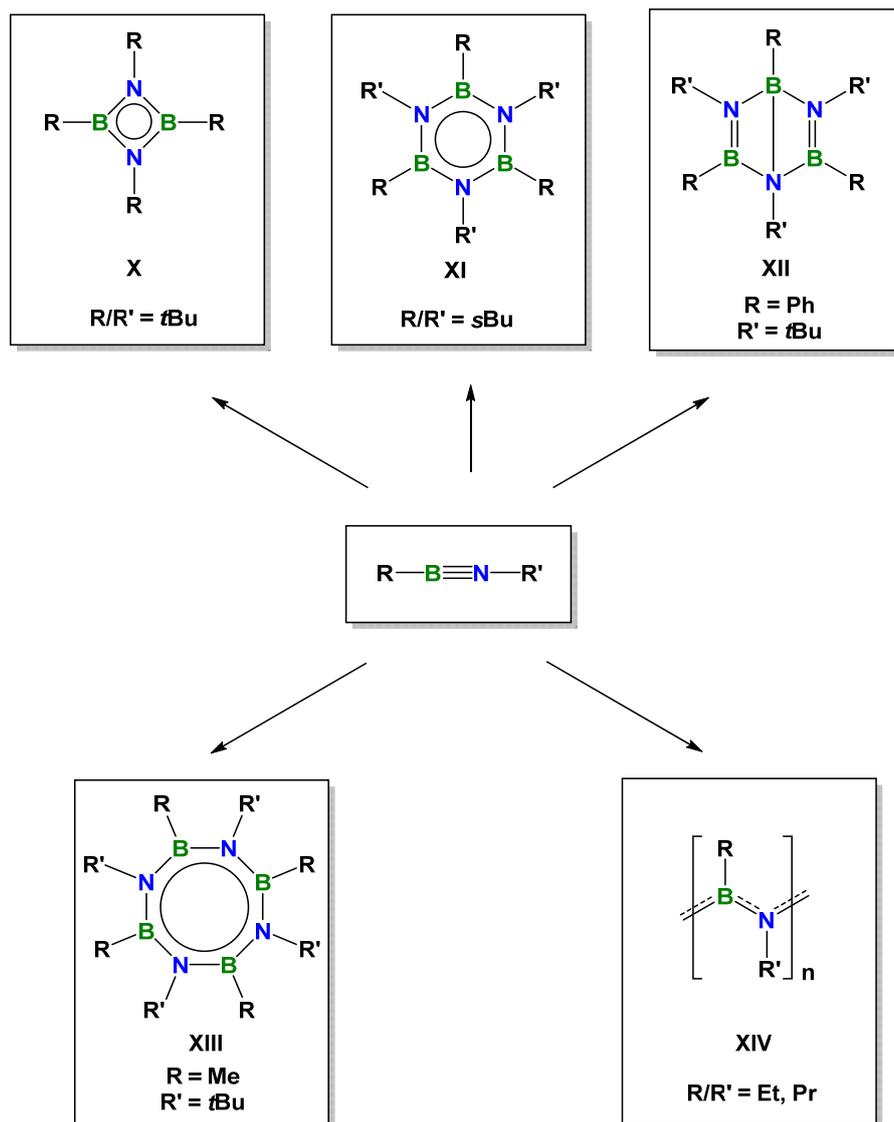
**Schema 4** Photolytische Reaktion des Azaborinins **VI** unter Bildung eines Iminoborans **VIII**, isoliert wird das Diazadiboretidin **IX**.

Ferner leistete *Rivard* 2007 einen Beitrag zur Iminoboranchemie. So konnte das sterisch anspruchsvolle Iminoboran  $TipN\equiv BTmp$  mittels Chlorsilaneliminierung dargestellt werden. Als Base fand dabei DMAP in Kombination mit dem Silylamidsalz  $Na[N(SiMe_3)_2]$  Anwendung.<sup>[67]</sup>

## 1.4 REAKTIVITÄTEN VON IMINOBORANEN

### 1.4.1 Allgemein

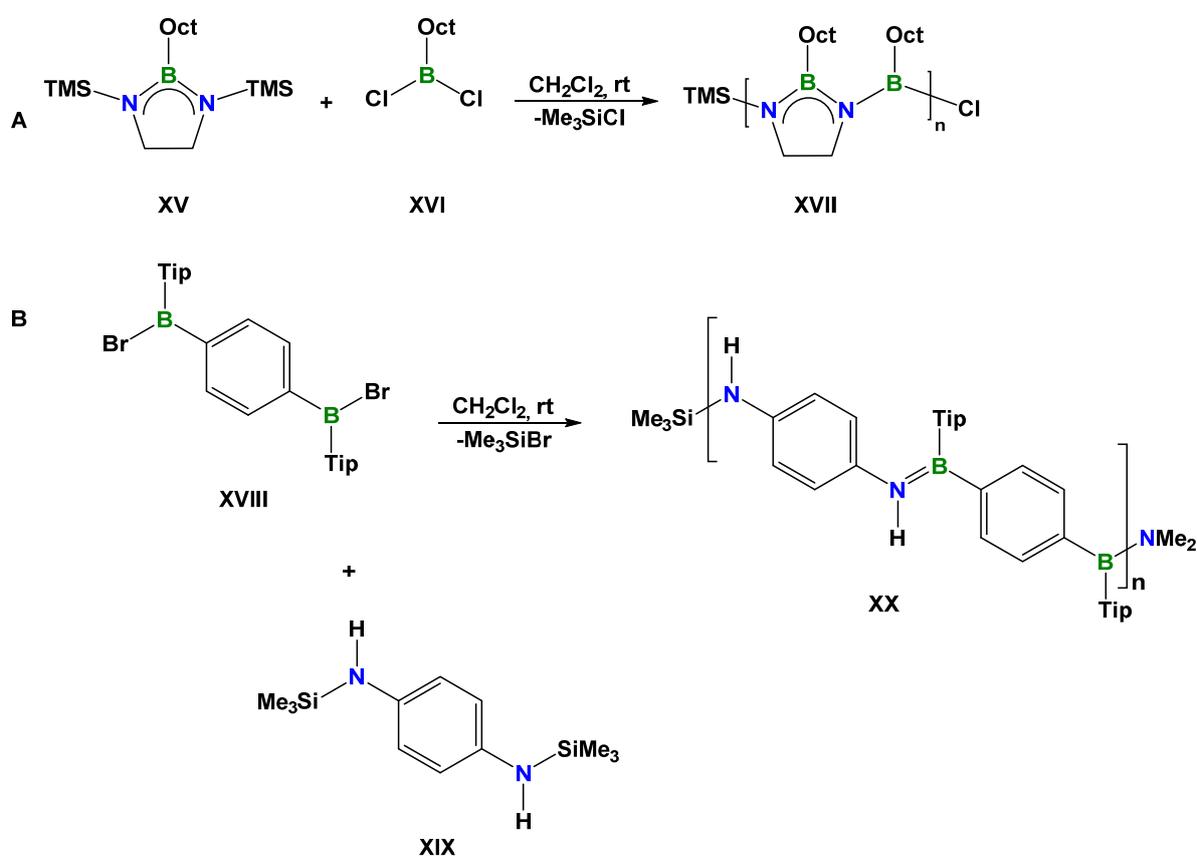
Iminoborane stabilisieren sich thermodynamisch durch Oligomerisierungsreaktionen, kinetische Stabilisierung erfolgt bei tiefen Temperaturen, hoher Verdünnung und sterisch anspruchsvollen Substituenten am Bor- und Stickstoffatom.<sup>[40]</sup> Bisher sind fünf verschiedene Oligomerisierungstypen bekannt (Schema 5): Die Cyclodimerisierung (1,2,3,4-Diazadiboretidin, **X**), die Cyclotrimerisierung (Borazin, **XI**), die Bicyclotrimerisierung (Dewar-Borazin, **XII**), die Cyclotetramerisierung (Octahydrotetrazatettraborocin, **XIII**) und die Polymerisation (Polyiminoborane, **XIV**). Welches Oligomer gebildet wird, ist abhängig vom sterischen Anspruch der organischen Reste des Bor- und Stickstoffatoms.<sup>[68-69]</sup> Diese Verbindungsklassen sind isoelektronisch zu ihren jeweiligen Kohlenstoffvertretern (Cyclobutadien, Benzol, Dewar-Benzol, Cyclooctatetraen und Polyalkene).  $\alpha$ -Unverzweigte Reste R/R' führen zu Borazinen oder zur Polymerisation. Iminoborane mit einem Substitutionsmuster mittleren Raumanspruchs trimerisieren ebenfalls zu Borazinen. Für sterisch sehr anspruchsvolle Reste hingegen werden ausschließlich Dimerisationsreaktionen beobachtet. Dewar-Borazine werden aus der Trimerisierung von Iminoboranen mit  $\alpha$ -verzweigten Resten oder bei Verwendung von sekundären Butylgruppen erhalten.<sup>[40, 70]</sup>



**Schema 5** Fünf verschiedene Oligomerisierungsarten von Iminoboranen in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Restes.

Bei der Zersetzung von  $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$  ( $\text{R} = \text{Et}$  oder  $\text{Pr}$ ) bei  $220\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht durch eine  $-\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ -Eliminierung eine farblose, unlösliche, wachsartige Substanz als Hauptprodukt, die Paetzold *et al.* als Polymer (**XIV**) postulierte. Dieses Polymer hat laut Elementaranalyse die Zusammensetzung des jeweiligen Trimerisierungsprodukts (Borazin) und geht für  $\text{R} = \text{Et}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  auch wieder in dieses über.<sup>[62]</sup> Die Gruppe von Helten *et al.* entwickelte 30 Jahre später ebenfalls ein Polyiminoboran **XVII** (Schema 6, A). Dabei findet eine Halogensilan-Eliminierung zwischen 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3,2-Diazaborolidin (**XV**) mit *n*-Octyldichlorboran (**XVI**) statt. Die Ethylenbrücke zwischen den Stickstoffatomen verhindert

eine Trimerisierung zum Borazin, wobei die *n*-Octylgruppen der besseren Löslichkeit dienen.<sup>[71]</sup> Ein Jahr später veröffentlichte selbige Gruppe ein Poly(*p*-Phenyleneiminoboran) **XX**, das BN-Analogon von Poly(*p*-phenylenvinylen) (Schema 6, B). Dabei findet ein Silicium-Bor-Austausch und eine Polykondensation von 1,4-bis-*di*-Amin-trimethylsilylbenzol **XIX** und 1,4-Bis(*di*-brom-tip-boryl)benzol **XVIII** statt. Der Nachweis dieser Polyiminoborane gelang unter anderem mittels small-angle X-ray scattering, dynamische Differenzkalometrie und Thermogravimetrie.<sup>[72]</sup>

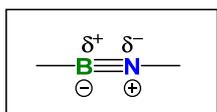


**Schema 6** Von Helten *et al.* entwickelte Synthese von den Polyiminoboranen **XVII** und **XX**.

Bei dem Dimethyliminoboran ( $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ ) konnte nicht wie bei den Ethyl- und Propyl-Vertretern eine Polymerisation beobachtet werden, da diese Verbindung bereits nach zwei Tagen bei einer Temperatur von  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  zum Borazin trimerisiert. Erst die sterisch

anspruchsvolleren Iminoborane  $iPrB\equiv NiPr$  und  $sBuN\equiv BsBu$  können bei  $-80\text{ }^{\circ}C$  für einige Zeit gelagert werden, trimerisieren aber bereits bei Raumtemperatur binnen Minuten. Das Di-*tert*-butyliminoboran  $tBuN\equiv BtBu$  hingegen besitzt eine Halbwertszeit von drei Tagen bei  $50\text{ }^{\circ}C$ , so ist es möglich, unter Normalbedingungen Reaktivitätsstudien an dieser Verbindung durchzuführen. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass bestimmte Reagenzien die Bildung von Cyclodimeren induzieren, die normalerweise trimere Strukturen ausbilden. Beispielsweise ist es möglich, *n*-Butyl(*tert*-butylimino)boran mit  $[M(CO)_5(THF)]$  ( $M = Cr, Wo$ ) umzusetzen und das 1,3,2,4-Diazadiboretidin  $[BuBNtBu]_2$  und den metallkoordinierten Komplex  $\eta^4-[BuBNtBu]_2-M(CO)_4$  anstelle des Trimers zu erhalten. Metallfreie Reagenzien wie *tert*-Butylisocyanid katalysieren die Dimerisierung des Iminoborans, wobei ausschließlich metallfreie Diazadiboretidine erhalten werden.<sup>[40, 48, 73]</sup>

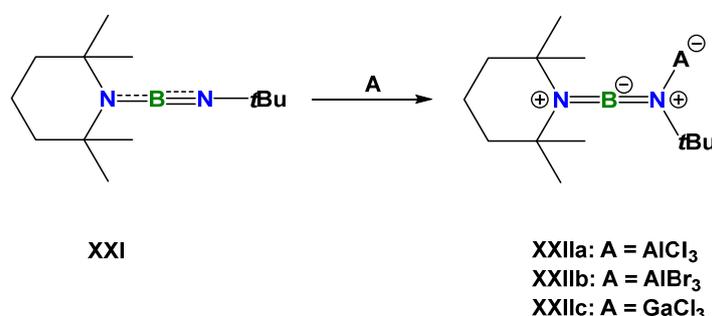
Wie erwähnt, ist die BN-Bindung der Iminoborane polarer Natur. Werden die Elektronegativitäten der beteiligten Atome betrachtet, besitzt das Stickstoffatom den partial negativen ( $\delta^-$ ) Teil des Dipols, das Boratom den partial positiven ( $\delta^+$ ). Dies ist durch deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen bzw. Nukleophilen bekannt, steht jedoch im Gegensatz zu den formalen Ladungen in der Lewis-Schreibweise (Abbildung 2). Diese Polarität erklärt die kinetische Instabilität der Iminoborane und die hohe Reaktivität bei tiefen Temperaturen gegenüber einer grossen Anzahl an Reagenzien. Typische Reaktion von Iminoborane sind Cycloadditionsreaktionen und 1,2-Additionen an die BN-Dreifachbindung. Beispielsweise wurde für das Di-*tert*-butyliminoboran ein Dipolmoment von 0.20 Debye berechnet sowie beobachtet, was die starke polare Bindung zusätzlich beweist.<sup>[39]</sup> Daher finden Reaktivitätsuntersuchungen stets unter der Einschränkung statt, dass die Oligomerisierungsreaktionen als Konkurrenzreaktionen ablaufen können.<sup>[40]</sup> Die Linearität der Iminoborane wurde experimentell mittels IR-Spektroskopie, quantenchemischen Rechnungen und Kristallstrukturen aufgeklärt. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beispielsweise des Di-*tert*-butyliminoborans bei  $-85\text{ }^{\circ}C$  belegt eine lineare Struktur.<sup>[39-40, 53]</sup>



**Abbildung 2** Dipolare Natur der Iminoborane.

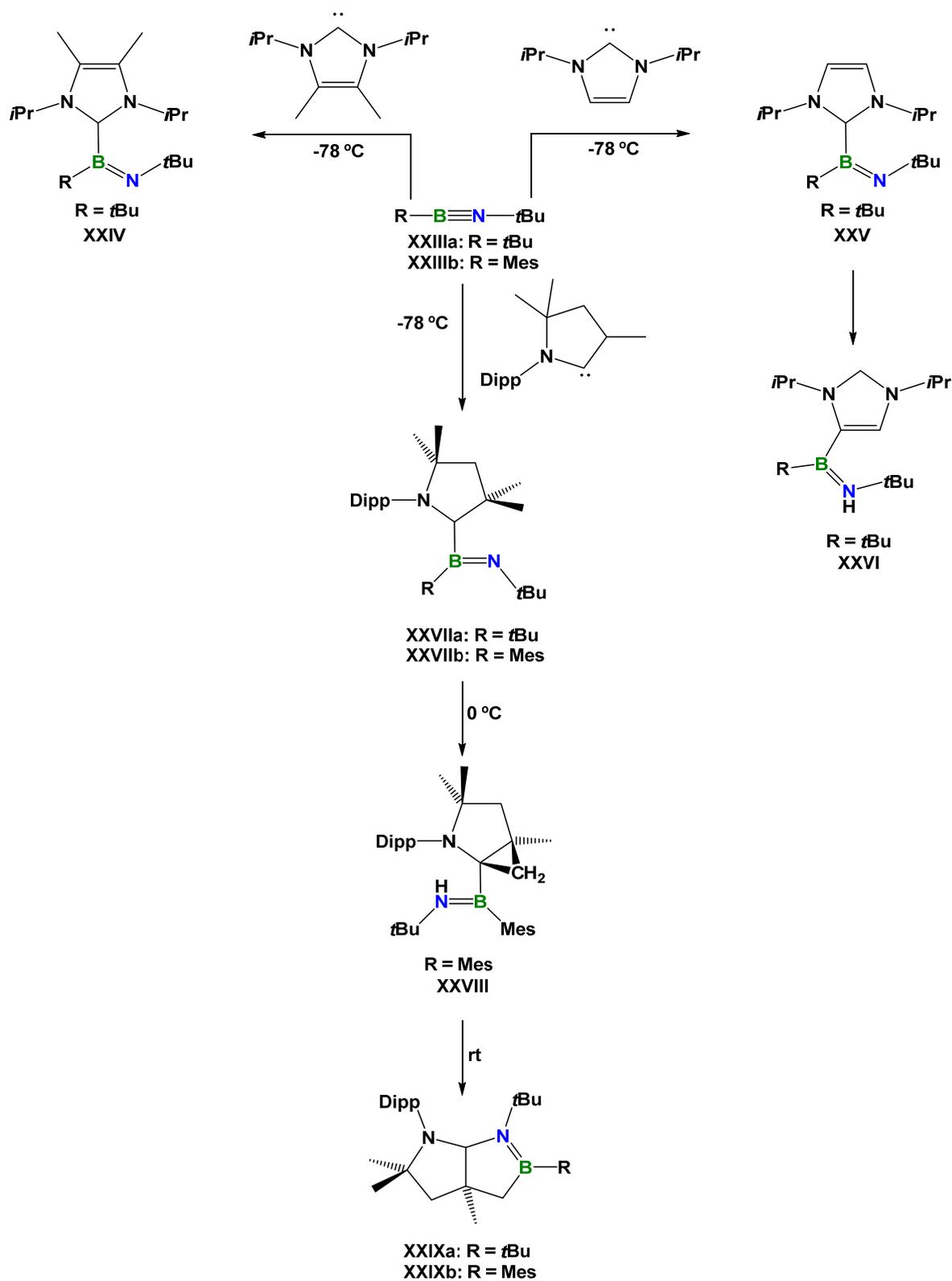
## 1.4.2 Polare Additionsreaktionen

Bekannte Reaktionen von Iminoboranen sind polare Additionsreaktionen. Neutrale Lewissäuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  (Schema 7) reagieren mit dem Stickstoffatom des Amino(imino)borans  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NB}=\text{N}t\text{Bu}$  **XXI** zu einem Diaminoborankation  $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}=\text{B}=\text{N}t\text{BuA}]^+$  (**XXIIa,b,c**). Bei Dialkyliminoboranen hingegen, konnte bisher noch keine ähnliche Reaktivität beobachtet werden. Dies legt nahe, dass eine  $\pi$ -Elektron donierende Gruppe am Boratom für diesen Reaktionstyp erforderlich ist.<sup>[74-75]</sup>



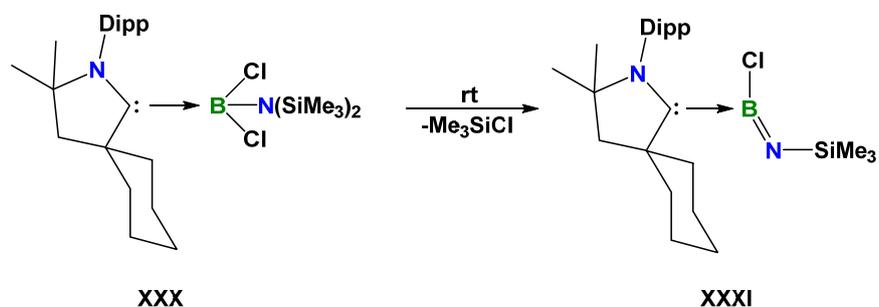
**Schema 7** Reaktivität des Amino(imino)borans **XXI** gegenüber Lewissäuren.

Braunschweig *et al.* isolierten im Jahr 2015 die ersten Adduktverbindungen (**XXIV** & **XXV**) eines Iminoborans und den Lewis-basischen *N*-heterocyclischen Carbenen bzw. dem cyclischen Alkyl(amino)carben (cAAC) (Schema 8). Bei der Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran und 1,3-Bis(*isopropyl*)imidazol-2-yliden (IPr) findet eine Umlagerung des intermediär gebildeten Lewis-Basenaddukts (**XXV**) statt, wobei das final gebildete Lewis-Säure-Basen-Addukt entsteht (**XXVI**). Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte eine Adduktbildung von cAAC und **XXIII** bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Dieses lagert jedoch bei höheren Temperaturen zu einem 1,2-Azaborilidin (**XXIXa,b**) um. Bei der Reaktion des (*tert*-Butylimino)mesitylborans mit cAAC konnte das Cyclopropanintermediat (**XXVIII**) bei 0 °C als Zwischenstufe isoliert werden.<sup>[76-77]</sup>



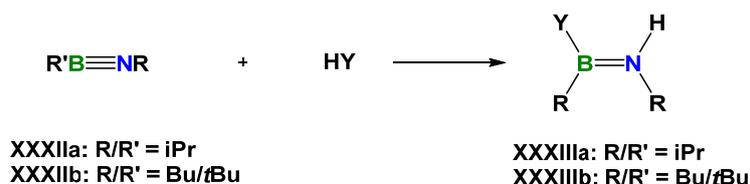
**Schema 8** Reaktivitäten von Dialkyliminoboranen gegenüber NHCs und cAAC.

Des Weiteren veröffentlichte *Bertrand* im Jahr 2014 das cAAC-stabilisierte Iminoboran **XXXI**, die Synthese erfolgte mittels Chlorsilaneliminerung aus dem Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorboran-cAAC-Addukt **XXX**.<sup>[78]</sup>



**Schema 9** CAAC-stabilisiertes Iminoboran **XXXI** ausgehend von einem Bis(trimethylsilyl)aminodichlorboran-cAAC-Addukt **XXX**.

Eine weitere Reaktivität von Dialkyliminoboranen  $RN=BR'$  ( $R/R' = iPr$ ,  $R/R' = Bu/tBu$ ) ist die Reaktivität gegenüber protischen Substraten. Dabei zeigt eine Vielzahl an Reagenzien  $HY$  ( $Y = Cl$ ,  $tBuO$ ,  $Et_2N$ ,  $iPr_2N$ ,  $tBuNH$ ,  $(Me_3Si)_2N$ ) schon bei tiefen Temperaturen einen quantitativen Umsatz, wobei die entsprechenden Aminoborane **XXXIIIa,b** gebildet werden (Schema 10).<sup>[79]</sup> Selbst die stabileren Amino(imino)borane konnten mit organischen Säuren, Alkoholen, Aminen und Hydrazinen unter 1,2-Additionen zur Reaktion gebracht werden. Bei einem Überschuss an Wasser, diversen Alkoholen und Säuren wird die BN-Bindung jedoch gespalten.<sup>[80-81]</sup> Darüber hinaus wird bei der Reaktion von Chloridverbindungen der Elemente der Gruppe 13, 14 und 15,<sup>[39]</sup> sowie unpolarem, elementarem Brom mit Iminoboranen ebenfalls eine 1,2-Addition beobachtet.<sup>[45, 82]</sup>



**Schema 10** Protische 1,2-Addition an Iminoborane.

Ferner sind auch Hydroborierungsreaktionen mit Iminoboranen bekannt. Beispielsweise reagiert das  $\text{TmpB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  mit Catecholboran zu dem Hydroborierungsprodukt  $\text{TmpBH-N}(t\text{Bu})\text{BCat}$ .<sup>[83-84]</sup>

Analog zur Hydroborierung bezeichnet man die Addition von  $\text{X}_2\text{BCl}$ ,  $\text{X}_2\text{BN}_3$ ,  $\text{X}_2\text{BNR}_2$ ,  $\text{X}_2\text{BR}$  ( $\text{X} = \text{Hal}$ , Alkyl;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) an ungesättigte Systeme Halogenborierung, Azidoborierung, Aminoborierung und Organoborierung (Schema 11).<sup>[79]</sup>

Beispielsweise findet mit  $\text{Me}_2\text{BCl}$  eine Chlorborierung, also eine 1,2-Addition an Iminoborane zu **XXXIV** statt (Schema 11). Bei der Reaktion von Dialkyliminoboranen mit  $\text{BCl}_3$  kann dagegen nur eine Vielzahl an undefinierbaren Produkten  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch detektiert werden. Hingegen kann aber bei der Reaktion mit Amino(imino)boranen, möglicherweise durch die intermolekulare BN-Koordinierung, das 1,2-Additionsprodukt isoliert werden. Generell finden mit Chlorboranen heftigere Reaktionen mit Iminoboranen verglichen zu Alkinen statt.<sup>[40, 85]</sup>

Im Gegensatz dazu verlaufen Azidoborierungen zu **XXXV** (Schema 11) mit Iminoboranen selektiv, wohingegen Alkine nicht azidoboriert werden können.<sup>[40, 80]</sup>

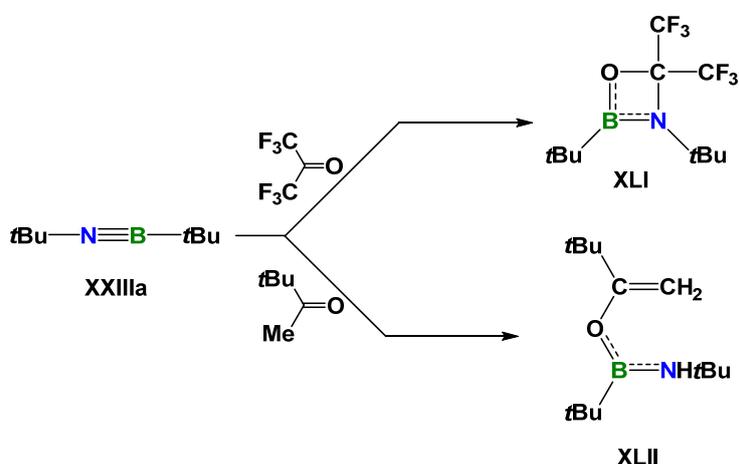
Mit Alkoxyaminoboranen findet eine Aminoborierung statt, das heißt eine Addition unter BN-Spaltung des Aminoborans zu **XXXVI** (Schema 11), dagegen kann mit Alkyl(amino)boranen keine Reaktion gegenüber Iminoboranen beobachtet werden. Alkoxyaminoborane haben verglichen zu Alkyl(amino)boranen eine kleinere  $\pi$ -Donorfähigkeit und ihr unbesetztes p-Orbital ist leichter verfügbar, weshalb sie als stärkere Lewisäuren einzuordnen sind.<sup>[40]</sup>

Eine weitere interessante Reaktion ist die Organoborierung von Iminoboranen mit Trialkylboranen. Dabei werden verschiedene Borane wie  $\text{BEt}_3$  oder  $\text{BBu}_3$  in einer 1,2-Additionsreaktion an Iminoborane (**XXXVII**) addiert. Im Gegensatz dazu ist es nicht möglich, Dialkylalkine in Organoborierungsreaktionen einzusetzen.<sup>[40]</sup>



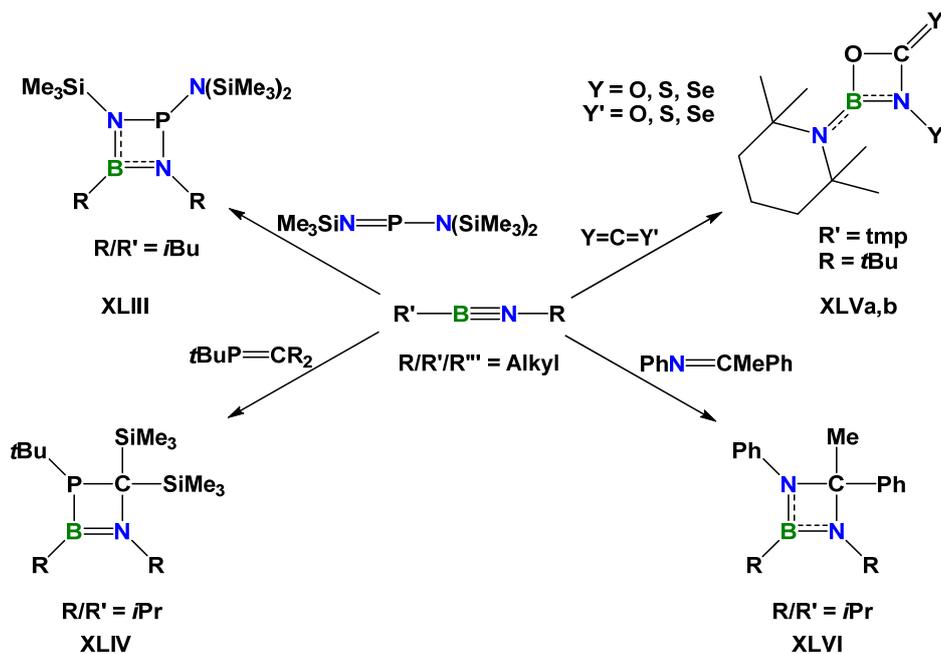
### 1.4.3 Cycloadditionen

Ebenfalls typische Reaktionen für Iminborane sind [2+2]-, [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionsreaktionen. Bei der Reaktion von Ketonen, welche keine enolischen Protonen besitzen, findet eine [2+2]-Cycloaddition mit Iminboranen unter Bildung eines viergliedrigen BNCO-Ringssystems **XLI** (Schema 13) statt. In einer Reaktion mit Ketonen die enolische Protonen besitzen, reagiert das Di-*tert*-butyliminoboran zu dem offenkettigen Produkt **XLII**.<sup>[40]</sup>



**Schema 13** Reaktivitäten von Di-*tert*-butyliminoboran gegenüber Ketonen.

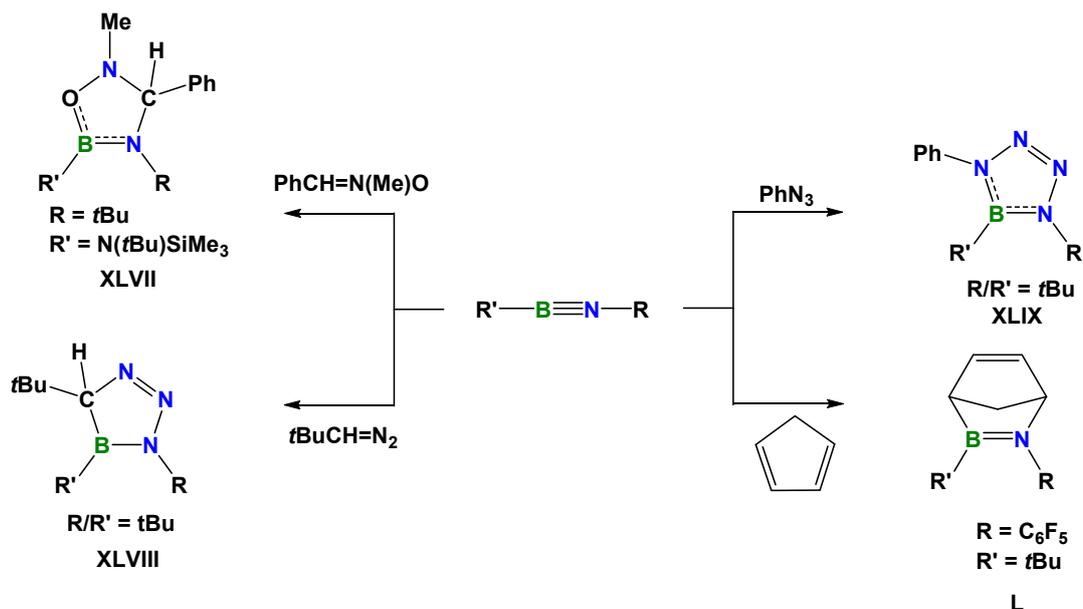
Bei der Reaktion von Iminoalkanen bzw. Kohlenstoffdichalkogeniden ( $Y=C=Y$ ) wie  $CO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  und  $CSe_2$  finden [2+2]-Cycloadditionen mit Dialkyliminoboranen zu **XLVI** bzw. **XLV** statt (Schema 14).<sup>[40, 90]</sup> Iminophosphane  $R_2N-P=N-R'$  reagieren mit Iminoboranen unter einer [2+2]-Cycloadditionen zu 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidinen (**XLIII**).<sup>[91]</sup> Das Alkylidenphosphan  $tBuP=CR(SiMe_3)_2$  hingegen wird in einer inversen [2+2]-Cycloaddition zu **XLIV** umgesetzt.<sup>[40]</sup>



**Schema 14** Typische [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Iminoboranen.

Als Beispiele für [3+2]-Cycloadditionen von Iminoboranen kann die Reaktivität gegenüber Aziden und Nitronen hervorgehoben werden. Iminoborane können als Dipolarophile mit 1,3-Dipolen wie z. B. Phenylaziden zu einem Tetrazaborolin **XLIX** (Schema 15)<sup>[51]</sup> oder mit Nitronen der Form  $\text{PhCH}=\text{N}(\text{Me})\text{-O}$  zu einem Oxadiazaborolidin (**XLVII**) reagieren.<sup>[80, 92]</sup> Ferner ist es möglich, das Diazomethanderivat  $t\text{BuCH}=\text{N}_2$  mit Iminoboranen zur Reaktion zu bringen, wobei in einer [2+3]-Cycloaddition ein fünfgliedriger Heterocyclus entsteht (**XLVIII**).<sup>[93]</sup>

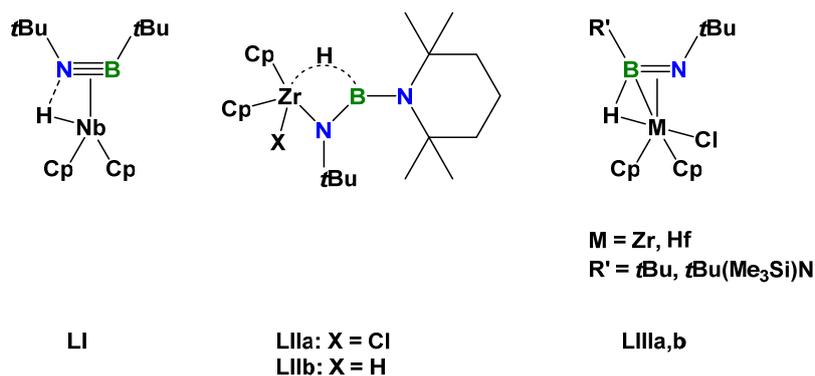
Für [4+2]-Cycloadditionen sind relativ wenige Beispiele bekannt, denn Iminoborane bevorzugen die Oligomerisierung mit sich selbst gegenüber der Reaktion mit Dienen. Die Energiebarriere bei [2+2]-Cycloadditionen ist generell kleiner als die von [4+2]-Cycloadditionen und die Reaktion verläuft exothermer. Allerdings reagiert Cyclopentadien mit Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran in einer klassischen [4+2]-Diels-Alder-Reaktion unter Bildung von **L** (Schema 15).<sup>[45, 80]</sup> Eine Erklärung dafür liefern DFT-Rechnungen. Die Energiebarriere für die [4+2]-Cycloaddition wird durch elektronenziehende fluorierte Reste signifikant erniedrigt und kann nahezu den Wert der Dimerisierung erreichen, was das Reaktionsverhalten in diesem Falle erklärt.<sup>[94-95]</sup>



**Schema 15** [2+3]- und [4+2]-Cycloadditionen von Iminoboranen mit 1,3-Dipolen bzw. Cyclopentadien.

#### 1.4.4 Reaktivitäten gegenüber Übergangsmetallen

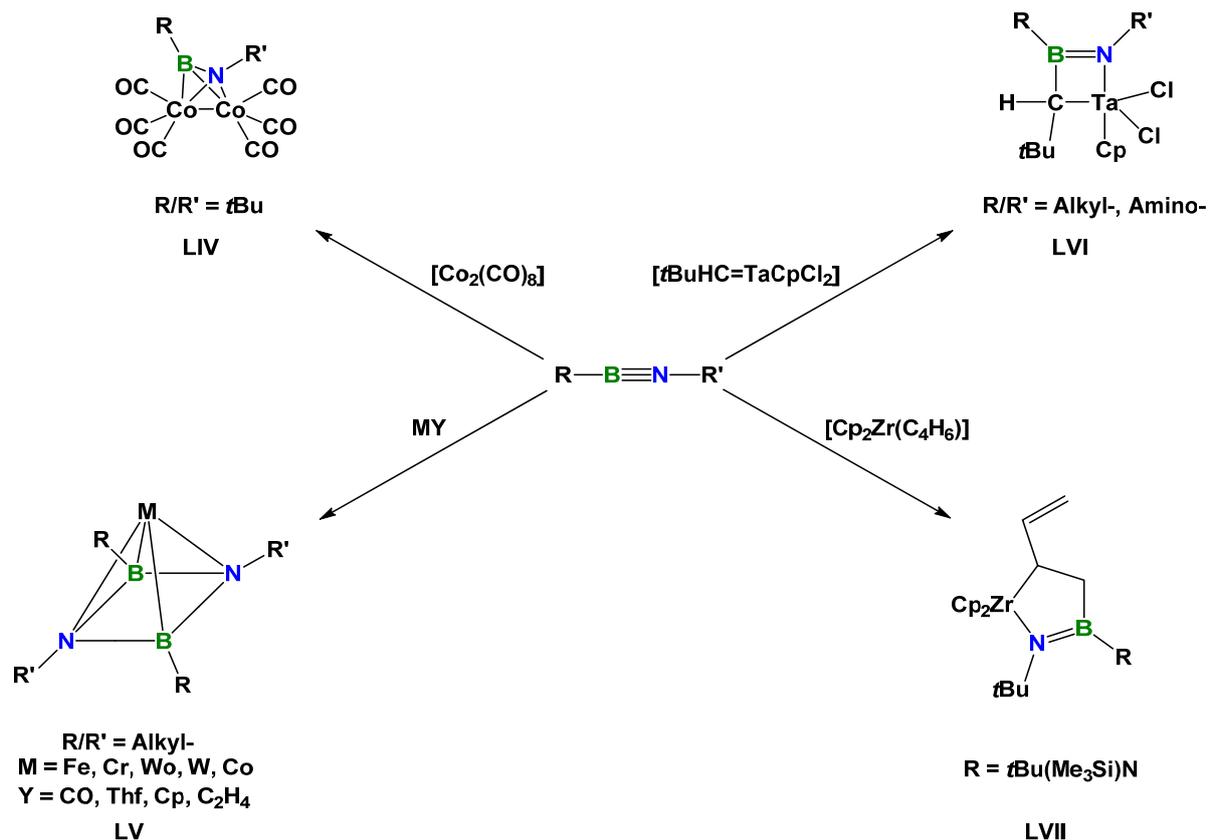
Für Alkin-Übergangsmetall-Komplexe sind in der Literatur bereits eine Vielzahl an Beispielen zu finden. Dabei gibt es verschiedene Bindungsmodi: *Side-on*, verbrückt oder in einigen Fällen findet eine Cyclodimerisierung am Metallzentrum statt.<sup>[39]</sup> Im Gegensatz dazu sind Iminoboran-Metall-Komplexe weit weniger erforscht. Beispielsweise zeigt die Reaktion von  $t\text{BuN}\equiv\text{BR}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}$ ) und  $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$  einen *side-on* Komplex, wobei sich die B–N-Bindungslänge trotz der Koordination nicht wesentlich ändert (Abbildung 3, **LI**).<sup>[96]</sup> *Nöth* konnte durch eine Hydrozirconierung eines Amino(imino)borans mit  $[\text{Cp}_2\text{ZrHX}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ) den Zirconiumkomplex mit verzerrt trigonaler Geometrie (**LII**) darstellen. Dabei wurde eine BN-Bindungsaufweitung auf  $1.46 \text{ \AA}$  festgestellt, was auf das Vorliegen eines quasi-*side-on*-Komplexes hindeutet.<sup>[84]</sup> Den ersten Vertreter für einen *side-on*-Komplex postulierte *Paetzold* im Jahr 2000 durch die Hydrometallierung von Iminoboranen mit  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) (**LIII**). Die vorliegende B–H–M-Wechselwirkung wurde als nichtklassische 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung beschrieben.<sup>[97]</sup>



**Abbildung 3** Hydrometalierungsprodukte der Reaktion von Iminoboranen mit  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  (**LI**),  $\text{Cp}_2\text{ZrHX}$  (**LIIa,b**,  $X = \text{Cl}, \text{H}$ ) und  $\text{Cp}_2\text{MHCl}$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) (**LIIIa,b**).

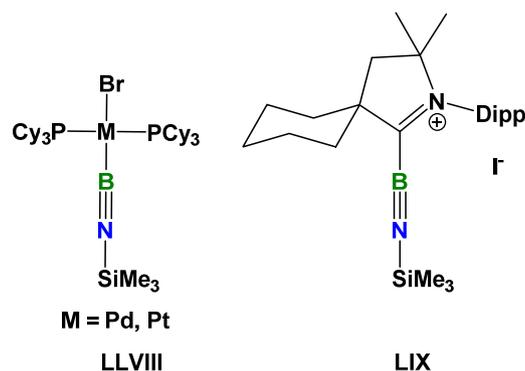
Ferner war es möglich, durch die Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  einen verbrückten dinuklearen Komplex  $[(\text{OC})_6\text{Co}_2(\text{tBuBNtBu})]$  (**LIV**) (Schema 16), bei dem das Iminoboran orthogonal die beiden Cobaltzentren überbrückt, darzustellen.<sup>[98]</sup> Darüber hinaus konnten Diazadiboretidine  $(\text{RBNR})_2$  mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$ ) zur Reaktion gebracht und  $\eta^4$ -Komplexe vom Typ  $(\text{OC})_4\text{M}[(\text{RBNR})_2]$  bzw.  $\text{CpCo}[(\text{RBNR})_2]$  isoliert werden. Dabei handelt es sich um *nido*-Cluster **LV** mit einem viergliedrigen BNB<sub>2</sub>N-Ringsystem, aufgebaut aus einer tetragonalen Bipyramide mit einem Metallatom an der Spitze (Schema 16).<sup>[47, 73, 99]</sup> Weitere ungewöhnliche, aber sehr interessante Iminoboran-Übergangsmetall-Komplexverbindungen konnte *Paetzold* in einer [2+2]-Cycloaddition des Neopentylidenkomplexes  $\text{tBuCH}=\text{TaCpCl}_2$ , eines Schrock-Carbenkomplexes, mit Dialkyliminoboranen zu Metallacyclen des Typs 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutan **LVI** (Schema 16) darstellen.<sup>[39, 100-101]</sup> Amino(imino)borane reagieren mit dem reaktiveren  $[\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$  in einer [2+2]-Cycloaddition zu einem 1-Aza-2-bora-4-titanacyclobutanderivat.<sup>[102]</sup> Der Fischer-Carbenkomplex  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$  ( $M = \text{Cr}, \text{Wo}$ ) reagiert mit  $\text{TmpB}=\text{NtBu}$  nicht, wie erwartet, in einer [2+2]-Cycloaddition, stattdessen wird neben der Additionsreaktion des Amino(imino)borans und  $\text{M}(\text{CO})_5$ , dem Metallcarbonyl,  $\text{TmpB}(\text{NHCMe}_3)\text{OMe}$ , das borylierte Acetylderivat  $(\text{TmpB}(\text{NHtBu})\text{C}\equiv\text{C}(\text{NHtBu})\text{BTmp})$  NMR-spektroskopisch detektiert.<sup>[102]</sup>

Auch das Butadienzirconocen konnte mit dem Amino(imino)boran  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{tBu})\text{NB}=\text{NtBu}$  zur Reaktion gebracht werden, wobei die Bildung des Azoniaboratazirconacyclopentenkomplexes **LVII** durch eine [2+3]-Cycloaddition (Schema 16) beobachtet wird.<sup>[103]</sup>



**Schema 16** Reaktionen von Iminoboranen mit Übergangsmetallen.

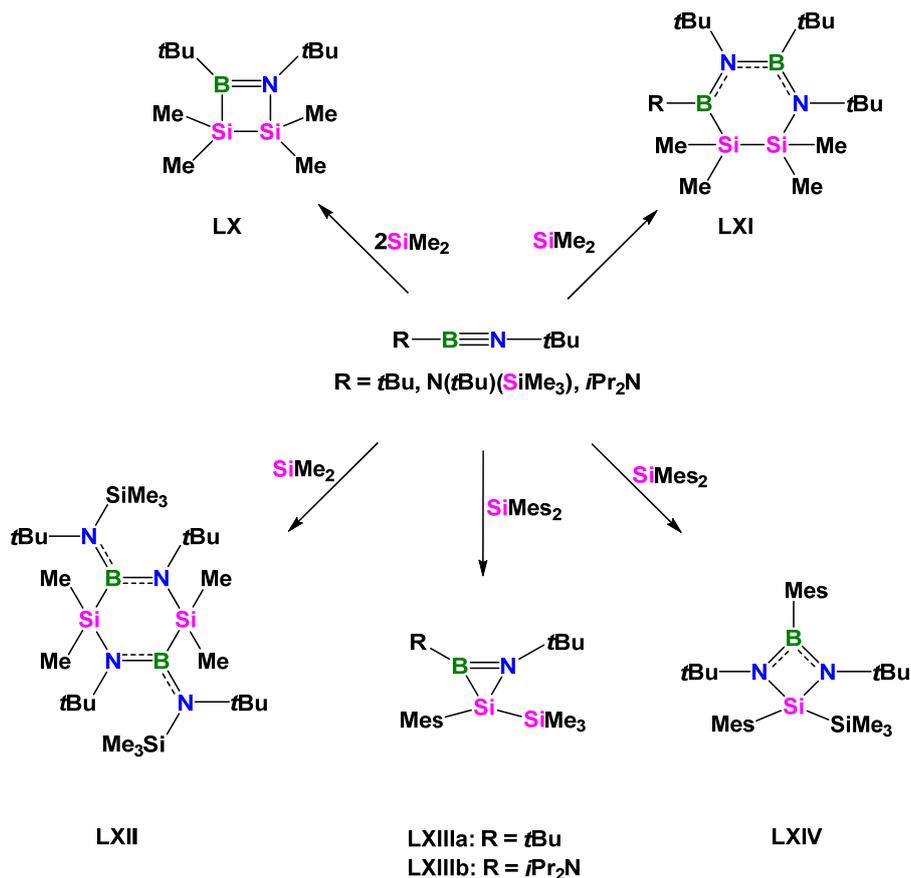
16 Jahre später veröffentlichte die Gruppe um *Braunschweig* den (Trimethylsilyl)iminoboryl-Komplex  $trans-[(Cy_3P)_2M(Br)(B\equiv N-SiMe_3)]$  (Abbildung 4, **LVIII**) mit  $M = Pd, Pt$ . In einer oxidativen Addition inseriert dabei  $[M(PCy_3)_2]$  in die B–Br-Bindung von  $(Me_3Si)_2NBBr_2$ , wobei im darauffolgenden Schritt  $Me_3SiBr$  eliminiert und **LVIII** erhalten wird.<sup>[104]</sup> Einen ähnlichen Komplex konnte *Bertrand* zehn Jahre später mittels oxidativer Oxidation eines cyclischen Alkyl(amino)carbens (**LIX**) und einem Diiodobis(trimethylsilyl)aminoboran unter Bildung eines kationischen Iminoboryl-cAAC-Addukts **LIX** mit einer Bor-Stickstoffdreifachbindung darstellen.<sup>[105]</sup>



**Abbildung 4** Der Iminoboryl-Komplex **LVIII** und das kationischen Iminoboryl-cAAC-Addukt **LIX**.

### 1.4.5 Reaktivitäten gegenüber Silylenen

Paetzold *et al.* untersuchten im Jahr 1992 die Reaktivität von hochreaktiven Silylenen gegenüber Iminoboranen. Hierfür wurden verschiedene Iminoborane  $\text{RB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}, i\text{Pr}_2\text{N}$ ) mit den photolytisch freigesetzten Silylenen  $:\text{SiMe}_2$  und  $:\text{SiMe}_2$  umgesetzt (Schema 17). Die Reaktion von  $:\text{SiMe}_2$  mit Di-*tert*-butyliminoboran führt zu Bildung von vier- bzw. sechsgliedrigen Ringen (**LX** bzw. **LXI**). Welche Ringgröße gebildet wird, ist abhängig von den Bedingungen während der Photolyse. Bei der Umsetzung des Amino(imino)borans  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{NB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  mit  $:\text{SiMe}_2$  entsteht ausschließlich der Sechsring **LXII**. Demgegenüber resultiert bei der Reaktion von Di-*tert*-Butyliminoboran bzw.  $i\text{Pr}_2\text{NB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  mit  $:\text{SiMe}_2$  die Bildung der dreigliedrigen Ringe **LXIII**. Ferner ergibt die Reaktion von  $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{NB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  und  $:\text{SiMe}_2$  den viergliedrigen BNSiN-Heterocyclus **LXIV** (Schema 17).<sup>[106]</sup>

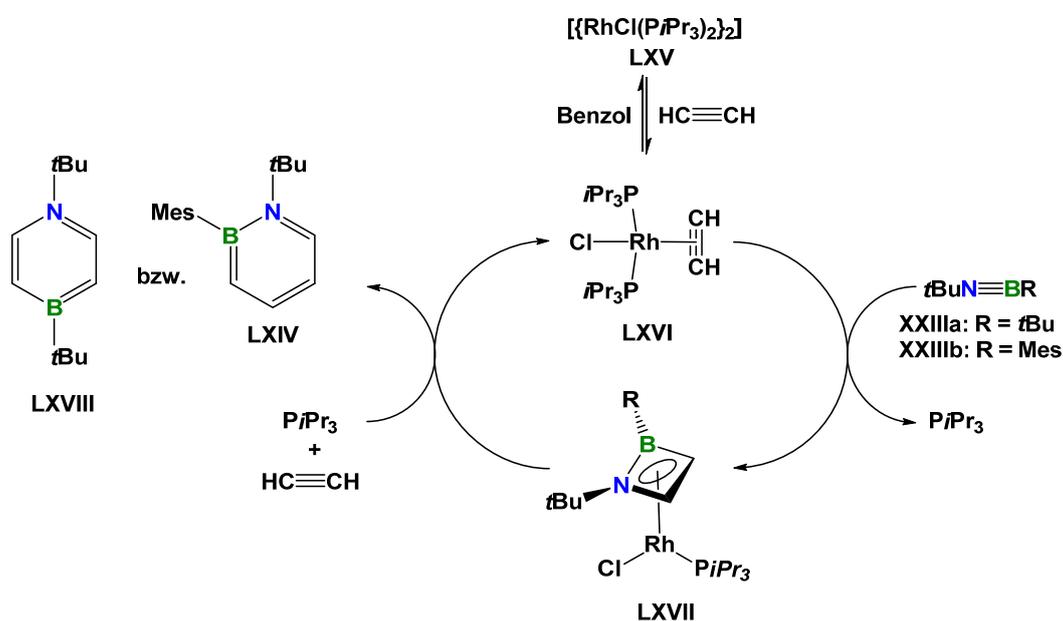


**Schema 17** Reaktion von Iminoboranen gegenüber  $:SiMe_2$  und  $:SiMe_3$ .

### 1.4.6 Rhodiumvermittelte Azaborininsynthese

Der formale Austausch von zwei Kohlenstoffatomen in Benzol gegen ein Bor- und Stickstoffatom ergibt 1,2-, 1,3-, und 1,4-Azaborinine. Die Stabilität nimmt dabei beispielsweise von dem 1,3-Dihydro-1,3 über das 1,4-Dihydro-1,4 hin zum 1,2-Dihydro-1,2-Azaborinin zu.<sup>[107]</sup> Im Jahr 2012 entwickelte die Arbeitsgruppe um *Braunschweig* eine neue Syntheseroute für 1,4-Azaborinine ausgehend von Iminoboranen. Das Di-*tert*-butyliminoboran reagiert dabei mit der Rhodiumverbindung  $[\{RhCl(PiPr_3)_2\}_2]$  (LXV) unter Acetylenatmosphäre zu dem BN-Heterocyclus. Formal findet dabei ein BN-Dreifachbindungsbruch statt, der über eine  $\eta^4$ -Azaboracyclobutadienylkomplex-Zwischenstufe LXVII abläuft (Schema 18).

Im ersten Schritt koordiniert das Acetylen an den Katalysator **LXV** wobei ein *side-on* Komplex gebildet wird (**LXVI**). Darauf folgt eine [2+2]-Cycloaddition von **LXVI** mit einem Äquivalent eines Iminoborans zu dem Rhodiumazaboret-Komplex **LXVII** unter Freisetzung des Phosphans  $PiPr_3$ . Anschließend reagiert dieser Azaboretkomplex unter einer [4+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Äquivalent Acetylen, wobei und das entsprechende Azaborinin und der Ausgangskomplex **LXVI** freigesetzt werden.<sup>[108]</sup> Ausgehend von dieser Syntheseroute gelang es der Arbeitsgruppe um *Braunschweig* eine Vielzahl an weiteren Azaborininen zu synthetisieren. Unter anderem wurde dabei ein redoxaktives und lumineszierendes 1,2-Azaborinin, ein Ferrocen-funktionalisiertes 1,2-Azaborinin und das erste tris-1,4-Azaborinin dargestellt. Es zeigte sich, dass das sterisch weniger anspruchsvolle (*tert*-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** die Bildung von 1,2-Azaborininen favorisiert. Im Gegensatz dazu bildet das sterisch anspruchsvollere Di-*tert*-butyliminoran 1,4-Azaborinine, mit Ausnahme bei dem Einsatz von Alkinen mit sterisch anspruchsvollen Resten (Schema 18).<sup>[109-111]</sup>



**Schema 18** Rh-katalysierte Bildung von Azaborininen **LXVIII** und **LXIX** ausgehend von Iminoboranen und Acetylen.

## 1.5 AMMINBORAN ALS HYDRIERUNGSREAGENZ

In den letzten Jahrzehnten wurde intensiv nach alternativen Energiequellen geforscht, um fossile Brennstoffe, welche bei der Verbrennung CO<sub>2</sub> und andere zum Teil giftige Stoffe freisetzen, zu substituieren. Wasserstoff wäre potentiell ein guter Substitut, da als Verbrennungsprodukt bei der Energiegewinnung lediglich Wasser entsteht. Allerdings stellt die Speicherung eine erhebliche Herausforderung dar, da sich der Transport und die Lagerung von reinem Wasserstoff wegen seiner Hochentzündlichkeit als zu gefährlich erweist. Außerdem ist der Prozess der Komprimierung des Diwasserstoffs für den nötigen Druck, um eine hohe Dichte zu erhalten energieintensiv. Zusätzlich sind die Dichten von komprimiertem Diwasserstoff (40 g L<sup>-1</sup> bei 700 bar) bzw. verflüssigtem Diwasserstoff (70 g L<sup>-1</sup> bei 20 K) zu niedrig, um sie effizient als Diwasserstoffspeicher zu verwenden.<sup>[112]</sup>

Alternative Speichermedien wie Amminboran NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> stehen daher im Blickfeld der Forschung, da es neben einer hohen Speicherdichte und einem hohen Gewichtsprozent an Wasserstoff auch über eine hohe Stabilität gegenüber thermischer Zersetzung und Wasser verfügt. Zudem ist es weder entzündbar noch explosiv. Bei der Freisetzung von drei Äquivalenten Diwasserstoff aus NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> entsteht Bornitrid, das zu stabil ist, um Amminboran zu regenerieren. Zusätzlich entstehen weitere Reaktionsprodukte wie Borazin, Polyaminoborane, Polyborazylen und Bornitrid (Abbildung 5). Der Forschungsschwerpunkt besteht daher darin, die Kinetik zu kontrollieren, die Entstehung von Nebenprodukten zu vermeiden und das Amminboran zu regenerieren.<sup>[112-117]</sup>

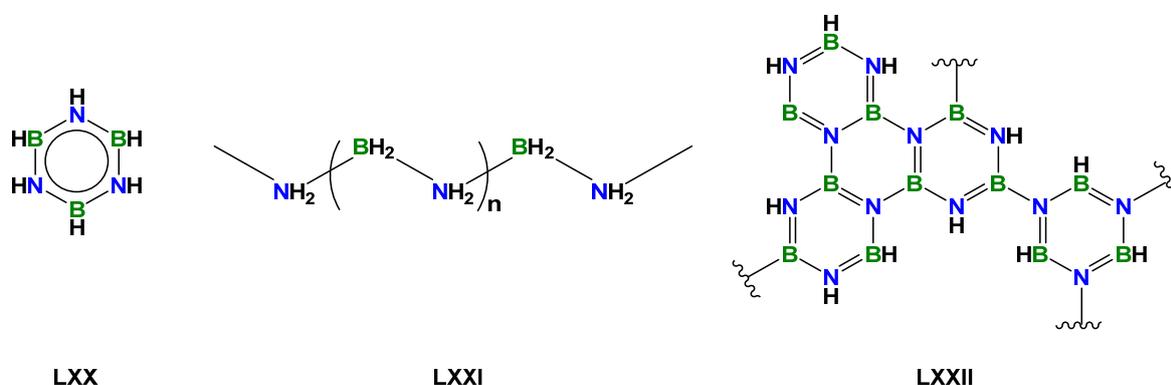
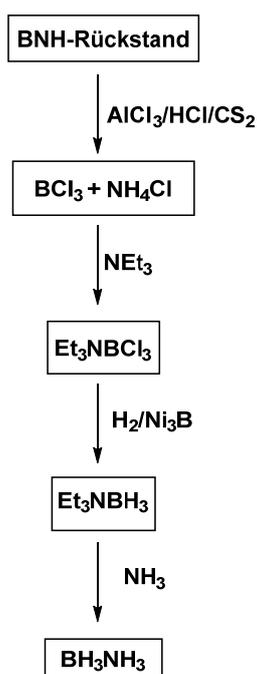


Abbildung 5 Borazin (LXX), Polyaminoboran (LXXI) und Polyborazylen (LXXII).

Um  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  als Wasserstoffspeicher einsetzen zu können, müsste die Wasserstofffreisetzung reversibel sein. In den letzten Jahren gab es zahlreiche Vorschläge zur katalytischen und nicht katalysierten Regeneration von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .<sup>[118-120]</sup> Beispielsweise entwickelte Mertens *et al.* einen in sich abgeschlossenen Regenerationsprozess durch die Verwendung von Supersäuren, wie  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$  unter Hydrogenchloriddruck (40 bar) bei einer Temperatur von 80 °C. Durch die Supersäuren wird der Rückstand des  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ -Dehydrierungsprozesses in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Bortrichlorid umgesetzt. Daraufhin findet durch den Einsatz der auxiliären Base  $\text{NEt}_3$  die Reaktion der halogenierten Borspezies zu  $\text{Et}_3\text{NBCl}_3$  statt. Dies wird im nächsten Schritt mit Diwasserstoff und dem Katalysator  $\text{Ni}_3\text{B}$  kombiniert, wobei in einer Hydrodechlorierung von  $\text{Et}_3\text{NBH}_3$  gebildet wird. Abschließend wird das Triethylboran unter Ammoniakatmosphäre verdrängt, wobei das Amminboran  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  zurückgewonnen werden kann (Schema 19).<sup>[121]</sup>



**Schema 19** Vereinfachter Regenerationsprozess des  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ -Rückstandes basierend auf der katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{BCl}_3$ .



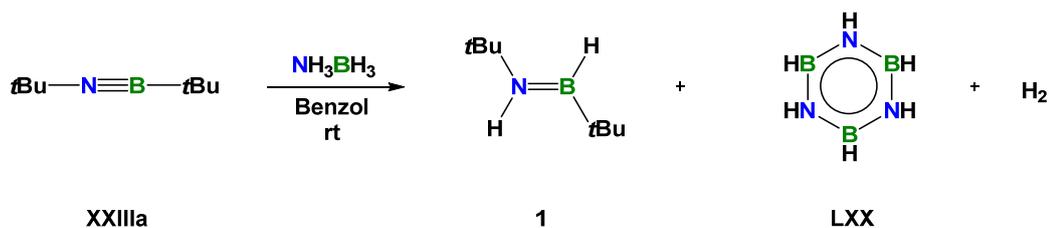
## 2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1 HYDRIERUNG VON IMINBORANEN MIT AMMINBORANEN

Wie in der Einleitung bereits erläutert, spielt Amminboran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) aufgrund seiner hohen Speicherkapazität als Wasserstoffspeicher eine bedeutende Rolle. Durch den protischen Charakter der Wasserstoffatome am Stickstoff, angrenzend an die Wasserstoffatome am Bor mit hydridischen Eigenschaften, wird eine Diwasserstofffreisetzung ermöglicht. Der Nachteil an Amminboran ist die schlechte Recycelbarkeit, die lange Reaktionszeit unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und die gleichzeitige Freisetzung von Polyaminoboranen, Polyborazylen und Bornitrid als Nebenprodukte. Um Amminboran in der Praxis einsetzen zu können, müssen daher diese Hindernisse überwunden werden.<sup>[112, 114-120, 122]</sup>

Es sind bereits eine Reihe an katalytischen Strategien bekannt, um Diwasserstoff aus Amminboran freizusetzen. Hierzu gehört beispielsweise die Verwendung von Nanoscaffolds, Säuren, Basen und Metallkatalysatoren, wobei letztere sehr gute Umsätze zeigen.<sup>[116, 123-125]</sup> Allerdings erschwert zusätzlich die Anwesenheit von Metallrückständen, welche sich während der Reaktion bilden, die Regeneration von Amminboran. Die Gruppe um *Xu* entwickelte beispielsweise eine metallfreie Möglichkeit, um Diwasserstoff aus  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  freizusetzen. Dafür wurden Nanomaterialien mit einer großen, sauren bzw. basischen Oberfläche verwendet, welche die  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ -Tragkraft erhöht und die basische Oberfläche bewirkt zusätzlich eine Anziehung der protischen Wasserstoffatome was zu einer Diwasserstoff-Freisetzung führt. Mit dieser Methode gelang es *Xu* nach erfolgreicher Diwasserstoff-Freisetzung, das Amminboran zu regenerieren. Jedoch gestaltet sich dieser Prozess als aufwendig und energieintensiv.<sup>[122]</sup>

Um ein weiteres metallfreies Reagenz für die Diwasserstoff-Freisetzung von Amminboran zu erproben, wurde  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  mit Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** in Benzol umgesetzt. Dabei findet bei Raumtemperatur eine spontane exotherme Reaktion statt (Schema 20). Nach Destillation wird **1** als eine farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit in 85%iger Ausbeute isoliert.



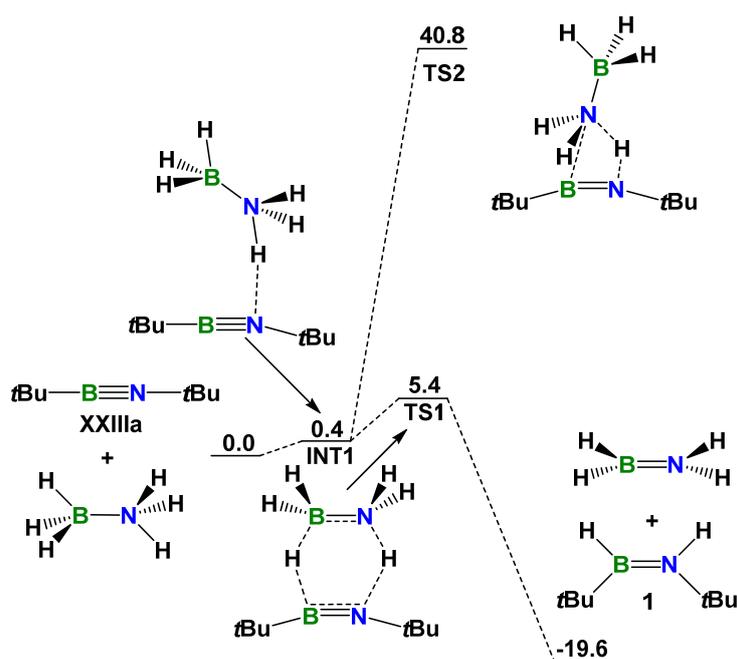
**Schema 20** Hydrierung von Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** durch Amminboran  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  unter Bildung des Aminoborans **1**. Als Nebenprodukt entsteht Borazin und Diwasserstoff.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird das charakteristische Dublett-Signal für BH-Spezies bei  $\delta = 42.0$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 125$  Hz beobachtet. Darüber hinaus werden Nebenprodukte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit einem Dublettsignal bei  $\delta = 30.2$  ppm bzw. mehreren breiten Signalen in dem Frequenzbereich detektiert, welche auf die Bildung von Borazin bzw. Polyborazylen hindeuten. Die Resonanz der borgebundenen Wasserstoffatome erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als breites Quartett bei  $\delta = 4.40$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 136$  Hz und das stickstoffgebundene Proton als breites Singulett bei  $\delta = 4.78$  ppm. Für eine Lösung von **1** in Benzol kann im IR-Spektrum eine BN-Schwingung bei  $1493\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, welche mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen von *Dr. W. Ewing* übereinstimmt. Des Weiteren wird eine Bande für die NH-Schwingung bei  $2933\text{ cm}^{-1}$  und für die BH-Schwingung bei  $2856\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

In einer separaten Reaktion wurde getestet, ob das gebildete Nebenprodukt Borazin mit dem Edukt **XXIIIa** selbst reagiert. Bei der Umsetzung des Borazins **LXX** mit drei Äquivalenten Di-*tert*-butyliminoboran wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Verbreiterung des scharfen Dubletts des Borazins ( $\delta = 30$  ppm) beobachtet. Zudem wird ein weiteres Dublettsignal bei  $\delta = 42$  ppm, das auf die Bildung von **1** hindeutet, gefunden und außerdem ein breites Signal bei  $\delta = 45$  ppm detektiert. Es ist durchaus möglich, dass das gebildete Borazin für die Hydrierungsreaktion von **XXIIIa** ebenfalls eine Rolle spielt.

Der Mechanismus zur Bildung von **1** wurde auf M05-2x-Niveau unter Verwendung von 6/6-311+G(d,p)-Basissätzen von *Dr. W. Ewing* untersucht (Abbildung 6). Zunächst findet eine Ausbildung von N–H–N-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  und **XXIIIa** statt, bei der ein energetisch relativ niedrig liegender Übergangszustand (TS1,  $+5.4\text{ kcal mol}^{-1}$ ) aufgrund der Deformation der linearen Struktur von Di-*tert*-butyliminoboran und der

Herabsetzung der Entropie entsteht. Daraufhin folgt ein konzertierter  $H^+/H^-$ -Transfer von  $NH_3BH_3$  zu dem Iminoboran. Das Aminoboran  $H_2B=NH_2$  und das Di-*tert*-butyl-Aminoboran sind um  $-19.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als die Edukte. Allerdings liegt dieser Wert vermutlich unter dem tatsächlichen Wert, denn exotherme Cyclisierungs- bzw. Oligomerisierungsreaktion, sind für das instabile  $H_2B=NH_2$  stark begünstigt (Abbildung 6).<sup>[126-127]</sup>



**Abbildung 6** Berechnetes Energieprofil der freien Energien (M05-2x/6-311+G(d,p)) für die konzertierte Hydrierung von Di-*tert*-butyliminoboran mit Aminoboran. Die alternative Route über eine Hydroborierung ist ebenfalls gezeigt (TS2). Die Energien werden in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

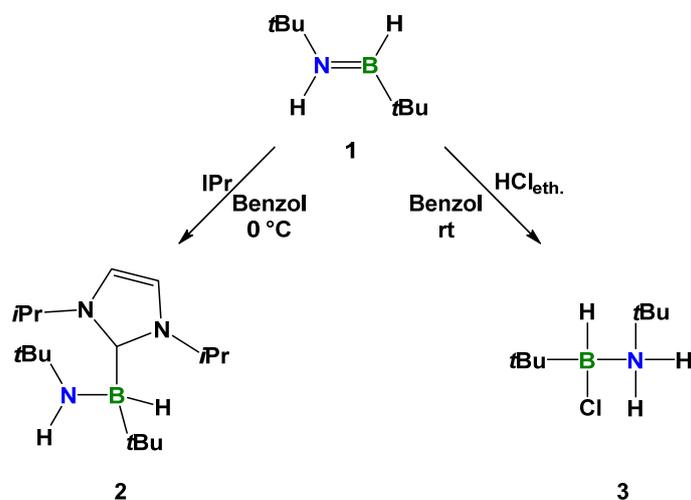
Für die Hydrierung von Iminen durch Aminoboran prognostizierte *Berke* 2010 ebenfalls einen konzertierten Mechanismus. Bei der Hydrierung von polarisierten Alkenen durch Aminoboran dagegen schilderte dieselbe Gruppe einen zweistufigen Wasserstofftransfer mit einer anfänglichen Hydroborierung.<sup>[128-129]</sup>

Im Zuge der Rechnungen für das obengenannte System kann ein viergliedriger Übergangszustand (TS2) der Hydroborierung nicht gefunden werden. Dieser Reaktionspfad ist

im Vergleich zu den Edukten stark endotherm ( $+40.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Allerdings läuft die Reaktion selbst bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  schnell ab, was diesen Mechanismus als unwahrscheinlich erscheinen lässt.

Die Aufklärung, ob Verbindung **1** als *cis*- oder als *trans*-Isomer vorliegt, erweist sich experimentell schwierig. Das *cis*-Isomer liegt laut DFT-Rechnungen energetisch nur wenig höher als das *trans*-Isomer ( $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Das experimentell bestimmte IR-Spektrum der Verbindung **1** stimmt allerdings mit den simulierten IR-Spektren beider Isomere überein und auch NOESY-spektroskopische Untersuchungen führen nicht zu eindeutigen Ergebnissen.

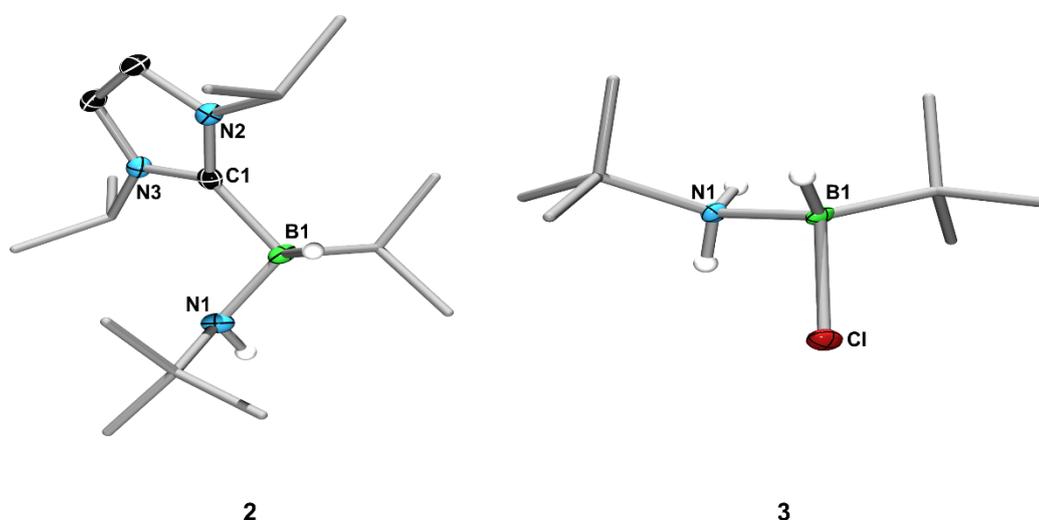
Geeignete Einkristalle für eine strukturelle Charakterisierung von **1** konnten trotz zahlreicher Kristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln nicht erhalten werden. Um dieses Problem zu umgehen, wird **1** mit 1,3-diisopropylimidazol-2-yliden (IPr) bzw. Hydrogenchlorid umgesetzt. Die dabei potentiell erhaltenen Produkte **2** und **3** sollten sowohl im Hinblick auf das Kristallisationsverhalten als auch der Stabilität, bessere Eigenschaften bieten, um weitere Informationen zur Stammverbindung **1** zu erhalten (Schema 21).



**Schema 21** Reaktion des Hydrierungsprodukts **1** mit IPr und Chlorwasserstoff zu **2** und **3**.

Die Reaktion von **1** mit IPr führt bereits nach wenigen Minuten zu einem vollständigen Umsatz und **2** wird mit Ausbeuten von 60% als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **2** in Lösung zeigt ein Dublett-Signal bei  $\delta = -11.0 \text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 89.0 \text{ Hz}$ . Im Vergleich zu **1** ( $\delta = 42 \text{ ppm}$ ) ist das

Signal zu hohem Feld verschoben, was auf einen Anstieg der Koordinationszahl am Boratom hindeutet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischung belegen eine Verschiebung des BH-Quartetts von  $\delta = 4.40$  zu 2.91 ppm und des breiten Signals für die NH-Gruppe von  $\delta = 4.78$  zu 5.60 ppm. Die Signale der *tert*-Butylgruppen ändern sich um ca. 0.20 ppm Richtung Tieffeld. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** belegt die Adduktbildung von **1** mit IPr zusätzlich (Abbildung 7).



**Abbildung 7** Molekülstrukturen von **2** (links) und **3** (rechts) im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2**: B1–N1 1.533(2), B1–C1 1.667(2), N1–B1–C<sub>*t*Bu</sub> 108.8(1); für **3**: B1–N1 1.604(3), C<sub>*t*Bu</sub>–B1–N1, 112.2(2), C<sub>*t*Bu</sub>–N1–B1 121.0(2).

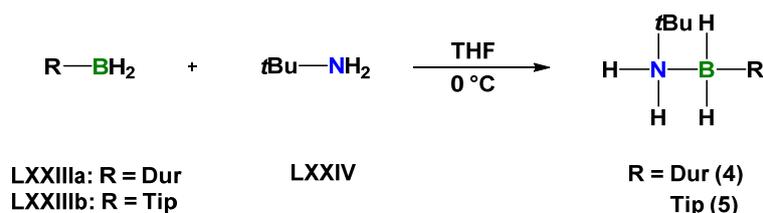
Hierbei liegt die B–N-Bindungslänge bei 1.533(2) Å und damit im erwarteten Bereich für eine B–N-Einfachbindung. Der B–N-Atomabstand ist damit deutlich länger als der des *i*Pr<sup>Me</sup>-Di-*tert*-butyliminoboran-Addukts, in welchem eine B–N-Doppelbindung vorliegt (1.338(7) Å).<sup>[76]</sup> Die Bindungslänge zwischen dem Carben-Kohlenstoff und dem vierfachgebundenen Bor ist mit 1.667(2) Å etwas länger als der B–C-Atomabstand des *i*Pr<sup>Me</sup>-Di-*tert*-butyliminoboran-Addukts (1.615(7) Å). Zudem weist diese Verbindung im Gegensatz zu **2** eine

planare Geometrie um das Boratom auf. Die B–C-Bindungslänge von **2** ist etwas länger als in literaturbekannten Standard NHC-Boran-Komplexen (1.59–1.60 Å),<sup>[130-131]</sup> liegt aber in dem Bereich von NHC-Boran-Addukten (1.64–1.67 Å).<sup>[132-133]</sup> Für Verbindung **2** können im IR-Spektrum insgesamt drei Banden für die NH, BH- und BN-Schwingung detektiert werden (3328, 1681, 1489 cm<sup>-1</sup>).

Eine alternative Strukturbestätigung für die Bildung von **1** wird durch eine 1,2-Additionsreaktion von Hydrogenchlorid, unter Bildung des Aminoborans **3** erreicht (Schema 21). Die Reaktion von **1** mit etherischer HCl führt bereits nach wenigen Minuten zu einem vollständigem Umsatz und **3** wird mit Ausbeuten von 85% als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz in Form eines Dubletts, mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 114 Hz, welches im Vergleich zu **1** (δ = 42 ppm) mit δ = 1.30 ppm zu hohem Feld verschoben ist, was auf die Bildung von **3** hindeutet.

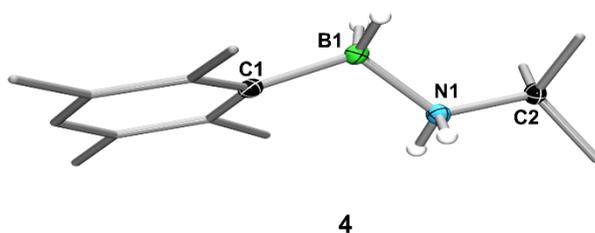
Die Resonanzen der borgebundenen Wasserstoffatome erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als breites Quartett bei δ = 2.27 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 144.5 Hz. Des Weiteren werden zwei breite Signale bei δ = 4.02 ppm und δ = 5.00 ppm für die NH<sub>2</sub>-Gruppe beobachtet. Das IR-Spektrum zeigt drei ν(NH)-Banden bei 3238, 3200 und 1574 cm<sup>-1</sup> und eine ν(BH)-Bande bei 2445 cm<sup>-1</sup>. Die Molekülstruktur von **3** wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt (Abbildung 7).

Um weitere, sterisch anspruchsvollere Amminborane zur Hydrierung von Iminoboranen zu untersuchen, werden die N-*t*Bu-B-Aryllamminborane (Aryl = Duryl (**4**) & Tip (**5**)), welche durch Umsetzung von Monoarylboranen (**LXXIIIa/b**) mit *tert*-Butylamin (**LXXIV**) bei 0 °C als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in 90%iger (**4**) bzw. 75%iger (**5**) Ausbeute isoliert werden können, dargestellt (Schema 22).



**Schema 22**    Synthese der Aryllamminborane (R = Dur (**4**) & Tip (**5**)).

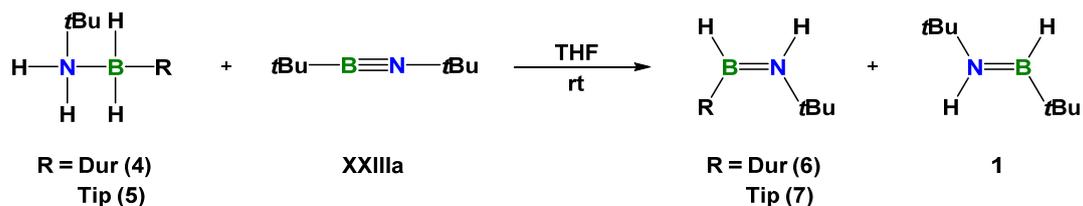
Für die Verschiebung des Boratoms von **4** wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein für  $\text{BH}_2$ -Spezies charakteristische Triplettresonanz bei  $\delta = -16.0$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 85.5$  Hz gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 2.37$  ppm die Resonanz für  $\text{NH}_2$  und bei  $\delta = 3.31$  ppm für  $\text{BH}_2$  beobachtet. Im IR-Spektrum werden die  $\nu(\text{NH})$ -Banden bei  $3294$  bzw.  $3227\text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu(\text{BH})$ -Banden bei  $2394$  bzw.  $2308\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Bestimmung der Konstitution von Verbindungen **4** gelingt mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 8). Die BN-Bindungslänge liegt bei  $1.624(1)\text{ \AA}$  und befindet sich damit im Bereich des BN-Atomabstandes von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , welche je nach Konformation und Raumgruppe zwischen  $1.597\text{--}1.689\text{ \AA}$  variiert.<sup>[134-135]</sup>



**Abbildung 8** Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: B1–N1  $1.624(1)$ , N1–C2  $1.520(1)$ , B1–C1  $1.626(1)$ , C1–B1–N1:  $112.1(7)$ , C2–B1–N1  $119.5(7)$ , C2–N–B1–C1  $167.3(7)$ .

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Hochfeldshift bei  $\delta = -17$  ppm im Vergleich zu dem Eduktsignal (**LXXIIIb**). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 2.48$  bzw.  $\delta = 3.57$  ppm die  $\text{NH}_2$ - bzw.  $\text{BH}_2$ -Resonanz beobachtet.

Bei der Reaktion von **4** bzw. **5** mit Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** bildet sich laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur Verbindung **1** und die *N-t*Bu-B-Arylaminoborane **6** bzw. **7**. Bei den Arylaminoboranen handelt es sich um farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, die in 85%iger (**6**) bzw. 80%iger (**7**) Ausbeute gewonnen werden können (Schema 23).



**Schema 23** Hydrierung von Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** durch die N-*t*Bu-B-arylamminborane **4** und **5** unter Bildung der Arylamminborane **6** und **7** und Verbindung **1**.

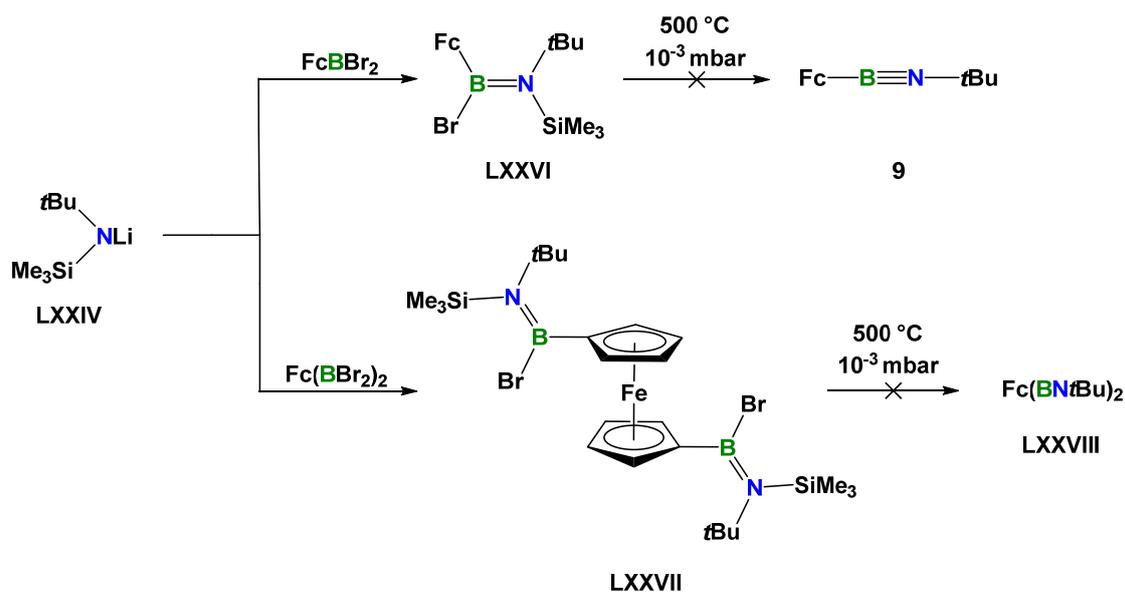
Für Verbindung **6** wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die NH-Resonanz bei  $\delta = 4.30$  ppm und die BH-Resonanz bei  $\delta = 5.60$  ppm detektiert. Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ist im Vergleich zu **4** ein tieffeldverschobenes Dublett bei  $\delta = 39.5$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 77.2$  Hz zu beobachten. Darüber hinaus zeigt das IR-Spektrum je eine Resonanz für die  $\nu(\text{NH})$ -Schwingung bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  und die  $\nu(\text{BH})$ -Bande bei  $2418\text{ cm}^{-1}$ . Für Verbindung **7** wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale für die NH- bzw. BH-Einheit bei  $\delta = 2.48$  und  $\delta = 3.57$  ppm detektiert und im  $^{11}\text{Bor-NMR}$ -Spektrum zeigt sich ebenfalls eine tieffeldverschobene Dublettresonanz bei  $\delta = 41.0$  ppm im Vergleich zu **5** mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{BH}} = 123.4$  Hz.

## 2.2 SYNTHESE NEUARTIGER IMINOBORANE

### 2.2.1 Untersuchungen zur Darstellung von Ferrocenyl-substituierten Iminoboranen

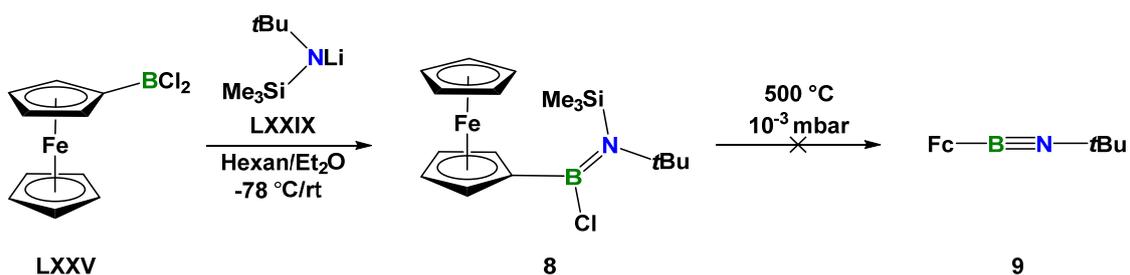
#### 2.2.1.1 Chlorsilan-Eliminierung

Im Arbeitskreis durchgeführte Vorarbeiten zur Synthese eines Ferrocenyl-substituierten Iminoborans von *Dr. Marius Schäfer* verliefen erfolglos.<sup>[136]</sup> Für die Aminoboranpräkursoren **LXXVI** & **LXXVII** (Schema 24) wurde (*tert*-Butylamino)trimethylsilan lithiiert und anschließend mit Dibrom(ferrocenyl)boran bzw. Bis(dibromboryl)ferrocen umgesetzt. Nach Behandlung beider Verbindungen im Pyrolyseofen konnten lediglich breite Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum detektiert werden ( $\delta = 25\text{--}40$  ppm), welche nicht auf die Bildung von Iminoboranen hindeuten. Daher sollte durch den Austausch der Brom-Abgangsgruppe am Boratom durch ein Chloratom die Reaktionsrate gesteigert („*element effect*“) und so den Zugang zu dieser Art von Iminoboranen ermöglicht werden.<sup>[136-139]</sup>



**Schema 24** Synthese der Aminoboran-Präkursoren (LXXVI & LXXVII) und versuchte Bromsilan-Eliminierung von *Dr. Marius Schäfer*.

In einer an die Literatur angelehnten Vorschrift<sup>[47]</sup> wird Dichlor(ferrocenyl)boran LXXV mit dem lithiierten (*tert*-Butylamino)trimethylsilan LXXIX umgesetzt und nach anschließender Aufarbeitung kann das Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran (**8**) als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in guten Ausbeuten von 80% isoliert werden (Schema 25).

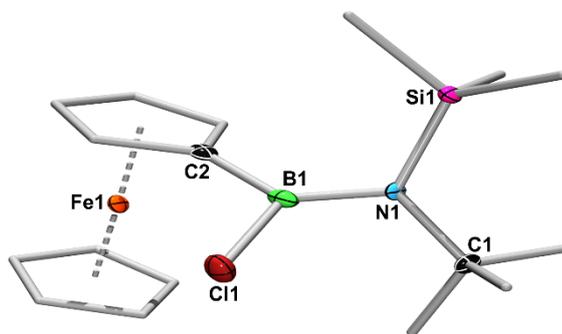


**Schema 25** Synthese des Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (**8**) und versuchte Chlorsilaneliminierung.

Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird für **8** ein scharfes Signal bei  $\delta = 46.5$  ppm detektiert. Dieses ist im Vergleich zu der Resonanz des Edukts zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 50.4$  ppm) und ist

gut vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen bereits bekannter Aminoborane.<sup>[40, 111]</sup> Für die Cyclopentadienyl-Liganden werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett für den unsubstituierten Cp-Ring ( $\delta = 4.11$  ppm) und zwei Multipletts bei  $\delta = 4.23$  und  $\delta = 4.46$  ppm für die CH-Einheiten am substituierten Cp-Ring detektiert. Die Signale für die Silyl- ( $\delta = 0.16$  ppm) und die *tert*-Butylgruppe ( $\delta = 1.56$  ppm) liegen im erwarteten Bereich.

Die Molekülstruktur von **8** kann zudem im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 9). Die B–N-Bindungslänge liegt mit 1.427(1) Å im Bereich von B–N-Doppelbindungen und ist mit den Atomabständen literaturbekannter Aminoborane vergleichbar.<sup>[40, 140]</sup> Das Boratom ist trigonal planar umgeben ( $\Sigma\sigma = 360^\circ$ ), wobei sich die C2–B1–C11 (113.5(3)°) und C11–B1–N1-Winkel (122.2(6)°) bzw. N1–B1–C11 (124.3(7)°) deutlich voneinander unterscheiden. Die Trimethylsilylgruppe ist in *trans*-Konfiguration zu dem Chloratom angeordnet. Die restlichen Bindungslängen und -winkel stehen im Einklang mit dem von *Dr. Marius Schäfer* synthetisierten Ferrocenyl[*tert*-butyl-(trimethylsilyl)amino]bromboran (**LXXVI**).<sup>[136]</sup>



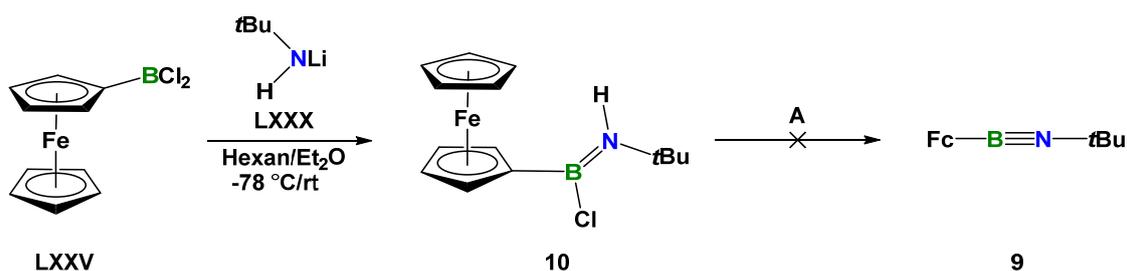
8

**Abbildung 9** Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.427(1), B1–C2 1.542(1), N1–C1 1.772(6), B1–Cl1 1.830(9), N1–B1–C2 124.3(7), Cl1–B1–N1 122.2(6), C2–B1–C11 113.5(6), C11–B1–N1–Si1 130.3(5).

Um die Chlorsilan-Eliminierung zu induzieren, wird Verbindung **8** im Thermolyseofen bei 530 °C umgesetzt (Schema 25). Die Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums nach Ausfrieren bei -196 °C und Verdünnung mit kaltem Heptan zeigt mehrere breite Signale zwischen  $\delta = 30$  und  $\delta = 40$  ppm und zwei scharfe Singulets bei  $\delta = 45.3$  und  $\delta = 48.0$  ppm. Die beiden scharfen Resonanzen liegen im Bereich von Diazadiboretidinen, erstere ähnelt dem Eduktpeak **8**. Jedoch verliefen alle Versuche zur Identifizierung der Komponenten erfolglos. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse kann lediglich unsubstituiertes Ferrocen nachgewiesen werden. Darüber hinaus scheitern Versuche, das Iminoboran durch Adduktbildung mit IPr abzufangen; es werden einzig die Signale bei  $\delta = 45.8$  und  $\delta = 48.0$  ppm, welche nicht im typischen Bereich für Iminoboran-NHC-Addukte liegen, im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert. Insgesamt kann bei dieser Reaktionsführung keine für Iminoborane typischen hochfeldverschobenen Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden.<sup>[76, 137]</sup>

### 2.2.1.2 Hydrogenchlorid-Eliminierung

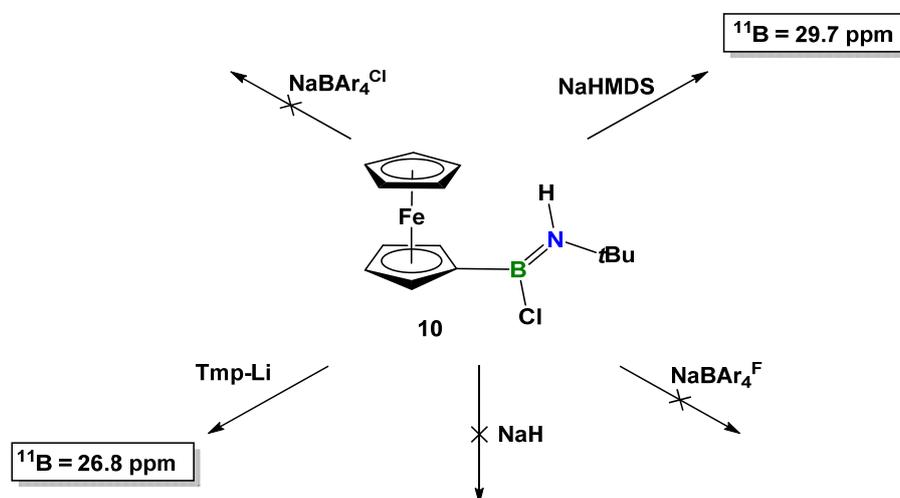
In Anlehnung an die von *Nöth* entwickelte baseninduzierte HCl-Eliminierung wurde versucht, diese Strategie auf ein ferrocenylsubstituiertes Aminoboran zu übertragen.<sup>[53]</sup> Die Umsetzung des lithiierten *tert*-Butylamins **LXXX** mit Dichlor(ferrocenyl)boran **LXXV** und anschließender Aufarbeitung liefert das Ferrocenyl(*tert*-butylamino)chlorboran **10** als rote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit in guten Ausbeuten von 78% (Schema 26).



**Schema 26** Synthese von Ferrocenyl(*tert*-butylamino)chlorboran **10** und versuchte HCl-Eliminierung (A = NaBAR<sub>4</sub><sup>F</sup>, NaBAR<sub>4</sub><sup>Cl</sup>, NaH, LiTmp und NaHMDS).

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird für **10** die charakteristische Resonanz bei  $\delta = 38.0$  ppm detektiert, die im Vergleich zum Edukt ( $\delta = 50.4$  ppm) eine Hochfeldverschiebung zeigt und im erwarteten Bereich für Aminoborane liegt.<sup>[40]</sup>

Um die HCl-Eliminierung zu initiieren, wird **10** mit verschiedenen Substraten umgesetzt:  $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$ ,  $\text{NaBAr}_4^{\text{Cl}}$ , NaH, LiTmp und NaHMDS (Schema 27). Allerdings zeigt sich für keine der eingesetzten Substrate die gewünschte HCl-Eliminierung. Einzig für die Reaktion von **10** mit NaHMDS oder LiTmp können neue Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert werden, die aber weder auf das Iminoboran noch auf Oligomerisierungsprodukte hindeuten.

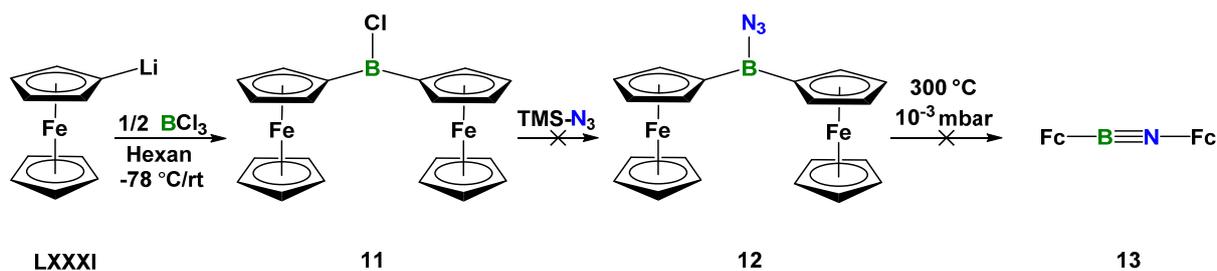


**Schema 27** Versuchte Darstellung von **9** ausgehend von dem Aminoboran **10** mit diversen Substraten.

### 2.2.1.3 $\text{N}_2$ -Eliminierung

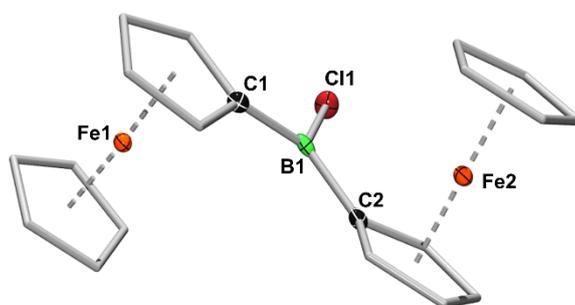
Wie in der Einleitung bereits erläutert, können symmetrische Iminoborane mit sterisch anspruchsvolleren Resten über die von *Paetzold* entwickelte Azid-Route dargestellt werden.<sup>[40]</sup> Dabei zerfallen Dialkylazidoborane unter Stickstoff-Eliminierung und [1,2]-Wanderung eines Restes zu Iminoboranen (Schema 2, Kap 1.3).<sup>[50, 60-61]</sup>

Um den für die Reaktion benötigten Dialkylchlorboran-Precursor darzustellen, wird ein Äquivalent des monolithiierten Ferrocens **LXXXI** mit einem halben Äquivalenten Trichlorboran umgesetzt (Schema 28). Nach Aufarbeitung kann **11** in 55%iger Ausbeute als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden.



**Schema 28** Darstellung des Bis-ferrocenylchloroborans **11** und versuchte Darstellung des Diferrocenylazidoborans **12** und des Diferrocenyliminoborans **13**.

Die Molekülstruktur von **11** wird mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen im Festkörper bestätigt (Abbildung 10). Die Bindungslängen zwischen dem Boratom und den Kohlenstoffatomen der Ferrocen-Cp-Einheit betragen 1.532(3) Å bzw. 1.529(3) Å und sind damit länger als in der literaturbekannten Festkörperstruktur von (Dibromboryl)ferrocen  $\text{FcBBr}_2$  (1.474(9) Å).<sup>[141]</sup> Das Boratom ist trigonal planar umgeben ( $\Sigma\sigma = 359.9^\circ$ ), wobei sich die Winkel C1-B1-C2 (127.9(2)°) und C1-B1-Cl1 (115.7(2)°) bzw. Cl1-B1-C2 (116.3(2)°) deutlich voneinander unterscheiden.



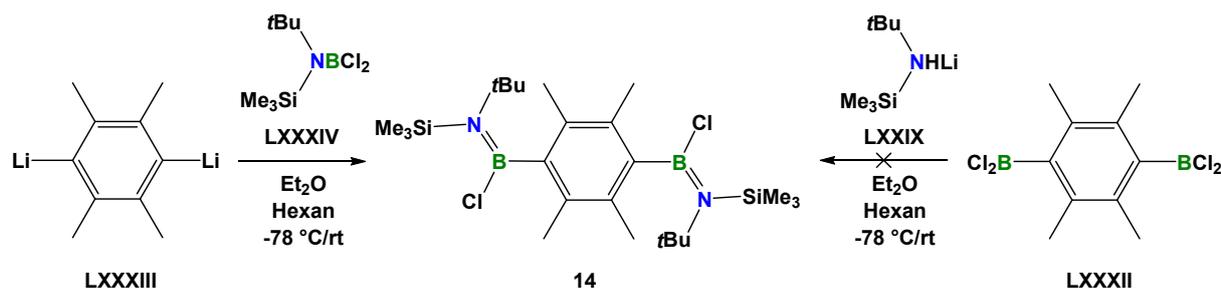
**11**

**Abbildung 10** Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.532(3), B1–C2 1.529(3), B1–Cl1 1.794(2), C1-B1-C2 127.9(2), C1-B1-Cl1 115.7(2), Cl1-B1-C2 116.3(2).

Allerdings findet bei der Umsetzung von **11** mit dem Azidierungsmittel TMS-N<sub>3</sub> keine Reaktion zu dem Diferrocenylazidoboran **12** statt. Mögliche Gründe hierfür sind sowohl die schlechte Löslichkeit von **11** in gängigen organischen Lösungsmitteln als auch der sterische Anspruch beider Komponenten. Der weitere Reaktionsverlauf über **12** hin zum Iminoboran **13** kann daher nicht untersucht werden.

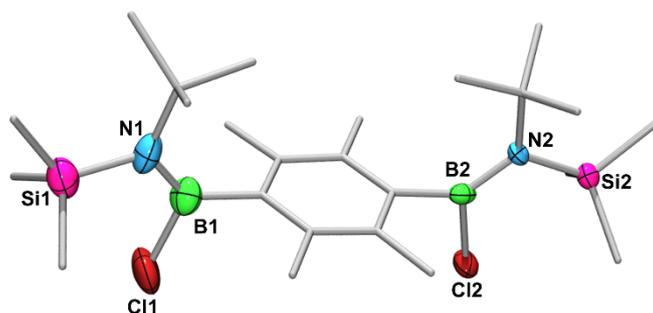
### 2.2.2 Synthese von 1,4-Bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-Chlorboranyl-durylen

Iminoborane mit sterisch anspruchslosen Substituenten neigen zu Oligomerisierungsreaktionen. Verbindungen, die mehr als eine Iminoborangruppe besitzen, könnten diese Oligomerisierung erschweren. In Anlehnung an die Synthese des Mesityl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorborans,<sup>[111]</sup> soll das 1,4-Bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboranyl]durylen **14**, als Präkursor für das 1,4-Bis-(*tert*-Butylimino)durylenboran **15** dargestellt werden. Bei der Umsetzung von 1,4-Bis(dichlorboryl)durylen **LXXXII** mit dem lithiierten (*tert*-Butylamino)trimethylsilan **LXXIX** (Schema 29, rechts) wird eine braune, gelartige Substanz welche eine Resonanz bei  $\delta = 50$  ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt, erhalten. Allerdings ist es nicht möglich eine analysenreine Substanz zu isolieren und Rückschlüsse auf die gebildeten Produkte zu ziehen. Im Gegensatz dazu kann bei der Umsetzung des 1,4-Bis(dilithium)durylens **LXXXIII** mit dem Dichloraminoboran **LXXXIV** (Schema 29, links) im <sup>11</sup>Bor-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 42.3$  ppm detektiert werden. Dieses ist im Vergleich zu der Resonanz des Edukts **LXXXIV** ( $\delta = 37$  ppm) zu tiefem Feld verschoben und ist gut vergleichbar mit den chemischen Verschiebungen bereits bekannter Aminoborane.<sup>[40, 111]</sup> Anschließende Sublimation liefert **14** als einen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, farblosen Feststoff in 71%iger Ausbeute.



**Schema 29** Synthese des 1,4-Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboranyl}-durylens **14** ausgehend von **LXXXIII** und versuchte Darstellung von **14** ausgehend von **LXXXII**.

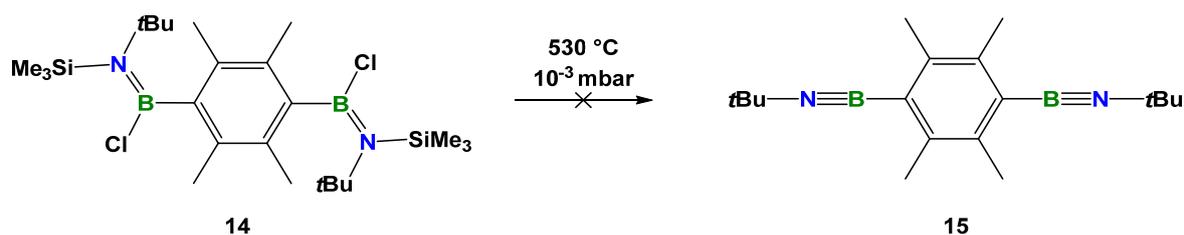
Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie liefert einen Aufschluss über das Vorhandensein zweier *cis-trans*-Isomere von **14**. Die Resonanzen der Isomere vereinen sich bei 100 °C im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Signal bei  $\delta = 0.62$  ppm für die Silyl- und bei  $\delta = 1.13$  ppm für die *tert*-Butylgruppen. Diese Tatsache wird durch 2D-NMR-spektroskopische Messungen ( $^{15}\text{N}$ -HMBC,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC), welche jeweils zwei Kreuzsignale für die koppelnden Alkylgruppen am Stickstoff und am Silicium zeigen, bestätigt. Des Weiteren werden im IR-Spektrum drei  $\nu(\text{CH})$ -Banden (2921–2964  $\text{cm}^{-1}$ ), eine  $\nu(\text{BN})$ -Bande (1407  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande (1040  $\text{cm}^{-1}$ ) detektiert, die in Übereinstimmung mit literaturbekannten Aryl[*tert*-butyl-(trimethylsilyl)amino]chlorboranen sind.<sup>[111, 136]</sup> Die Molekülstruktur von **14** im Festkörper wird durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 11). Allerdings reicht die Qualität der erhaltenen Daten nicht aus, um eine verlässliche Aussage über die einzelnen Bindungslängen und -winkel zu treffen.



14

**Abbildung 11** Molekülstruktur von **14** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Wegen unzureichender Qualität der aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten wird auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet.

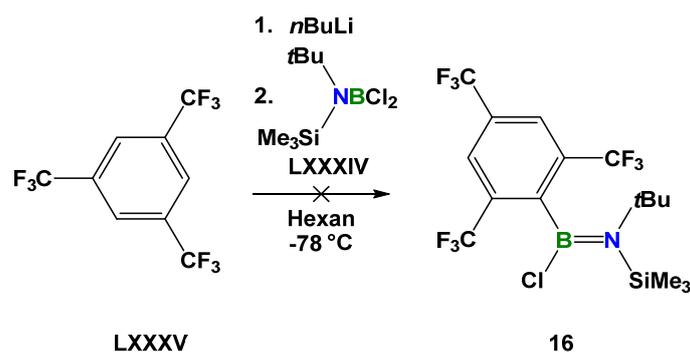
Die Chlorsilaneliminierung von **14** im Thermolyseofen scheitert (Schema 30). Es lassen sich trotz langer Durchlaufzeit (> 8 h) nach Aufarbeitung keine Resonanzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektieren. Ein mögliches Problem ist das Abscheiden von **14** im Thermolyseofen während der Reaktion.



**Schema 30** Versuchte Darstellung des Bis-(*tert*-Butylimino)durylenborans **15** ausgehend von Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chloroboranyl}durylen **14**.

### 2.2.3 Versuchte Darstellung des (*tert*-Butylimino)-bis- bzw. tris(trifluormethyl)phenylborans

Die Gruppe um *Paetzold* entwickelte 1979 das Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran, das erste isolierte Iminoboran<sup>[45]</sup> und gleichzeitig bis heute der einzige fluorsubstituierte Vertreter seiner Art. Um den Einfluss von Trifluormethylgruppen auf die Reaktivität der Iminoborane zu untersuchen, sollten weitere Vertreter dieser fluorierten Verbindungsklasse synthetisiert werden. Um den für die Synthese des (*tert*-Butylimino)tris(trifluormethyl)phenylborans notwendigen Aminoboranpräkursor **16** darzustellen, wird 2,4,5-Tris(trifluormethyl)benzol **LXXXV** in der Kälte ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) lithiiert und mit **LXXXIV** umgesetzt (Schema 31).

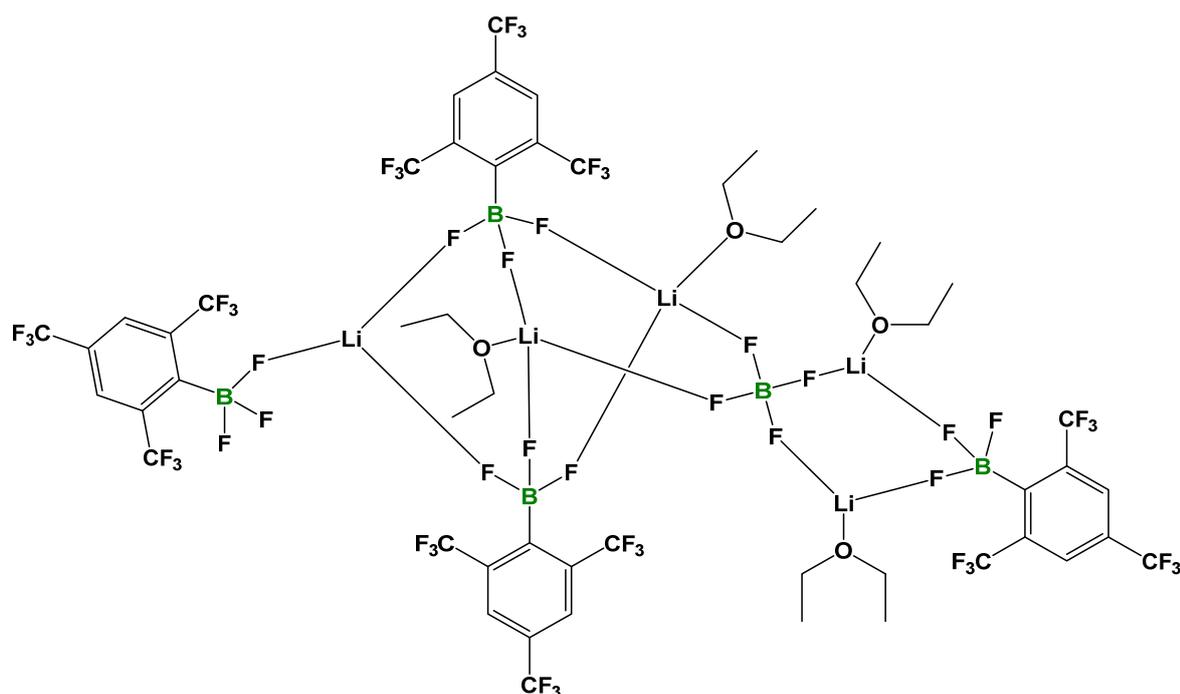


**Schema 31** Versuchte Darstellung des Tris(2,4,5-tris(trifluormethyl)phenyl)-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran **16**.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigen nach mehreren Tagen eine Hauptresonanz bei  $\delta = 37$  ppm, die auf das Edukt **LXXXIV** hindeutet. Zudem weist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weitere Resonanzen ( $\delta = 32.7, 28.5$  ppm) auf, deren chemische Verschiebungen im Bereich der berechneten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von **16** liegen ( $\delta = 31.7$  ppm, b3LYP/G-311g\*). Allerdings deuten zahlreichen Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum auf die Bildung weiterer Reaktionsprodukte hin. Eine Erklärung liefert eine Veröffentlichung von *Dillon* und *Fox*, welche von einem F-Cl-Austausch bei der Reaktion von verschiedenen fluorierten, lithiierten Arylgruppen mit  $\text{BCl}_3$  berichten.<sup>[142]</sup> In der obengenannten

Reaktion ist zusätzlich wegen dem Auftreten zahlreicher Siliciumsignale, neben dem F-Cl-Austausch, auch ein F-Si-Austausch denkbar.

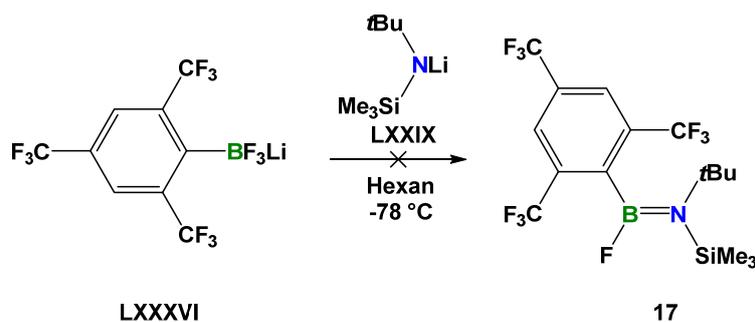
Um anstelle der R-BCl<sub>2</sub>- eine R-BF<sub>3</sub>-Funktionalität zu verwenden und damit den F-Cl-Austausch zu umgehen, synthetisierte die Gruppe um *Marder* das Salz Li[FMesBF<sub>3</sub>] (FMes = 1,3,5-tris(trifluormethyl)benzol) **LXXXVI** als Präkursor für ein elektronenarmes Pentaarylbaborol. Dabei wird Verbindung **LXXXVI** durch die Umsetzung des lithiierten FMes mit BF<sub>3</sub>-Etherat (BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>) erhalten. Bei der Reaktion von Li[FMesBF<sub>3</sub>] mit 1,4-Dilithio-2,3,4,5-tetraphenylbuta-1,3-dien kann durch eine Salzeliminierung das FMes-substituierte Borol gewonnen werden. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen jedoch, dass das **LXXXVI** mit dem Nebenprodukt LiBF<sub>4</sub> und Et<sub>2</sub>O co-kristallisiert (Abbildung 12). Aus diesem Grund ist eine Isolierung von analysenreinem Li[FMesBF<sub>3</sub>] nicht möglich.<sup>[143]</sup>



**Abbildung 12** Molekülstruktur von Li[FMesBF<sub>3</sub>] im Festkörper mit dem co-kristallisierten Nebenprodukt Li[BF<sub>4</sub>] und Et<sub>2</sub>O.<sup>[143]</sup>

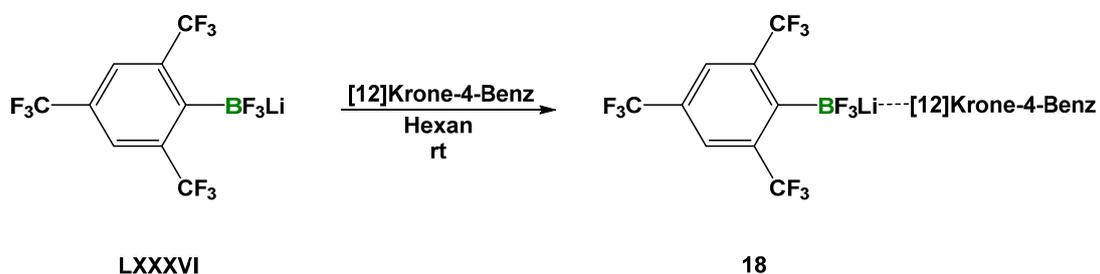
Für die Synthese des Iminoboran-Präkursors **17** wird Li[FMesBF<sub>3</sub>] mit einem Überschuss des lithiierten (*tert*-Butylamino)trimethylsilans **LXXIX** umgesetzt (Schema 32). Im Anschluss der Reaktion werden sowohl in <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ( $\delta = 26.4, 27.3,$

31.3 ppm) als auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum neue Resonanzen gefunden. Allerdings wird, neben einer Vielzahl neuer Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, unter anderem auch eine Nebenreaktion zwischen  $\text{Li}[\text{BF}_4]$  und **LXXIX** beobachtet. Infolgedessen ist es nicht möglich, über diesen Reaktionsverlauf analysenreine Produkte zu erhalten.



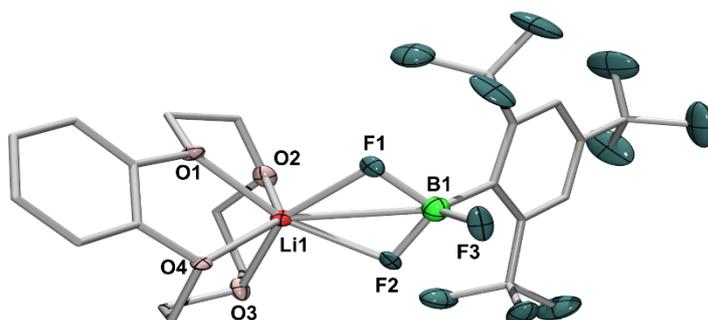
**Schema 32** Versuchte Darstellung des Tris(2,4,5-tris(trifluormethyl)phenyl)-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorborans **17** ausgehend **LXXXVI**.

Um die Nebenreaktion von  $\text{Li}[\text{BF}_4]$  mit **LXXIX** zu vermeiden, muss das Lithium-Borat aus dem Eduktgemisch entfernt werden. Dazu wird die **LXXXVI**-Reaktionsmischung mit [12]Krone-4-Benz umgesetzt und Verbindung **18** kann als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 40%iger Ausbeute isoliert und die Struktur im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Schema 33, Abbildung 13).



**Schema 33** Reaktion von **LXXXVI** mit [12]Krone-4-Benz zu **18**.

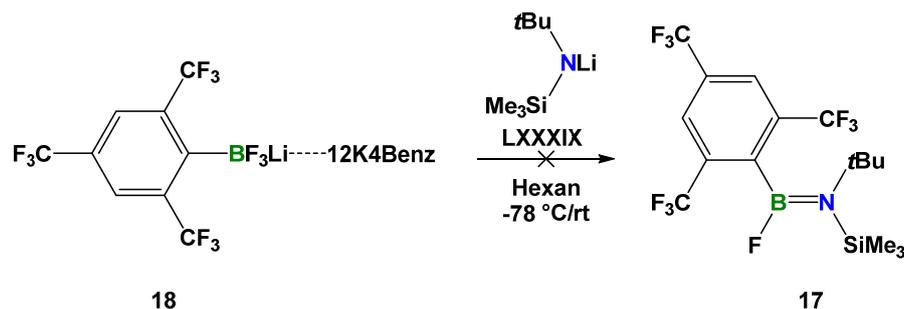
Das Lithiumion des  $\text{Li}[\text{FMesBF}_3]$  wird dabei von dem Kronenether koordiniert. Die Li–F-Abstände sind mit  $1.990(1) \text{ \AA}$  (Li1–F2) bzw.  $2.020(1) \text{ \AA}$  (Li1–F1) länger als beispielsweise die Li–F-Abstände in einem literaturbekannten [12]K-4 koordinierten  $[\text{Li}(\text{Cp}^*\text{Ti}_2\text{F}_7)]$ -Komplex (ca.  $1.861 \text{ \AA}$ ).<sup>[144]</sup> Durch diese Reaktion ist es möglich mittels Aufarbeitung die Nebenprodukte zu entfernen.



18

**Abbildung 13** Molekülstruktur von **18** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: B1–F2  $1.428(9)$ , B1–F1  $1.410(9)$ , Li1–F2  $1.990(1)$ , Li1–F1  $2.020(1)$ , Li1–F2–B1  $95.3(5)$ , Li1–F1–B1  $94.6(5)$ .

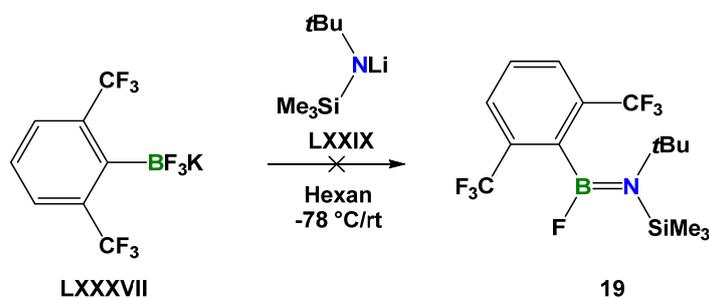
Bei der Umsetzung von **18** mit dem lithiierten (*tert*-Butylamino)trimethylsilan **LXXIX** zu der gewünschten Zielverbindung **17** konnte allerdings keine Reaktion beobachtet werden. Gründe hierfür könnte der erhöhte sterische Anspruch und die mögliche verringerte Reaktionsbereitschaft aufgrund der Bindung zum Kronenether sein (Schema 34).



**Schema 34** Versuchte Darstellung des Tris(2,4,5-tris(trifluormethyl)phenyl)-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorborans **17** ausgehend von **18**.

Des Weiteren wurde 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl-Kaliumtrifluorborat **LXXXVII** als Präkursor für das 2,6-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorboran **19** dargestellt (Schema 35). Die Gruppe um *Wagner* verwendete **LXXXVII** bereits erfolgreich für die Synthese einer  $\beta$ -Helix.<sup>[145]</sup>

Verbindung **LXXXVII** zeigt jedoch mit dem lithiierten (*tert*-Butylamino)trimethylsilan **LXXIX**, möglicherweise aufgrund der schlechten Löslichkeit von **LXXXVII**, keine Reaktion (Schema 35).

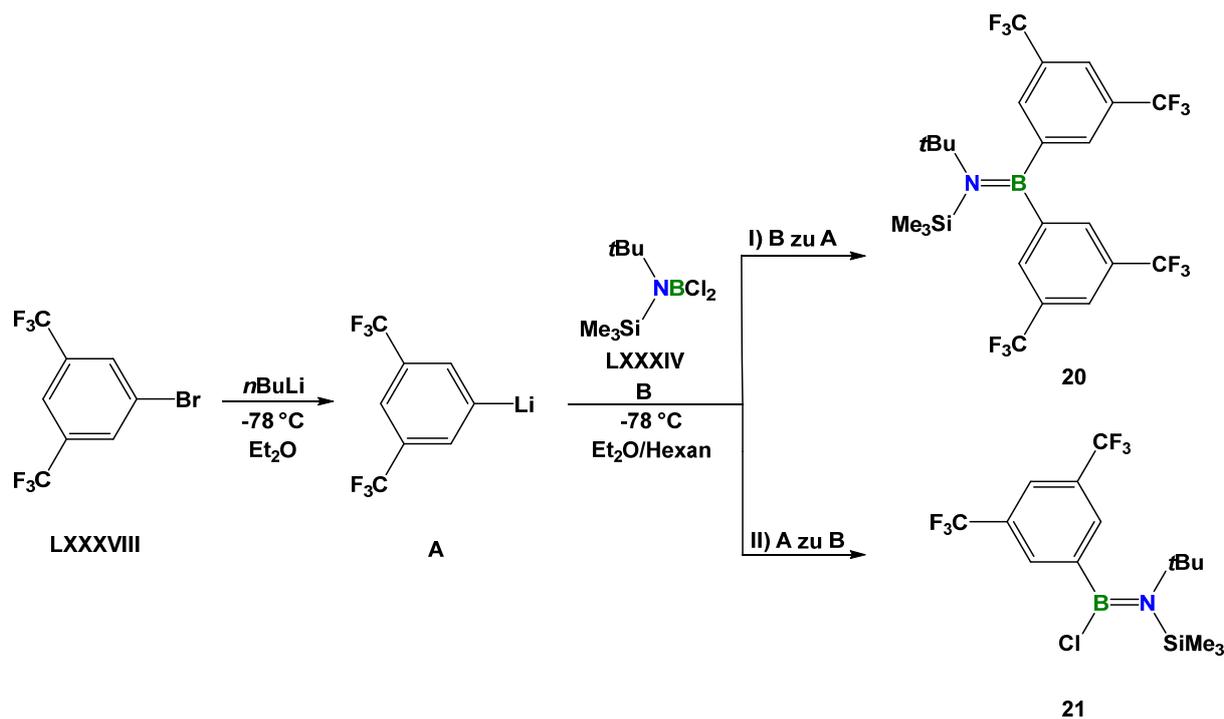


**Schema 35** Versuchte Darstellung des Bis[(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)]-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorborans **19**.

## 2.2.4 Synthese von (*tert*-Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran

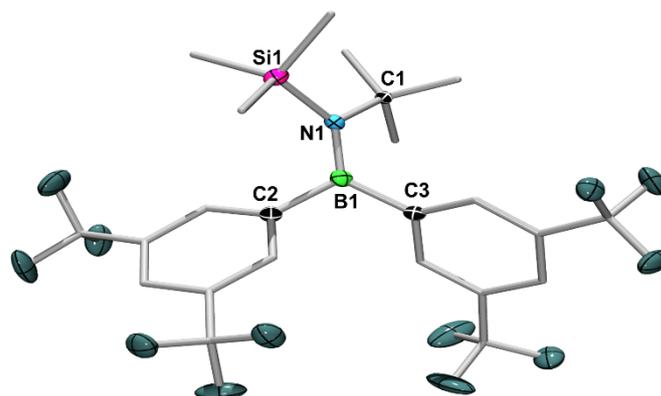
In Kapitel 2.2.3 wurde gezeigt, dass die Borfunktionalisierung von Arylingen mit CF<sub>3</sub>-Gruppen in *ortho*-Stellung zu Dichlorborylsubstituenten eine Herausforderung darstellt. Arylsubstituierte Trifluormethylgruppen in *meta*- und *para*-Stellung zum Boratom sollten dessen Reaktivität allerdings nicht beeinflussen.

In einer an die Literatur angelehnten Vorschrift<sup>[111]</sup> wird das Dichloraminoboran **LXXXIV** mit 3,5-bis(trifluormethyl)phenyllithium umgesetzt. Dazu wird die Ausgangsverbindung **LXXXIV** in gekühltem Hexan gelöst und langsam zu dem *in situ* lithiierten **LXXXVIII** getropft (Schema 36, Route I). Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei  $\delta = 51.0$  ppm detektiert werden, die nicht im typischen Bereich für Aryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorborane liegt.<sup>[111]</sup> Verbindung **20** kann als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in einer Ausbeute von 41% gewonnen werden.



**Schema 36** Synthese des Bis[(3,5-bis(trifluormethyl)]phenyl][*tert*-butyl-(trimethylsilyl)amino]borans **20** und des 3,5-Bis[(trifluormethyl)phenyl]-[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorborans **21** über zwei verschiedene Syntheserouten (I und II).

Die Molekülstruktur des farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen kristallinen Feststoffs **20** wurde im Festkörper durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und zeigt eine zweifache Substitution der Chloratome von **LXXXIV** durch 3,5-bis(trifluormethyl)phenyllithium (Abbildung 14). Das Boratom ist in dieser Verbindung trigonal-planar umgeben ( $\sigma_\Sigma = 359.9^\circ$ ), wobei sich die C1-B1-C2 ( $112.3(2)^\circ$ ) und C2-N1-B1 ( $126.4(2)^\circ$ ) bzw. C1-N1-B1 ( $121.4(2)^\circ$ ) deutlich voneinander unterscheiden. Die B–N-Bindungslänge beträgt  $1.417(3)$  Å und liegt damit im typischen Bereich für B–N-Doppelbindungen.<sup>[140]</sup>

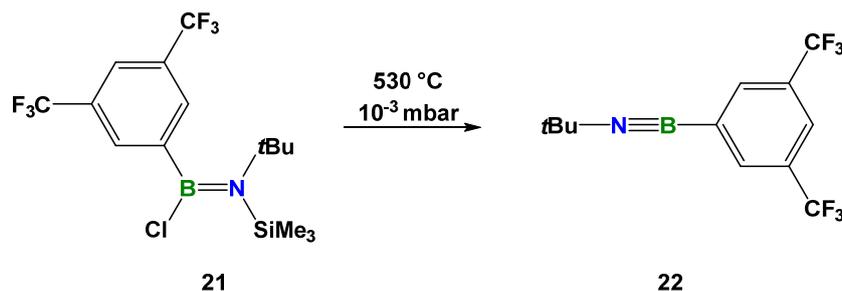


20

**Abbildung 14** Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: B1–N1 1.417(3), N1–Si1 1.777(2), B1–C1 1.580(4), B1–C2 1.593(4), C1–N1–B1 121.4(2), C3–B1–N1 126.4(2), C2–B1–C3 112.3(2), Si1–N1–B1 119.9(2), C2–B1–N1–C1 148.8(2), C3–B1–N1–Si1 138.3(2).

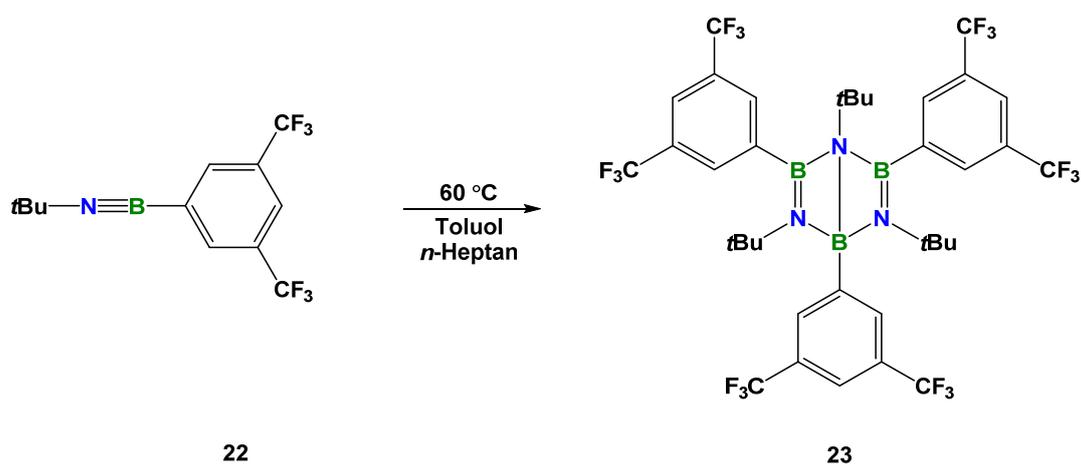
Um diese Zweifachsubstitution zu umgehen, ist es notwendig die Reaktionsführung so anzupassen, dass ein Überschuss an 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyllithium vermieden wird. Bei der Zugabe einer Suspension aus 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyllithium in Diethylether zu einer Lösung aus **LXXXIV** in gekühltem Hexan, wird im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta = 44.2$  ppm detektiert, welche dem gewünschten Aminoboran zugeordnet werden kann (Schema 36, Route II).<sup>[111]</sup> Anschließend Destillation liefert Verbindung **21** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit in guten Ausbeuten von 88%.

Nach der erfolgreichen Chlorsilan-Eliminierung in einem Pyrolyseofen bei 530 °C, zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeld-Resonanz bei  $\delta = 4.0$  ppm im Vergleich zu **21** ( $\delta = 44.2$  ppm), die im typischen Bereich für Iminoborane liegt.<sup>[40]</sup> Nach Aufarbeitung kann das Iminoboran **22** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit in 85% Ausbeute gewonnen werden.

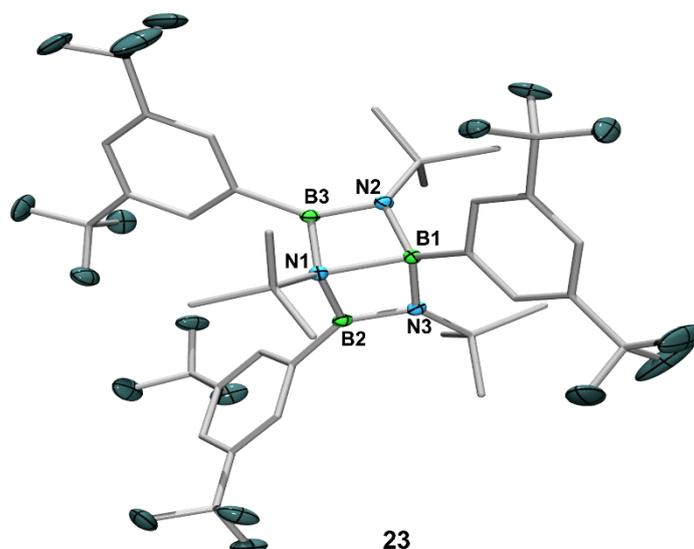


**Schema 37** Synthese des (*tert*-Butylimino)-3,5-Bis(trifluormethyl)phenylborans **22** durch Chlorsilan-Eliminierung ausgehend von **21**.

Allerdings wird schon bei tiefen Temperaturen (ca.  $-40^{\circ}\text{C}$ ) eine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert, die für die Bildung des Trimerisierungsprodukts spricht ( $\delta = 29$  ppm). Beim Erhitzen einer Lösung von **22** in *n*-Heptan und Toluol ( $60^{\circ}\text{C}$ ) erscheint im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ausschließlich das Oligomerisierungsprodukt **23** (Schema 38). Bei **23** handelt es sich um ein Dewar-Borazin-Derivat welches als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 93%iger Ausbeute erhalten werden kann. Röntgenkristallographische Untersuchungen geeigneter Einkristalle zeigen zudem die Konstitution im Festkörper (Abbildung 17).



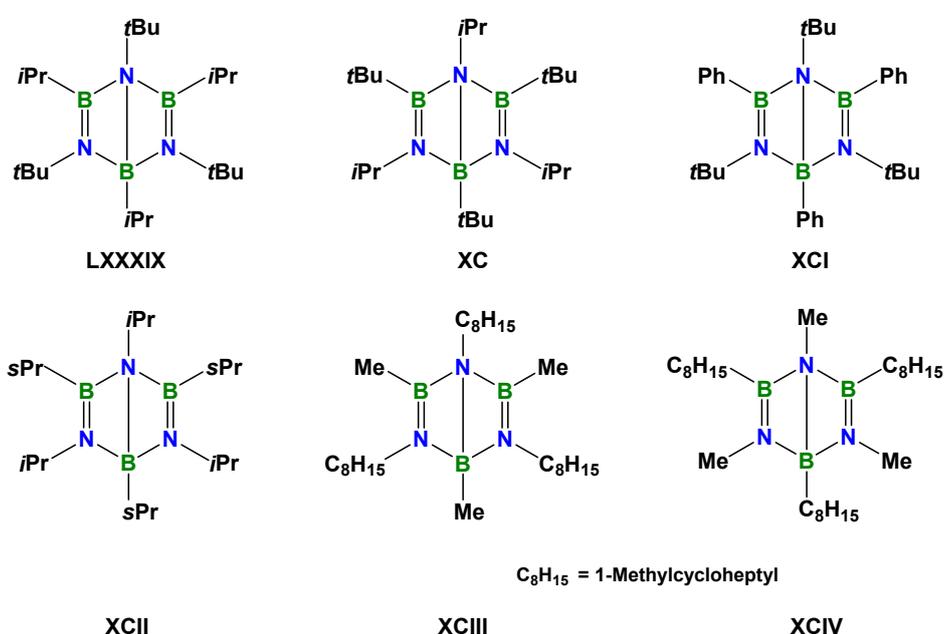
**Schema 38** Trimerisierung des Iminoborans **22** und Bildung des Dewar-Borazin-Derivats **23**.



**Abbildung 17** Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B1 1.722(3), B3–N1 1.538(3), N1–B2 1.540(3), B2–N3 1.377(3), N3–B1 1.552(3), B1–N2 1.555(3), N2–B3 1.378(3), B3–N1–B2 115.9(2), N2–B1–N3 117.1(2), N1–B2–N3 100.9(2), B2–N3–B1 92.0(2), N3–B1–N1 86.7(1), N1–B1–N2 86.2(1), B1–N2–B3 92.4(2), N2–B3–N1 100.4(2), B3–N1–B1 80.9(1), B2–N1–B1 80.4(1), B1–N1–C<sub>tBu</sub> 129.6(2), N1–B1–C<sub>Aryl</sub> 119.4(2), C<sub>Aryl</sub>–B2–N3 131.7(2), B2–N3–C<sub>tBu</sub> 130.1(2), C<sub>Aryl</sub>–B3–N2 134.2(2), B2–N2–C<sub>tBu</sub> 132.8(2).

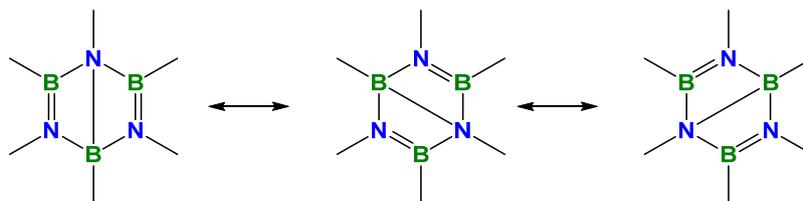
Der erste Vertreter der Dewar-Borazine-Derivate wurde im Jahre 1984 von der Gruppe um *Paetzold* synthetisiert (Abbildung 15). Dabei trimerisiert das  $i\text{PrB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  überraschend zu dem Dewar-Benzol analogen Dewar-Borazin-Derivat.<sup>[46]</sup> Ein Jahr später veröffentlichte *Meller et al.* einen weiteren Vertreter ( $(t\text{BuBN}i\text{Pr})_3$ ), außerdem belegte die gleiche Gruppe, dass sich das Dewar-Borazin-Derivat ( $i\text{PrBN}t\text{Bu}$ )<sub>3</sub> beim Erhitzen (200 °C) in der Schmelze zu dem entsprechenden Diazadiboretidin ( $i\text{PrBN}t\text{Bu}$ )<sub>2</sub> umwandelt.<sup>[146]</sup> In den darauffolgenden Jahren konnte *Paetzold* abermalig Vertreter darstellen ( $(\text{PhBN}t\text{Bu})_3$ ,<sup>[147]</sup> ( $s\text{PrBN}i\text{Pr}$ )<sub>3</sub><sup>[40]</sup>). Im Jahr 2004 wurden die ersten cyclischen Iminoborane  $\text{RN}\equiv\text{BMe}$  und  $\text{RB}\equiv\text{NMe}$  (R = 1-Methylcycloheptyl)

ebenfalls von *Paetzold* veröffentlicht, die gleichermaßen zu Dewar-Borazin-Derivaten trimerisieren (Abbildung 15).<sup>[54]</sup>



**Abbildung 15** Literaturbekannte Dewar-Borazine der Gruppen von *Paetzold* und *Meller*.

Durch das Einführen sterisch anspruchsvoller Reste (am Bor- und am Stickstoffatom) ist es möglich, eine hohe kinetische Stabilität dieser Verbindungen zu erreichen und damit die Umwandlung in das analoge Borazin zu verhindern. Typische  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen für Dewar-Borazine werden im Bereich von  $\delta = 30$  ppm gefunden. Dabei handelt es sich um den Mittelwert der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale strukturgleicher Isomere (Abbildung 16). Die Verschmelzung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ist durch die Fluktuation dieser Isomere in Lösung zu erklären. Bei  $-50^\circ\text{C}$  ist diese Fluktuation so eingeschränkt, dass beide einzelnen Signale detektiert werden können.<sup>[69, 146]</sup>

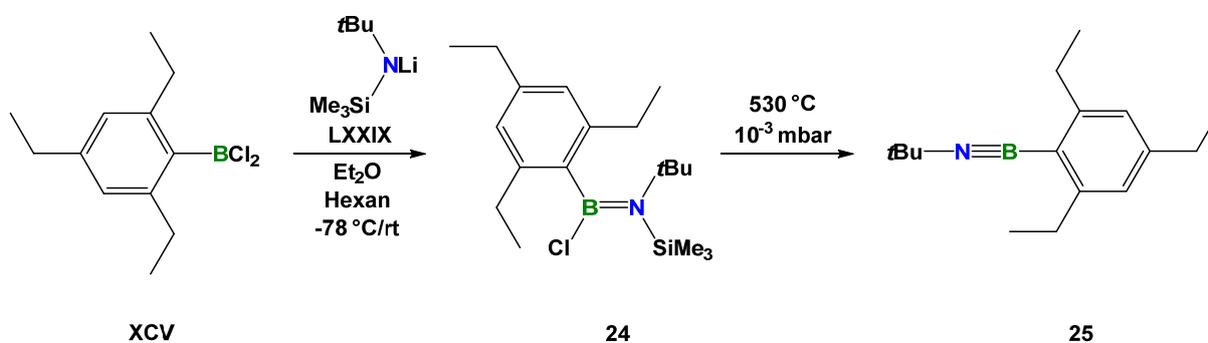


**Abbildung 16** Fluktuation zwischen strukturgleichen Isomeren des Dewar-Borazins.

Wie in den literaturbekannten Dewar-Borazin-Strukturen<sup>[46, 147]</sup> besteht Verbindung **23** aus einem bicyclischen Gerüst zweier BNBN-Trapeze, die in der gemeinsamen Achse N1–B1, unter einem Winkel von  $117.1(2)^\circ$  (B3–N1–B2) bzw.  $115.9(2)^\circ$  (N2–B1–N3) aneinandergrenzen (Abbildung 17). Die zentrale Bindung zwischen den Brückenkopfatom N1 und B1 beträgt  $1.722(3)$  Å und liegt damit knapp über den Bindungslängen von B–N-Einfachbindungen.<sup>[8, 148-150]</sup> In den dazu parallelen B–N-Bindungen (N2/B3 bzw. N3/B2) findet man einen Atomabstand von  $1.378(3)$  bzw.  $1.377(3)$  Å vor, welcher damit marginal kürzer ist als B–N-Doppelbindungen.<sup>[140]</sup> Durch die koplanar ausgehenden  $\sigma$ -Bindungen der dreifach koordinierten Ringatome ist die geometrische Voraussetzung für die Ausbildung von BN- $\pi$ -Bindungen gegeben. Zwischen den Bor-Stickstoffbindungen B1–N2, B1–N3, B2–N1 und N1–B3 liegt ein Abstand von  $1.540$ – $1.555$  Å vor und diese befindet sich somit im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen.<sup>[8, 148-150]</sup> In den zwei Trapezen liegen die Bindungswinkel von B3–N1–B2 bzw. N2–B1–N3 bei  $117.1(2)^\circ$  bzw.  $115.9(2)^\circ$  vor und sind vergleichbar mit den Winkeln literaturbekannter Dewar-Borazine ( $113.2^\circ$ – $117.0^\circ$ ).<sup>[46, 147]</sup> Die stumpfen bzw. die spitzen Winkel innerhalb der Trapeze sind jeweils am Boratom größer als am Stickstoffatom, was im Einklang zu den literaturbekannten Dewar-Borazinen (PhBN*i*Pr)<sub>3</sub> und (*i*PrBN*t*Bu)<sub>3</sub> steht und auch für Diazadiboretidine gilt.<sup>[45, 80, 147-148]</sup>

## 2.2.5 Synthese von (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran

Durch die Umsetzung von lithiiertem (*tert*-Butylamino)trimethylsilan (**LXXIX**) und Dichlor(2,4,5-triethylphenyl)boran (**XCV**) kann das Triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran **24** nach Destillation in 89%iger Ausbeute als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit gewonnen werden, welche innerhalb weniger Minuten zu einem farblosen Feststoff kristallisiert (Schema 39).

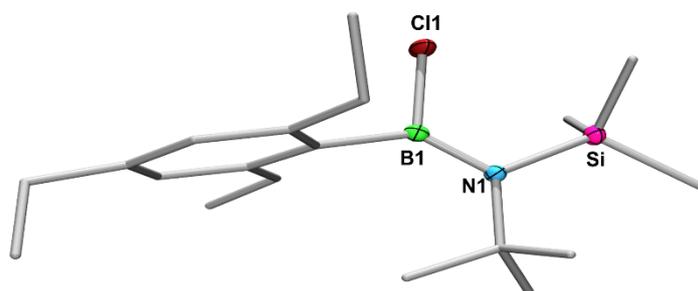


**Schema 39** Synthese des Triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran **24** und des (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylborans **25**.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei  $\delta = 42.1$  ppm detektiert werden, welche im erwarteten Bereich für Aryl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorborane liegt.<sup>[111]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signalsätze im Verhältnis von 1:3 zu beobachten. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen ( $^{15}\text{N}$ -HMBC,  $^{29}\text{Si}$ -HMQC) legen das Vorhandensein von zwei verschiedenen geometrischen Isomeren (*cis* und *trans*) nahe. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der beiden Isomere für die TMS- bzw. *t*Bu-Gruppe unterscheiden sich dabei um 0.5 ppm. Bei erhöhten Temperaturen (110 °C) ist es möglich, beide Isomere ineinander zu überführen. Allerdings sind in diesem Fall für eine vollständige Transformation weitaus höhere Temperaturen notwendig, welche aufgrund des zu niedrigen Siedepunkts des eingesetzten Lösungsmittels (Toluol) nicht erreicht werden kann.

Die Molekülstruktur von **24** kann zudem im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 18). Bindungslängen und -winkel von **24**

liegen im typischen Bereich von literaturbekannten Aminoboranen.<sup>[111]</sup> Der B–N-Atomabstand liegt bei 1.399(2) Å und somit im Bereich von B–N-Doppelbindungen.<sup>[140]</sup> Die Trimethylsilylgruppe ist *cis* zum Chloratom angeordnet. Im IR-Spektrum von **24** werden die  $\nu(\text{CH})$ -Banden bei Wellenzahlen von 2982  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2912  $\text{cm}^{-1}$ , die  $\nu(\text{CC})$ -Banden bei 1619  $\text{cm}^{-1}$  und die  $\nu(\text{BN})$ -Banden bei 1361  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Damit liegen sie im typischen Bereich für Aminoborane.<sup>[136]</sup>

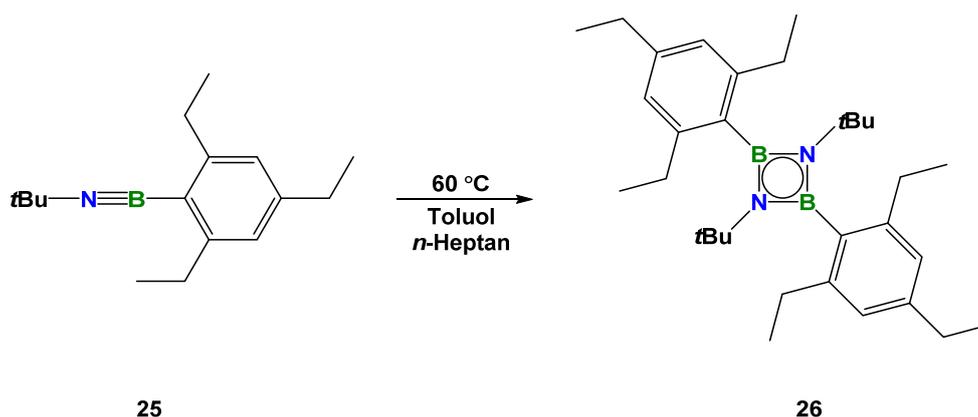


**24**

**Abbildung 18** Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–B 1.399(3), B1–C<sub>TEP</sub> 1.576(3), N1–C<sub>tBu</sub> 1.523(2), B1–C11 1.830(2), N1–Si1 1.812(1), B1–N1–C<sub>tBu</sub> 123.7(2), N1–B1–C<sub>TEP</sub> 133.1(2), Si1–N1–C<sub>tBu</sub>, 119.3(1), B1–N1–Si1 117.0(1), C11–B1–N1 118.3(2), C11–B1–C<sub>TEP</sub> 108.5(1).

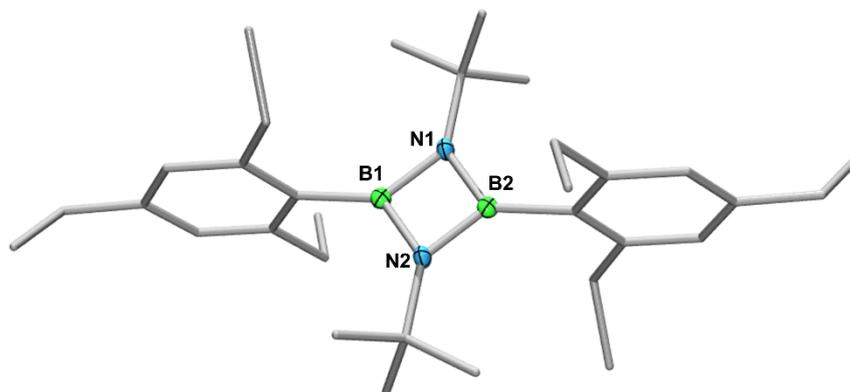
Nach anschließender Chlorsilan-Eliminierung im Pyrolyseofen (530 °C, 10<sup>-3</sup> mbar), Ausfrieren (–196 °C) und Verdünnung mit kaltem Heptan, kann Verbindung **25** als farblose, temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit in 85%igen Ausbeute gewonnen werden. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird eine Hochfeld-Verschiebung im Vergleich zu **24** ( $\delta = 42.1$  ppm) bei  $\delta = 2.5$  ppm beobachtet, was für das Vorliegen eines Iminoborans spricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden zwei Triplets für die CH<sub>3</sub>-Gruppen und zwei Quartetts für die CH<sub>2</sub>-Gruppen detektiert. Darüber hinaus werden für die *tert*-Butylgruppe ( $\delta = 1.43$  ppm) und

das arylischen Wasserstoffatom ( $\delta = 6.81$  ppm) jeweils ein Singulett in den erwarteten Bereichen gefunden.<sup>[140]</sup> Eine  $\nu(\text{B}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei  $2008\text{ cm}^{-1}$  beweist zusätzlich den Dreifachbindungscharakter des Iminoborans **25**. Erhitzen einer Lösung aus **25** in Toluol führt zur Bildung der Diazadiboretidin-Verbindung **26** mit einem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 43.9$  ppm. **26** kann als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 90%iger Ausbeute isoliert werden (Schema 40).



**Schema 40** Dimerisierung des Iminoborans **25** unter Bildung des Diazadiboretidins **26**.

Die Analyse der Festkörperstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Konnektivität von **26** (Abbildung 18). Das Diazadiboretidin **26** zeigt eine charakteristische rautenförmige Struktur mit Bindungswinkeln von  $85.3(1)^\circ$  ( $\text{B1-N2-B2/B1-N1-B2}$ ) bzw.  $94.7(1)^\circ$  ( $\text{N2-B2-N1/N1-B1-N2}$ ). Die vier B–N-Bindungslängen weisen annähernd identische Werte auf und sind mit  $1.446(2)\text{ \AA}$  ( $\text{B1-N1/B2-N2}$ ) bzw.  $1.466(2)\text{ \AA}$  ( $\text{B1-N2/B2-N1}$ ) länger als B–N-Doppelbindungen, was auch in anderen literaturbekannten Diazadiboretidinen beobachtet wird.<sup>[40, 45, 51, 80]</sup>



26

**Abbildung 19** Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1/B2–N2 1.446(2), B1–N2/B2–N1 1.466(2), N1/N2–C<sub>tBu</sub> 1.461(2), C<sub>TEP</sub>–B1 1.568(2), B1–N2–B2 85.3(1), B1–N2–B3 85.3(1) B1–N1–B2 85.3(1), N2–B2–N1 94.7(1), N1–B1–N2 94.7(1), C4–N2–B1–N1 168.0(1), C<sub>TEP</sub>–B1–N2–B2 179.2(2).

Der durchschnittliche B–N-Atomabstand beträgt 1.456 Å und ist damit kürzer als der des 1,2,3,4-Di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidins (1.486 Å)<sup>[51]</sup>, jedoch aber deutlich länger als der des 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidins (1.430 Å)<sup>[45]</sup> oder anderer Aminoborane wie beispielsweise das Tris(dimethylamino)boran.<sup>[151]</sup> Gründe hierfür liefert die unterschiedliche Geometrie dieser Verbindungen. Bei dem 1,2,3,4-Di-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin weichen die quartären C-Atome der *tert*-Butylsubstituenten alternierend nach oben bzw. unten von der Ebene ab. Der Vierring hat eine gefaltete Konformation mit einem Faltwinkel durch die B1–B2 bzw. die N1–N2-Ebene von 155°. Durch die sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen erfährt die Doppelbindung eine Torsion, was eine Verlängerung der Bindungslänge bedeutet. Hinzu kommen abstoßende Wechselwirkungen der Wasserstoffatome, die zu einer weiteren Aufweitung der Doppelbindung führen.<sup>[51, 152]</sup> Im Gegensatz dazu liegt **26** planar vor, die Substituenten stehen wie in dem 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis-(pentafluorphenyl)-1,3,2,4-diazadiboretidin koplanar zueinander. Dies spiegelt sich zudem in dem Diederwinkel entlang

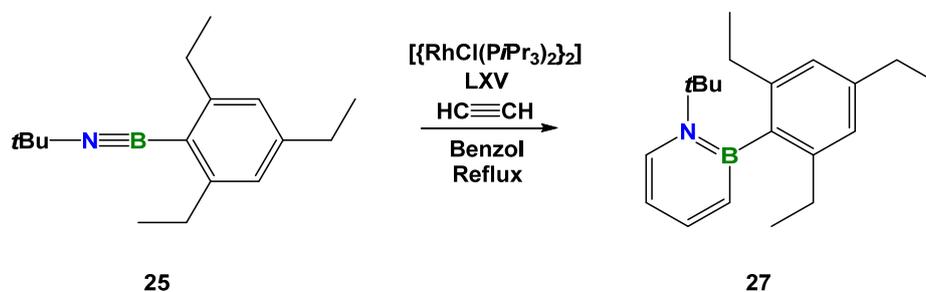
der N–N bzw. B–B-Bindungsachse von **26** wider (C1-B1-N2-B2, 179.2(2)° bzw. C4-N2-B1-N1, 168.0(1)°).

Die Triethylphenyl-Ebenen stehen mit 85.3° orthogonal zur N<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Ebene. Darüber hinaus zeigt das IR-Spektrum drei  $\nu(\text{CH})$ -Banden (2962, 2925, 2873  $\text{cm}^{-1}$ ), eine  $\nu(\text{CC})$ -Bande (1606  $\text{cm}^{-1}$ ) und für Diazadiboretidine typische  $\nu(\text{BN})$ -Bande bei 1304  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[136]</sup>

## 2.2.6 Reaktivitäten des (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylborans **25**

### 2.2.6.1 Rhodiumkatalysierte Synthese des Azaborinins **27**

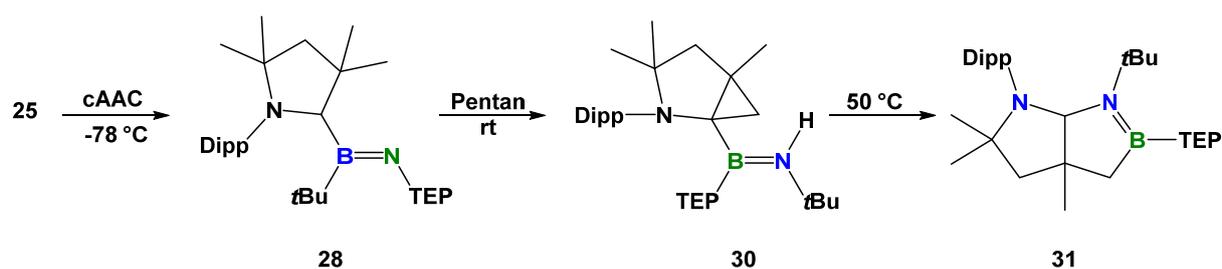
Wie in der Einleitung (Kap 1.4.5) bereits erläutert, ist es möglich, Azaborinine ausgehend von Iminoboranen darzustellen.<sup>[108]</sup> In Anlehnung an diesen Syntheseweg wird **25** mit dem Rhodiumkomplex **LXV** ( $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2]$ ) unter Acetylenatmosphäre zur Reaktion gebracht (Schema 41). Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt sich eine Resonanz bei  $\delta = 36.9$  ppm, die im typischen Bereich für 1,2-Azaborinine liegt. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung kann das Azaborinin **27** als farblose Flüssigkeit in 40%iger Ausbeute erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt das identische Kopplungsmuster für die arylischen Wasserstoffprotonen des Azaborinins auf, wie in dem strukturell ähnlichen literaturbekannten B,N-*tert*-Butyl-1,2-Azaborinin.<sup>[108]</sup> Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können trotz zahlreicher Kristallisationsversuche nicht erhalten werden. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich der niedrige Schmelzpunkt dieser Verbindung.



**Schema 41** Rhodiumkatalysierte Synthese des Azaborinins **27** ausgehend von dem Iminoboran **25**.

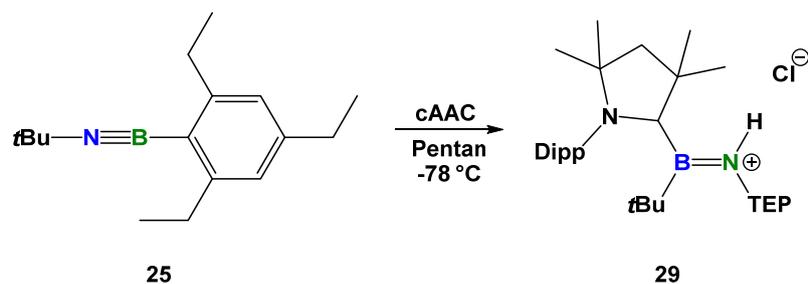
### 2.2.6.2 Reaktivität von **25** gegenüber cAAC

Seit es *Arduengo* 1991 gelang, das erste freie *N*-heterocyclische Carben darzustellen,<sup>[153]</sup> wurden NHCs immer wichtigere Bausteine in der chemischer Synthese.<sup>[154]</sup> Im Jahr 2005 konnte *Bertrand* mit einem cyclisches Alkyl(amino)carben (cAAC) ein weiteres Beispiel eines stabilen freien Carbens darstellen, das nur ein Stickstoffatom in  $\alpha$ -Position zu dem Carbenkohlenstoff im Vergleich zu den NHCs besitzt und dadurch andere elektronische Eigenschaften aufweist.<sup>[155]</sup> CAACs verfügen im Vergleich zu NHCs über bessere  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten. Der Grund hierfür ist, dass das LUMO der cAACs wegen der  $\pi$ -Donation niedriger und das HOMO durch die  $\sigma$ -Akzeptorfähigkeit nur eines Stickstoffatoms höher als in NHCs liegt.<sup>[156]</sup> Die Gruppe um *Braunschweig* untersuchte die Reaktivität von *N*-heterocyclische Carbenen und cAACs gegenüber dem Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** und dem (*tert*-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** (Kap. 1.4.2, Schema 8).<sup>[76-77]</sup>



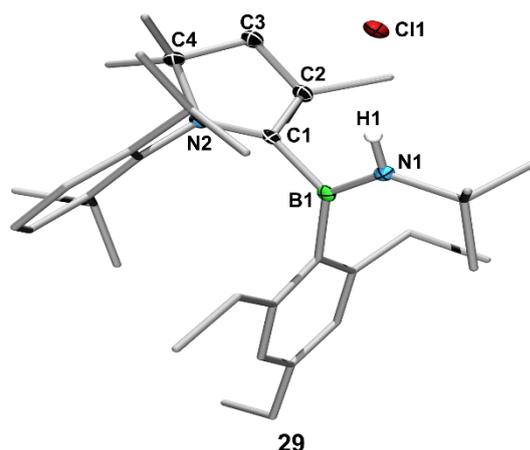
**Schema 42** Die Umsetzung von **25** mit cAAC liefert bei tiefen Temperaturen das Addukt **28**, Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur führt zur Bildung des Cyclopropan-Intermediats **30** und Erhitzen ergibt das 1,2-Azaborolidin **31**.

Bei der Umsetzung des Iminoborans **25** mit cAAC wird bei ca.  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine neue Resonanz bei  $\delta = 29.8\text{ ppm}$  beobachtet (Schema 42). Zudem fällt ein farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus, was auf ein Lewis-Base-Addukt (**28**) hindeutet. Röntgenkristallographische Untersuchungen liefern jedoch keine Erkenntnisse über Verbindung **28**, sondern zeigen das Nebenprodukt **29** welches aus der Reaktion von **25**, cAAC, formal einem Proton und einem Chlorid-Ion hervorgeht (Abbildung 20, Schema 43).



**Schema 43** Reaktion von **25** mit cAAC zu **29**. Die Herkunft des Protons und Chlorid-Ions ist unklar.

Möglicherweise stammt dieses Proton und Chlorid-Ion von  $\text{TMSCl}$  aus der Synthese des Iminoborans und  $\text{H}_2\text{O}$ -Rückständen. Die B1–N1-Bindung von **29** liegt mit  $1.382(2) \text{ \AA}$  im Bereich einer B–N-Doppelbindung und ist im Vergleich zu den literaturbekannten Iminoboran-cAAC-Addukten aufgeweitet ( $1.355(2)$ ,  $1.330(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[76-77]</sup> Des Weiteren liegt der Bor-Kohlenstoffabstand B1–C1 mit  $1.648(2) \text{ \AA}$  in der Region ähnlicher Iminoboran-Carbenaddukte ( $1.645\text{--}1.660 \text{ \AA}$ ).<sup>[76-77]</sup> Überdies sind die *tert*-Butylgruppe und der Arylring dabei *cis* zueinander angeordnet.

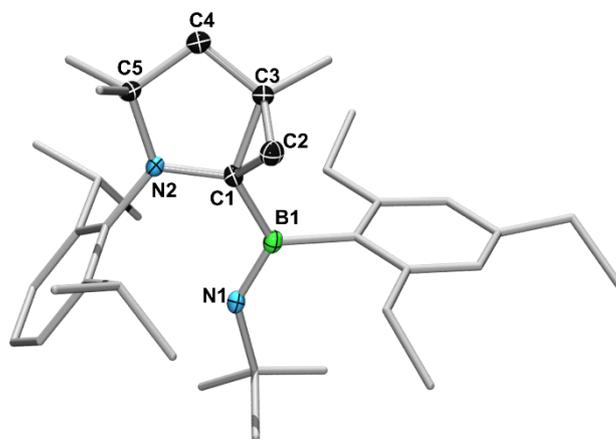


**Abbildung 20** Molekülstruktur von **29** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.382(2), B1–C1 1.648(2), N2–C1 1.302(2), C1–C2 1.535(2), C2–C3 1.532(2), C3–C4 1.528(2), C4–N2 1.546(2), N2–C4 1.302(2), N1–B1–C1 109.0(1), N1–B1–C<sub>tBu</sub> 134.7(1), N2–C1–C2 109.1(1), N2–C4–C3 100.4(1), C4–C2–C3 107.2(1), C3–C2–C1 102.5(1).

Wird die Reaktionslösung aus **28** in Pentan auf Raumtemperatur erwärmt findet eine Tieffeldverschiebung der <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz verglichen mit **25** hin zu  $\delta = 41.0$  ppm statt. Röntgenkristallographische Untersuchungen ergaben die Umlagerung von **28** zu dem Cyclopropanintermediat **30** analog zu der von *Braunschweig* 2017 untersuchten Reaktion mit dem (*tert*-Butylimino)mesitylboran (Abbildung 21).<sup>[77]</sup>

Der B1–N1-Abstand des Cyclopropanintermediats **30** liegt bei 1.389(3) Å und ist vergleichbar mit der entsprechenden Bindungslänge des literaturbekannten Cyclopropanintermediats. Der B1–C1-Abstand beträgt 1.592(3) Å und ist deutlich kleiner als der des entsprechenden Abstands des Di-*tert*-Butyliminoboran-cAAC-Addukts (1.660(3) Å), aber ebenfalls vergleichbar mit dem literaturbekannten Analogon (1.590(5) Å).<sup>[76]</sup> Die Bindungslänge weist damit auf eine kovalente Natur der Bindung hin. Der Cyclopropanring steht mit 75.5 ° nahezu senkrecht auf der C<sub>4</sub>N-Ebene des ursprünglichen cAAC's. Dies wird durch die annähernde sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Cyclopropanring ermöglicht.<sup>[157]</sup> Die Bindungslängen des Cyclopropanrings zeigen ein ungleichseitiges Dreieck (C1–C3 1.539(3),

C1–C2 1.568(2), C2–C3 1.493(3) Å) und einen leicht spitzeren Winkel bei C3–C1–C2 57.4(1)° im Vergleich zu den Winkeln von C2–C3–C1 (62.3(1)°) und C1–C2–C3 (60.3(1)°).

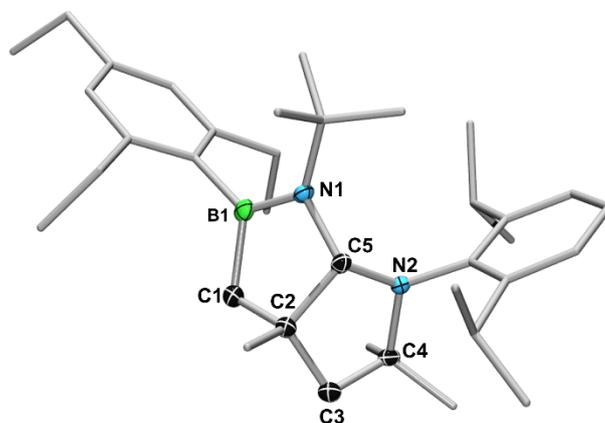


30

**Abbildung 21** Molekülstruktur von **30** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.389(3), B1–C1 1.592(3), C1–C3 1.539(3), C1–C2 1.568(2), C2–C3 1.493(3), C3–C4 1.510(3), C4–C5 1.532(3), C5–N2 1.485(3), N1–B1–C1 120.9(2), C1–C2–C3 60.3(1), C2–C3–C1 62.3(1), C3–C1–C2 57.4(1), C1–C3–C4 106.8(2), C3–C4–C5 108.3(2), C4–C5–N2 101.7(2), C1–B1–C<sub>TEP</sub> 119.1(2), C<sub>TEP</sub>–B1–N1, 120.9(2), B1–C1–N2 123.6(2), N1–C1–C2 104.4(2), C2–C1–B1 126.3(2), N1–B1–C1–N2 14.9(3).

Zusätzlich wird eine weitere <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei  $\delta = 49.6$  ppm beobachtet, welche nach Erwärmen auf 50 °C über zwei Stunden als einziges Hauptprodukt zu detektieren ist. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung belegt die Bildung des 1,2-Azaborilidins **31** (Abbildung 22). Die B1–N1-Bindung von **31** (1.404(2) Å) hat Doppelbindungscharakter und der Atomabstand befindet sich im ähnlichen Bereich wie die literaturbekannten 1,2-Azaborolidine (1.418(2) Å<sup>[76]</sup> bzw. 1.403(2) Å<sup>[77]</sup>). Der B1–C1-Abstand ist im Gegensatz zu dem literaturbekannten Di-*tert*-butyliminoboran-cAAC-Addukt (1.660(3) Å),<sup>[76]</sup> mit 1.578(3) Å deutlich kleiner was den formalen Übergang einer dativen in eine konventionelle

kovalente Bindung widerspiegelt. Die Winkelsummen um das Boratom von **31** bestätigen die trigonal-planare Geometrie ( $\Sigma\sigma = 360.0^\circ$ ).



**31**

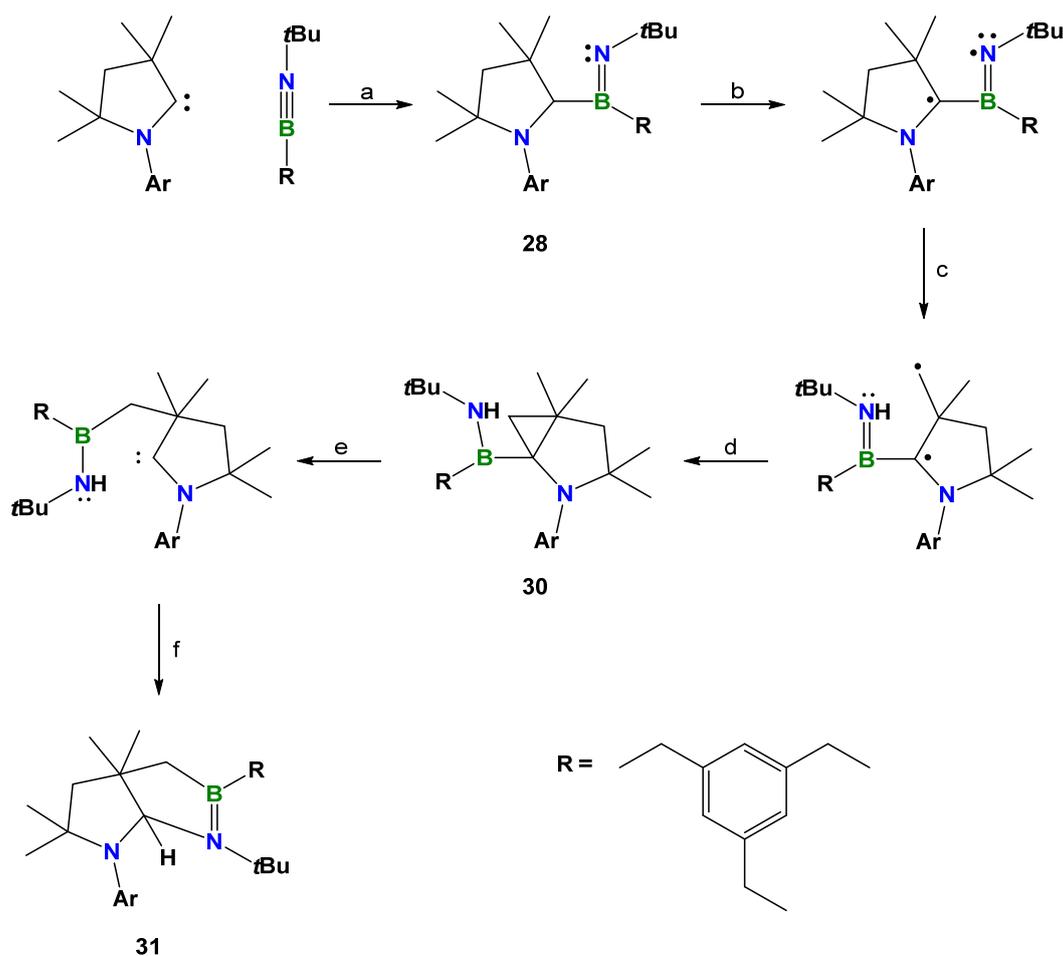
**Abbildung 22** Molekülstruktur von **31** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–N1 1.404(2), C2–C5 1.552(3), C4–N2 1.495(2), B1–C1 1.578(3), N1–C5 1.498(2), C4–N2 1.495(2), C1–C2 1.543(3), C2–C3 1.529(3), N1–C5–N2 115.9(1), C5–N1–B1 111.2(1).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind im Bereich von  $\delta = 1.24\text{--}1.44$  ppm die Methylresonanzen des vormaligen cAACs zu beobachten. Darüber hinaus werden bei  $\delta = 2.02$  bzw.  $5.22$  ppm die Methylenheiten bzw. die CH-Einheiten des Bicyclus detektiert.<sup>[158-161]</sup>

Die Ringspannung des Cyclopropanrings ist vermutlich die Triebkraft der Umlagerung bei höheren Temperaturen. Bei der analogen Reaktion des (*tert*-Butylimino)mesitylborans mit cAAC kann ein glatter Übergang über die drei Stufen hin zum Azaborilidin beobachtet werden.<sup>[76]</sup> Demgegenüber findet bei der Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Di-*tert*-butyliminoboran mit cAAC bereits ab  $-45$  °C eine Umlagerung zum Azaborilidin statt, das Cyclopropanintermediat ist dabei NMR-spektroskopisch nicht detektierbar.<sup>[76-77]</sup> Im Gegensatz dazu liegt in der oben beschriebenen Reaktion bereits bei Raumtemperatur ein

Gemisch aus **28** und **30** vor. Zusätzlich dazu erschweren ähnliche Schmelzpunkte und Löslichkeiten deren analysenreinen Isolierung.

In Anlehnung an den von *Braunschweig* vorgeschlagenen Mechanismus (B3LYP/6-311G(d)) für die Reaktion des Di-*tert*-butyliminoborans mit cAAC, von *Dr. W. Ewing*<sup>[76]</sup> wird auch hier im ersten Schritt eine Addukt-Bildung zwischen dem Iminoboran **25** und dem cAAC gebildet (**28**, a, Schema 44). Anschließend findet eine Anregung des Komplexes in einen Triplettzustand durch das cAAC statt (b). Daraufhin folgt ein Radikaltransfer des Wasserstoffatoms einer Methylgruppe des ehemaligen cAACs zum Stickstoffatom des Boraimins (c). Anschließend rekombinieren die Radikale und es bildet sich die Cyclopropanzwischenstufe **30** (d). Infolgedessen wird durch den Transfer der BN-Einheit der Cyclopropanring geöffnet (e). Als letzter Schritt folgt eine N-H-Aktivierung und der Ringschluss zum Azaborolidin **31** (f).<sup>[76]</sup>

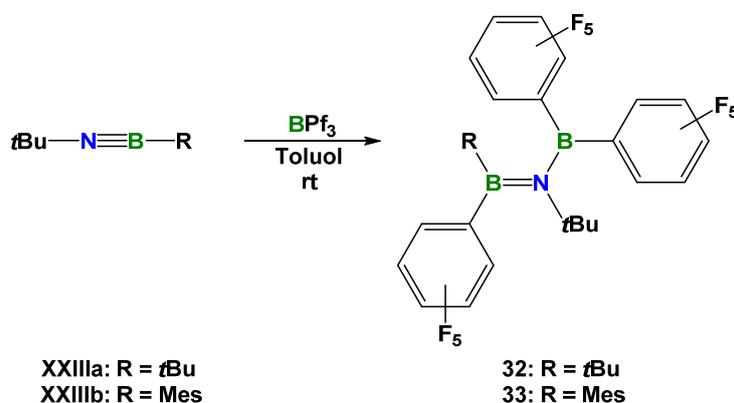


**Schema 44** DFT-Rechnung (B3LYP/6-311G(d)) des Reaktionsmechanismus für die Bildung des 1,2-Azaborolidins **31**.

## 2.3 REAKTIVITÄTEN VON (TERT-BUTYLIMINO)MESITYLBORAN, DI-TERT-BUTYLIMINOBORAN UND PENTAFLUORPHENYL-(TERT-BUTYL)IMINOBORAN

### 2.3.1 Reaktivität von (tert-Butylimino)mesitylboran und Di-tert-butyliminoboran gegenüber Tris(pentafluorphenyl)boran

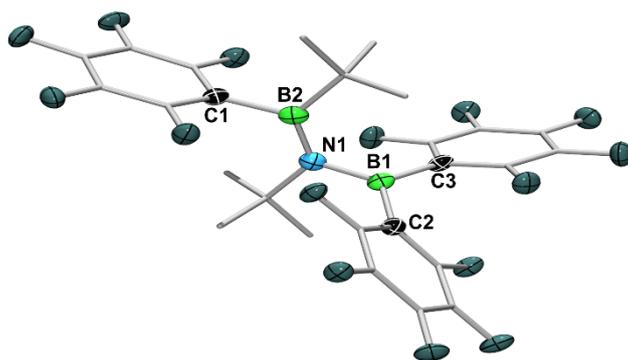
In Kapitel 1.4.2 (Schema 7) wurde bereits erwähnt, dass Lewisäuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  mit dem Stickstoffatom von Amino(imino)boranen zu einem Diaminoborankation reagieren. Eine analoge Reaktion zwischen Lewisäuren und Dialkyliminoboranen hingegen konnte *bis dato* nicht beobachtet werden.<sup>[40]</sup> Aus diesem Grund wird das Di-tert-butyliminoboran **XXIIIa** mit Tris(pentafluorphenyl)boran umgesetzt (Schema 45).



**Schema 45** Carboborierungsreaktion zwischen dem Di-tert-butyliminoboran **XXIIIa** bzw. (tert-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** und Bildung von **32** bzw. **33**.

Nach Aufarbeitung wird **32** mit einer Ausbeute von 65% als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigen sich zwei neue Resonanzen bei  $\delta = 46.7$  und  $52.6$  ppm, die im Vergleich zu **XXIIIa** ( $\delta = 2$  ppm) tieffeld- und im Vergleich zu  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\delta = 61$  ppm) hochfeldverschoben sind. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signalsätze (1:1:1-Verhältnis), die für die drei  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe in jeweils

unterschiedlicher chemischer Umgebung stehen. Dies ist durch die gehinderte Rotation der N1–B1-Bindung aufgrund des sterischen Anspruches der Reste zu erklären. Bei Raumtemperatur finden sich im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, neben drei scharfen Resonanzen ( $-161.4$ ,  $-154.2$ ,  $-127.3$  ppm), drei breite Signale ( $-160.2$ ,  $-144.7$ ,  $-128.0$  ppm). Temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie liefert bei  $-20$  °C eine Verschärfung und Aufspaltung dieser Signale. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt jeweils zwei Resonanzen für die *tert*-Butylgruppen am Bor- ( $\delta = 0.73$  ppm) und Stickstoffatom ( $\delta = 1.07$  ppm). Ferner finden sich im IR-Spektrum die  $\nu(\text{B}=\text{N})$ -Bande bei  $1459\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren werden drei  $\nu(\text{CH})$ -Banden bei  $2967$ ,  $2869$  und  $2908\text{ cm}^{-1}$  und eine  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Molekülstruktur von **32** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Festkörper bestätigt. Verbindung **32** zeigt eine typische Aminoboraneometrie mit planaren Umgebungen um das Stickstoff- (N1:  $\Sigma\sigma = 359.7^\circ$ ) und das Boratom (B2:  $\Sigma\sigma = 360.0^\circ$ ). Demzufolge findet eine Carboborierung - also eine 1,2-Addition des Borans an das Iminoboran - unter Bor–Kohlenstoff-Bindungsspaltung statt (Abbildung 23).



32

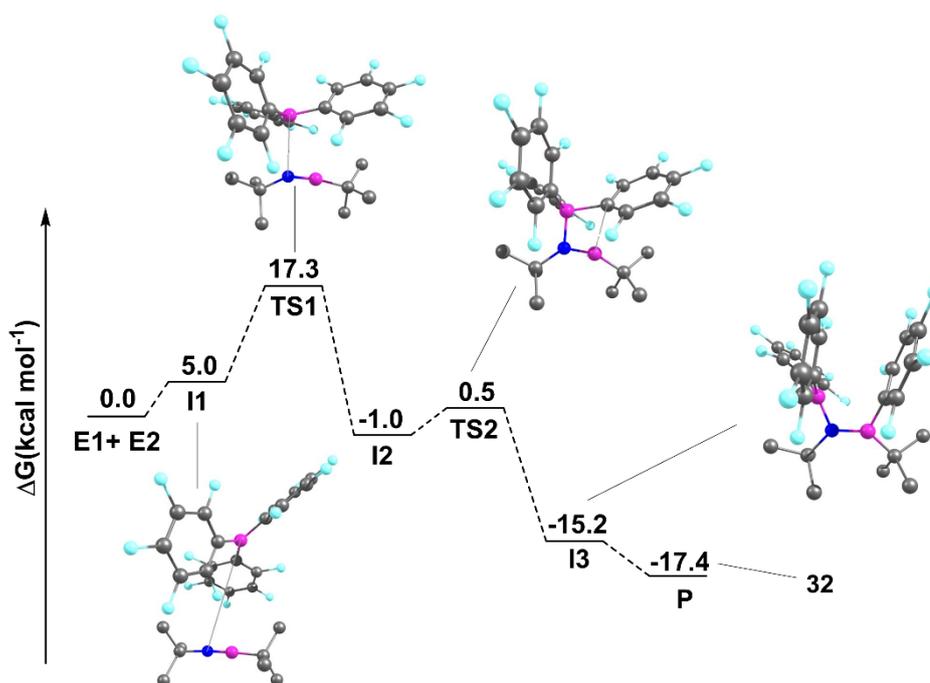
**Abbildung 23** Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B2–N1 1.392(4), B1–N1 1.474(4), B2–C1 1.623(4), B2–C<sub>tBu</sub> 1.626(4), N1–C<sub>tBu</sub> 1.550(4), B1–C2 1.597(4), B1–C3 1.588(4), C<sub>tBu</sub>–N1–B1 112.7(2), C<sub>tBu</sub>–N1–B2 125.8(2), N1–B2–C<sub>tBu</sub> 125.6(3), B1–N1–B2 121.2(2), C<sub>tBu</sub>–B2–C1 113.7(2), C1–B2–N1 120.6(2), C1–B2–N1–B1 172.3(3).

In der Festkörperstruktur spiegelt sich die *trans*-Anordnung der Di(perfluorphenyl)boryl- und Perfluorphenyl-Gruppen zueinander wider. Der Torsionswinkel zwischen den zwei *tert*-Butylgruppen weist nahezu 180° (C<sub>tBu</sub>–B2–N1–C<sub>tBu</sub> 179.0(2)°) auf und liefert damit einen Hinweis auf eine Stickstoff-Bor- $\pi$ -Bindung. Bei Betrachtung der Bindungslänge der vormaligen Iminoboran-Bor-Stickstoff-Bindung (B2–N1) von 1.392(2) Å, wird eine Aufweitung beobachtet, diese liegt damit im Bereich von BN-Doppelbindungen.<sup>[76]</sup> Ferner ist der Abstand zwischen dem Boratom der Bis(pentafluorphenyl)boryl-Atomeinheit und dem Stickstoffatom (B1–N1 1.474(4) Å) im Bereich einer kurzen BN-Einfachbindung. Der Winkel zwischen der B2–N1–C<sub>tBu</sub>- und der BAr<sub>2</sub>-Ebene beträgt 74.6°, was auf das Vorliegen einer einfachen  $\sigma$ -Bindung hindeutet.

Auch bei der Reaktion des (*tert*-Butylimino)mesitylborans **XXIIIb** mit Tris(pentafluorphenyl)-boran werden im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei neue Resonanzen bei  $\delta = 46.2$  und 55.5 ppm detektiert. Anschließende Aufarbeitung liefert **33** als farblosen, luft- und

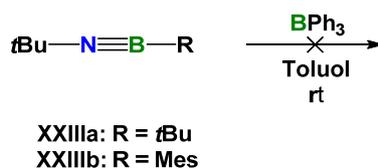
feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff in einer Ausbeute von 70%. Anhand von  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, kann die Bildung von **33** zusätzlich bestätigt werden (Schema 45).

Für die Bildung von **32** wurde der Mechanismus auf def2-SVP-Niveau unter Verwendung von PCM-M05-2X-Basissätzen von *Dr. M. Celik* untersucht (Abbildung 24). Demnach beginnt die Reaktion mit einem schwach gebundenen Komplex zwischen dem Boratom des Borans und dem Stickstoffatom des Iminoborans (I1). Im nächsten Schritt erfolgt ein Angriff des Stickstoffatoms an das elektronenarme Boratom des Borans unter Bildung des Boran-Iminoboranaddukts (TS1). Dieser endergonische Schritt ist mit  $+17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Reaktion und bei Raumtemperatur überwindbar. Anschließend migriert ein Pentafluorphenylring zum Boratom des Iminoborans und das *cis*-Produkt wird erhalten (I3). Dieser Prozess ist mit  $-14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  exergonisch. Nach Rotation um die BN-Bindungsachse wird das Endprodukt **32** gebildet. Die freie Energie für diese Reaktion beträgt insgesamt  $-17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



**Abbildung 24** Berechnete freie Energien für die Reaktion zwischen  $\text{BPF}_3$  und  $t\text{BuN}\equiv\text{BtBu}$  zu **32** mit den optimierten Geometrien (PCM-M05-2X/def2-SVP; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Zustände angegeben).

Es finden sich bisher nur wenige Beispiele von Carboborierungsreaktionen in der Literatur. Eines davon beschreibt die Alkylborierung von Iminoboranen mit Triethylboran und Tributylboran.<sup>[46-47, 50-52]</sup> Eine Arylborierung ist bisher nur mit dem reaktiveren Amino(imino)boran (*tert*-Butylimino)(tetramethylpiperidyl)boran bekannt.<sup>[83]</sup> Bei der Umsetzung von Triphenylboran mit **XXIIIa** und **XXIIIb** wird im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die langsame Bildung einer Resonanz des entsprechenden Diazadiboretidins Nebenprodukte mit Signalen bei 52–58 ppm detektiert (Schema 46). Die Oligomerisierung des Iminoborans ist infolgedessen schneller als die gewünschte Reaktion zwischen dem Boran und dem Iminoboran. Offensichtlich tragen bei der obengenannten Reaktion die Lewis-sauren Arylringe des Tris(pentafluorphenyl)borans - die zur Schwächung der Bor–Kohlenstoffbindung führen - zu der schnelleren und selektiveren Reaktion bei.

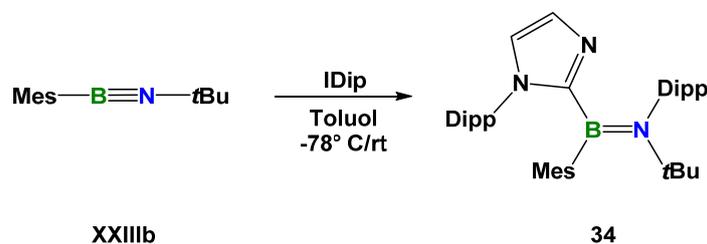


**Schema 46** Bei der Reaktion von den Iminoboranen **XXIIIa** und **XXIIIb** mit Triphenylboran läuft die Oligomerisierung der Iminoborane schneller ab als die 1,2-Addition des Borans.

### 2.3.2 Reaktivität von (*tert*-Butylimino)mesitylboran gegenüber IDip

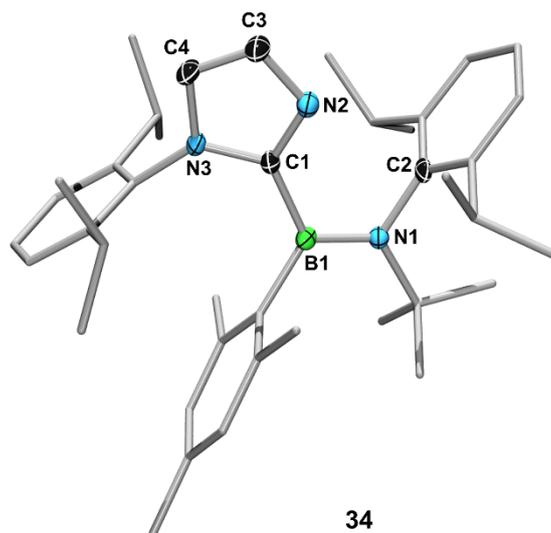
Das Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** wurde bereits ausführlich auf seine Reaktivität mit verschiedenen *N*-heterocyclischen Carbenen untersucht.<sup>[76-77]</sup> Allerdings konnte mit dem sterisch anspruchsvolleren Carben IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) mit **XXIIIa** keine Reaktion beobachtet werden. Aus diesem Grund soll das sterisch weniger anspruchsvolle (*tert*-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** auf seine Reaktivität gegenüber diesem NHC getestet werden. Bei der Umsetzung von **XXIIIb** mit IDip bei –78 °C, Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung kann **34** als farbloser luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 80% isoliert werden (Schema 47).

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal weist mit  $\delta = 38.0$  ppm gegenüber dem Edukt ( $\delta = 2.1$  ppm) eine Tieffeldverschiebung auf.



**Schema 47** Reaktivität von **XXIIIb** gegenüber IDip.

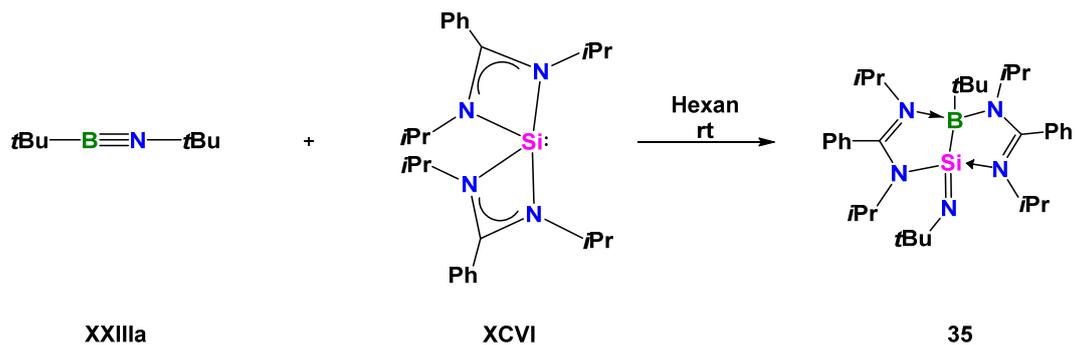
Untersuchungen von **34** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt die Formation eines Aminoborans, das durch die Migration eines Dipp-Restes des NHC's zum Stickstoffatom des Substrats **XXIIIb** gebildet wird (Abbildung 25). Die Geometrie ist typisch für Aminoborane mit planaren Umgebungen am Stickstoff- ( $\text{N1}: \Sigma\sigma = 360.0^\circ$ ) und am Boratom ( $\text{B1}: \Sigma\sigma = 359.5^\circ$ ). In der Festkörperstruktur spiegelt sich die *cis*-Anordnung der 2-Imidazolyl- und der Dipp-Gruppe zueinander wider. Bei Betrachtung der B–N-Bindungslänge ( $\text{B1}-\text{N1}$ ) von  $1.420(2)$  Å wird eine signifikante Aufweitung im Vergleich zu typischen B–N-Bindungsabständen von Boraminen (ca.  $1.35$  Å) beobachtet, diese liegt damit aber noch im typischen Bereich für BN-Doppelbindungen.<sup>[151]</sup> Der Atomabstand zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Boratom ( $\text{B1}-\text{C1}$ ) ist mit  $1.591(3)$  Å, signifikant kürzer als die B–C-Bindungslänge in den literaturbekannten Iminoboran-Carben-Addukten ( $1.645$ – $1.660$  Å).<sup>[76-77]</sup> Diese Tatsache unterstreicht die kovalente Natur der B–C-Bindung. Der C1–N2-Atomabstand ( $1.334(2)$  Å) ist im Vergleich zu dem C1–N3-Abstand ( $1.400(2)$  Å) verkürzt und liegt damit im Bereich für C–N-Doppelbindungen. Das IR-Spektrum zeigt zwei  $\nu(\text{CH})$ -Banden bei  $2965$  und  $2867$   $\text{cm}^{-1}$ , drei  $\nu(\text{CC})$ -Banden bei  $1606$ ,  $1600$  und  $1356$   $\text{cm}^{-1}$  und die für Aminoborane typische  $\nu(\text{BN})$ -Bande bei  $1442$   $\text{cm}^{-1}$ . Dieser Reaktionstyp steht in Kontrast zu den klassischen Adduktformationen von NHCs, und beschreibt eine neue Reaktivität von Carbenen gegenüber Iminoboranen.



**Abbildung 25** Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–B1 1.591(3), C2–N1 1.465(2), N1–C13 1.546(2), B1–C4 1.592(2), N1–C17 1.465(2), N1–B1 1.420(2), C3–C2 1.355(3), C1–N3 1.400(2), C1–N2 1.334(2), C17–N1–C13 113.4(1), C17–N1–B1 121.7(1), C17–N1–C13 113.4(1), C13–N1–B1 124.9(1), C1–B1–C4 117.6(1), C1–B1–N1 119.1(2), N1–B1–C4 122.8(2).

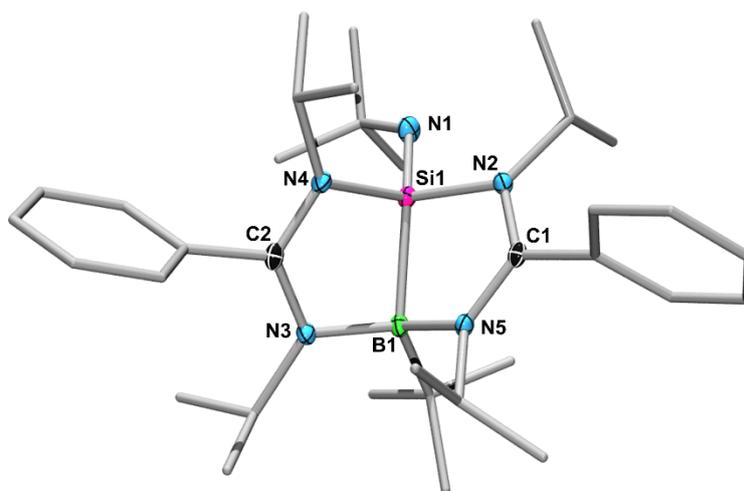
### 2.3.3 Reaktivität von Di-*tert*-butyliminoboran gegenüber dem Bis(amidinato)silylen **XCVI**

Einen grundverschiedenen Beitrag zu den literaturbekannten Iminoboran-Silylen-Reaktionen<sup>[106]</sup> lieferte die Reaktion von **XXIIIa** mit dem von Tacke *et al.* vorgestellten Bis(*N,N'*-diisopropylbenzamidinato)silylen **XCVI** (Schema 48).<sup>[162]</sup> Innerhalb weniger Minuten wird im Vergleich zu **XXIIIa** ( $\delta = 2$  ppm) eine hochfeldverschobene scharfe Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei  $\delta = -1.3$  ppm beobachtet. Nach Umkristallisation kann **35** als gelber, luft-, und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff in 60%iger Ausbeute isoliert werden.



**Schema 48** Reaktion von  $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  gegenüber dem Silylen **XCVI**.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt eine bicyclische Silaminboranstruktur, welche aus der Insertion von **XCVI** in die BN-Dreifachbindung des Iminoborans hervorgeht (Abbildung 26).



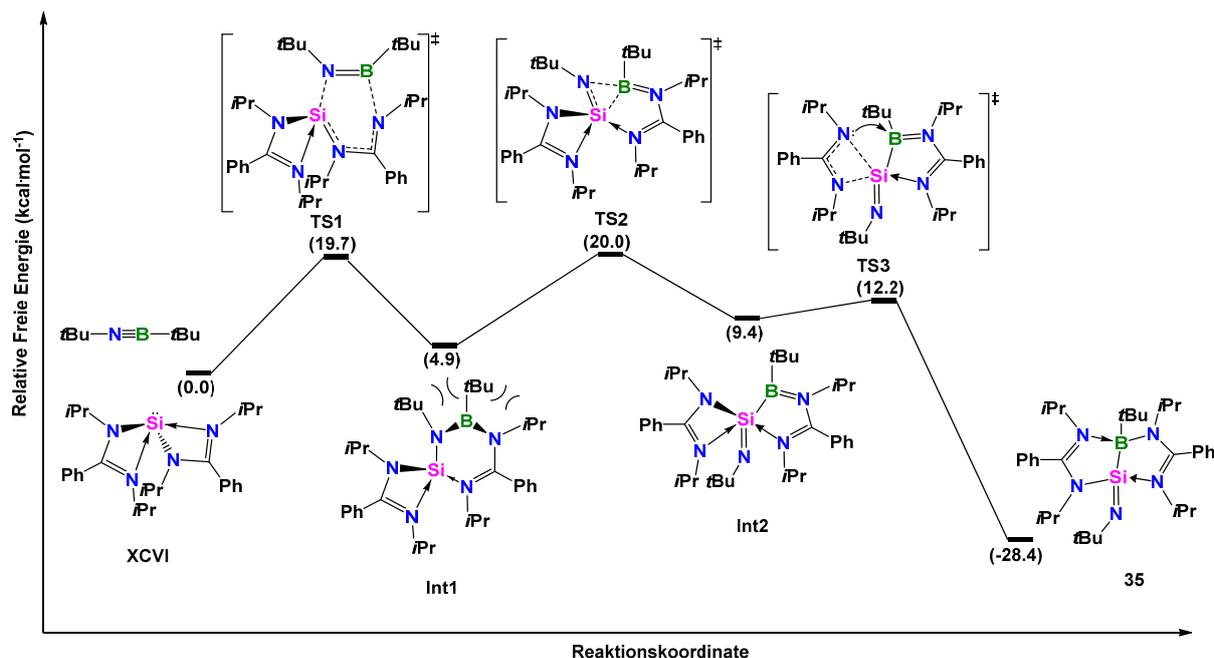
35

**Abbildung 26** Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–Si1 2.011(2), B1–N3 1.595(2), B1–N5 1.622(2), Si1–N1 1.615(1), Si1–N2 1.834(1), Si1–N4 1.904(1), N4–C1 1.336(2), C2–N3 1.341(2), N5–C1 1.332(2), C1–N2 1.338(2), Si1–N1–C<sub>tBu</sub> 132.3(1), N4–Si1–N2 130.32(5), N3–B1–N5 107.6(1), B1–N3–C2 114.0(1), N3–C2–N4 118.9(1), C2–N4–Si 111.84(9), Si1–N2–C1 110.89(9), N2–C1–N5 119.3(1), C1–N5–B1 118.1(1), Si1–B1–C<sub>tBu</sub> 119.7(1), N1–Si1–B1 144.1(6).

Die Bindungslänge der B–Si-Bindung (2.011(2) Å) liegt in dem typischen Bereich für klassische Bor-Silicium-Einfachbindungen.<sup>[162-163]</sup> Die Stickstoff-Silicium-Bindungslänge (Si1–N1 1.615(1) Å) ordnet sich in der erwarteten Region von Si=N-Doppelbindungen ein. Der Si=N1-Atomabstand befindet sich somit zwischen denen für anionische RN=SiR<sub>4</sub><sup>-</sup>-Spezies (bis zu 1.64 Å)<sup>[164-166]</sup> und linearen dreifachkoordinierten Siliciumspezies der Form RN=SiR<sub>2</sub> (ca. 1.55 Å).<sup>[167-170]</sup> Damit liegt der Si=N-Abstand in Verbindung **35** im Bereich von RN=SiR<sub>2</sub>L-Spezies (1.59 Å).<sup>[171-174]</sup> Der C<sub>tBu</sub>-N1-Si1-Bindungswinkel befindet sich mit 132.3(1)° zwischen idealer sp<sup>2</sup>-Geometrie und linearen Spezies.<sup>[170, 173]</sup> Der Atomabstand B1–N3 ist mit 1.595(2) Å signifikant kürzer als die B1–N5-Bindungslänge (1.622(2) Å). Ferner ist der Silicium-Stickstoff-Atomabstand Si1–N2 mit 1.834(1) Å ebenfalls signifikant

kürzer als der Atomabstand von Si1–N4 mit 1.904(1) Å. Die zwei aneinandergrenzenden Fünfringe sind also nicht gleichwertig. Dies belegen zusätzlich die unterschiedlichen Winkel beispielsweise zwischen B1–N3–C2 (114.0(1)°) und C1–N5–B1 (118.1(1)°).

Eine nähere Betrachtung des Reaktionsmechanismus wurde anhand von DFT-Rechnungen (M08-HX/def2-SVPD//M08-HX/cep-121G\*-Niveau) von *Prof. Dr. J. O. C. Jiménez-Halla* durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgt eine *dihapto*-Koordination des Iminoborans **XXIIIa** an das Silylen **XCVI**. Daraufhin folgt eine 1,2-Cycloaddition in eine der Si–N-Bindungen von **XCVI**, in der das Boratom des Iminoborans in das vicinale Stickstoffatom insertiert (TS1). Die Energiebarriere dieses Schrittes ist mit +19.7 kcal mol<sup>-1</sup> verhältnismäßig niedrig. Anschließend bildet sich ein sechsgliedriger, nicht planarer Heterocyclycus (Int1). Darauf folgend wird das Boratom zum Siliciumzentrum unter Abspaltung der *tert*-Butylimingruppe über den Übergangszustand TS2 mit einer Energiebarriere von +20 kcal mol<sup>-1</sup> transferiert. Dieser Schritt wird durch die sterische Repulsion zwischen den *tert*-Butylgruppen begünstigt und ist bei Raumtemperatur überwindbar. Schließlich findet eine sigmatrope Umlagerung des Stickstoffatoms von dem Siliciumcenter zu dem Boratom statt und das Endprodukt **35** wird gebildet (TS3, Energiebarriere von +2.8 kcal mol<sup>-1</sup> verglichen zu Int2). Die freie Energie der Reaktion beträgt insgesamt –28.4 kcal mol<sup>-1</sup> (Abbildung 27).

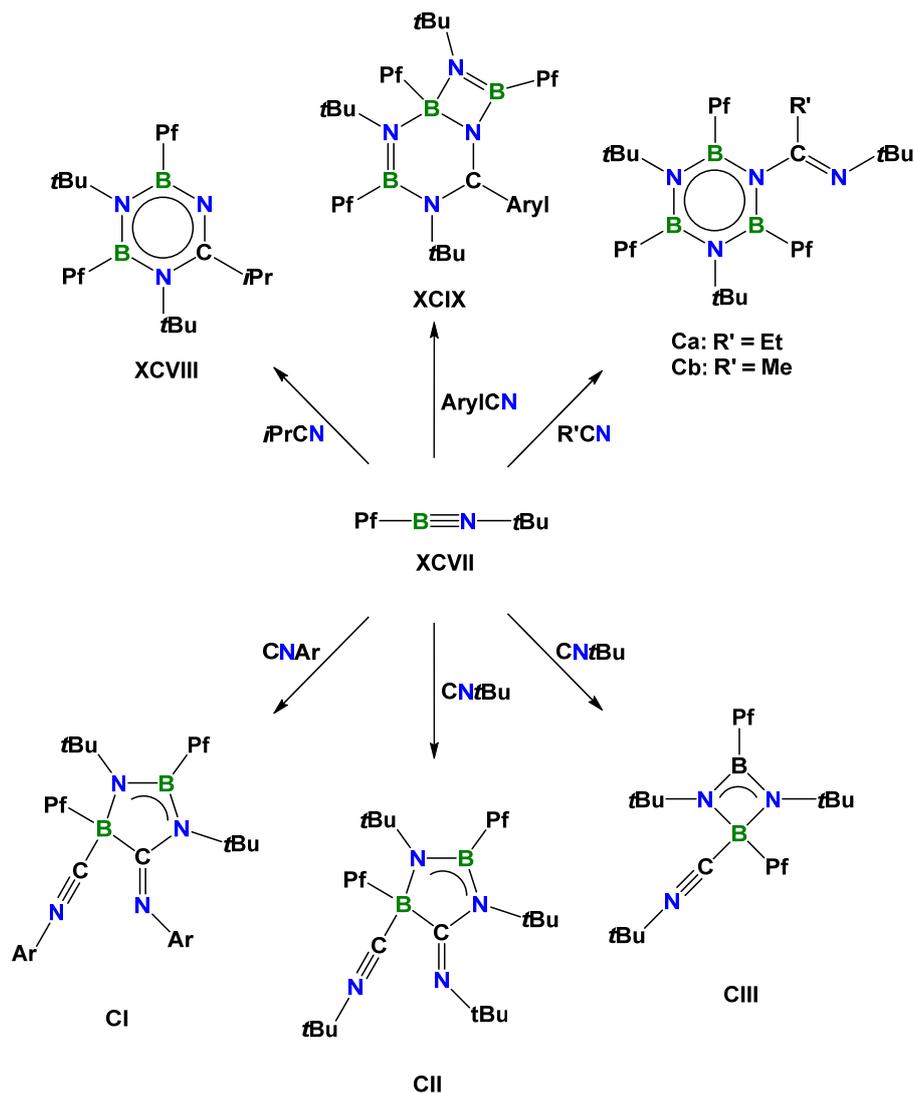


**Abbildung 27** Berechneter Reaktionsmechanismus (M08-HX/def2-SVPD//M08-HX/cep-121G\*-Niveau) für die Bildung des bicyclischen Silaiminborans (35).

Die Insertion eines Substrates in eine Bor–Stickstoff-Dreifachbindung (BDE ca.  $170 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist unter den Reaktivitätsstudien mit Iminoboranen ein seltener Reaktionstyp. Beispielsweise berichtete im Jahr 2012 die Gruppe um *Braunschweig* von einem formalen zweistufigen Bindungsbruch des Di-*tert*-butyliminoborans in einer Alkinmetathese über eine metallkatalysierte Koordination der viergliedrigen Zwischenstufe (Kap. 1.4.6, Schema 18).<sup>[108]</sup> Bindungsspaltungen der isosteren Alkine (BDE ca.  $200 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sind sogar metallkatalysiert – Ausnahme ist die Alkinmetathese - sehr selten, meist werden dafür stark oxidierende Reagenzien benötigt.<sup>[175-177]</sup>

### 2.3.4 Reaktivitätsstudien von Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran

Mit dem Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran **XCVII** können einzigartige Reaktivitäten beobachtet werden.<sup>[45]</sup> Beispielsweise ist mit **XCVII** das bisher einzige Beispiel für eine [4+2]-Cycloaddition eines Iminoborans mit Cyclopentadien bekannt (Kap. 1.4.3, Schema 15). Darüber hinaus sind in der Literatur eine Vielzahl von Reaktivitäten von **XCVII** gegenüber Nitrilen und Isonitrilen beschrieben. Dabei entstehen ausschließlich cyclische Verbindungen, die aus der Reaktion von einem oder mehreren Äquivalenten des Iminoborans mit dem entsprechenden Substrat resultieren. Beispielsweise wird mit *i*PrCN das Triazadiboracyclohexan **XCVIII**, mit ArylCN ein Tetrazatriborabicyclooctan (Aryl = Ph, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)) oder mit RCN ein (Iminomethyl)borazin **C** (R=Me, Et) gebildet. Bei der Reaktion mit Isonitrilen (RNC, R=*t*Bu, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>) werden meist Diazadiboracyclische Produkte gebildet (Schema 49; **CI**, **CII**, **CIII**).<sup>[45, 178]</sup>



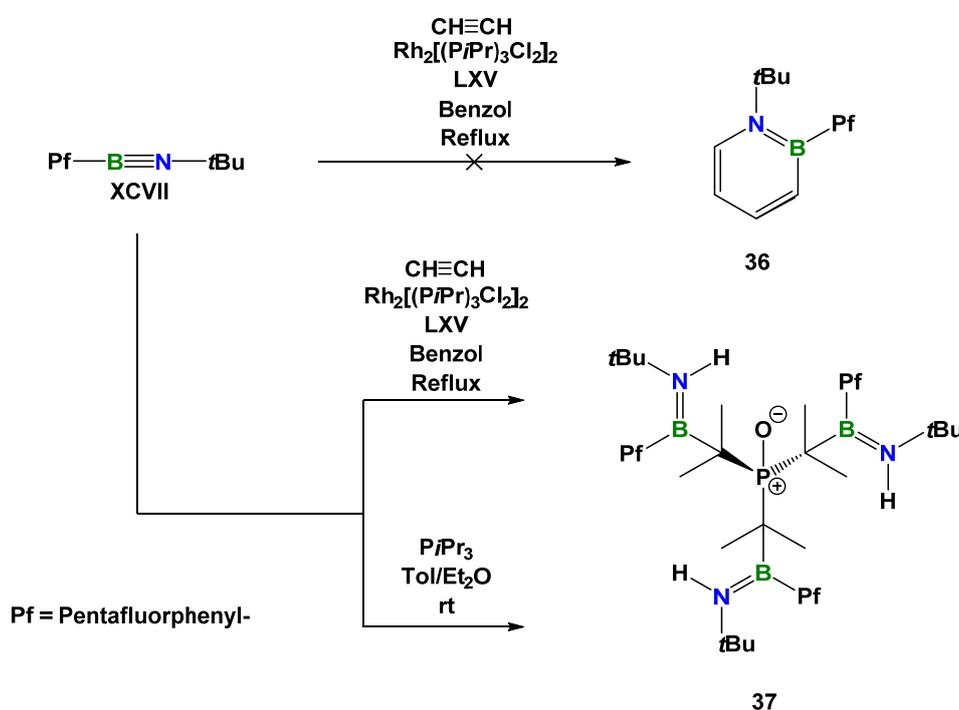
**Schema 49** Reaktivität des Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoborans **XCVII** gegenüber Nitrilen und Isonitrilen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es die Reaktivität des Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoborans **XCVII** gegenüber Lewisbasen wie cAAC und NHCs zu testen. Ferner soll **XCVII** als Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Azaborinine nach einer literaturbekannten Synthese genutzt werden.<sup>[108]</sup>

Bei den Reaktionen zwischen sterisch weniger anspruchsvollen NHCs wie IMe und *l*iPr und **XCVII** werden bei tiefen Temperaturen Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei ca.  $\delta = 26$  ppm gefunden. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich jeweils ein unlöslicher, grüner Feststoff, dessen Charakterisierung jedoch nicht gelang. Ferner werden bei der Umsetzung von cAAC, IDip und IMes mit **XCVII** im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum Resonanzen im Bereich von

$\delta = 22\text{--}27$  ppm beobachtet. Hierbei war die Strukturaufklärung wegen der Instabilität der Reaktionsprodukte ebenfalls nicht erfolgreich.

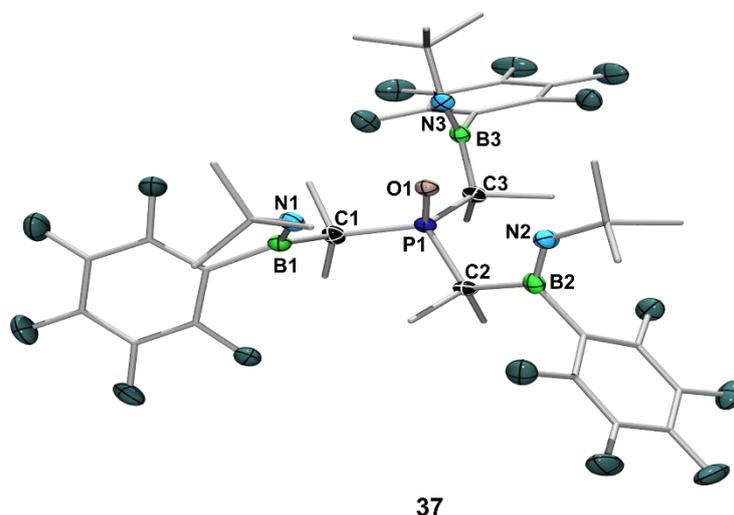
Für die Synthese des Azaborinins wird der Rhodiumkatalysator  $[\{(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{RhCl}\}_2]$  (**LXV**) aus  $[\{(\text{COE})_2\text{RhCl}\}_2]$  und Triisopropylphosphan dargestellt, dieser mit  $\text{PfB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$  umgesetzt und unter Acetylenatmosphäre refluxiert (Schema 50). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in einem Diethylether/Pentan-Gemisch, wird Verbindung **37** als farbloser Feststoff in mäßigen Ausbeuten von 30% gewonnen.



**Schema 50** Anstelle des zu erwarteten Azaborinins **36** wird **37** auch in Abwesenheit von **LXV** bestimmt.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden keine Signale und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 99$  ppm ein Tieffeldshift im Vergleich zum Signal der entsprechenden Resonanz des Edukts detektiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden je zwei Singulets ( $\delta = 1.02$  ppm,  $0.39$  ppm) und zwei Dubletts ( $\delta = 1.66$ ,  $0.96$  ppm) beobachtet. Anstelle des zu erwarteten Azaborinins, wird über eine Einkristallstrukturanalyse Verbindung **37** als Reaktionsprodukt bestimmt (Abbildung 28). Die Molekülstruktur von **37** im Festkörper zeigt formal eine dreifache CH-Aktivierung der drei Isopropyleinheiten des Phosphoratoms durch das Boratom des Iminoborans **XCVII**. Zusätzlich

bindet ein Sauerstoff- an das Phosphoratom. Die B–N-Bindungslängen liegen mit 1.375(5) (B1–N1), 1.365(6) (B2–N2) und 1.365(5) (B3–N3) Å im typischen Bereich für BN-Doppelbindungen.<sup>[140]</sup> Werden die Phosphor-Kohlenstoffbindungen (P1–C1 1.860(3), P1–C2 1.855(4), P1–C3 1.860(4)) mit den P–C-Bindungen des literaturbekannten Triisopropylhydroxyphosphoniumsalzes *i*Pr<sub>3</sub>POH<sup>+</sup>I<sup>–</sup> verglichen, wird eine leichte Aufweitung beobachtet (1.799–1.806 Å).<sup>[179]</sup> Die Boratome sind alle trigonal planar umgeben ( $\Sigma\sigma = 359.6^\circ$ (B1),  $359.4^\circ$ (B2),  $359.6^\circ$ (B3)). Zwischen den Stickstoff-gebundenen H-Atomen und dem Sauerstoffatom werden Wasserstoffbrückenbindungen gefunden, weshalb sich die Aminoboranfunktionalitäten kronenförmig um das Phosphoratom lagern.



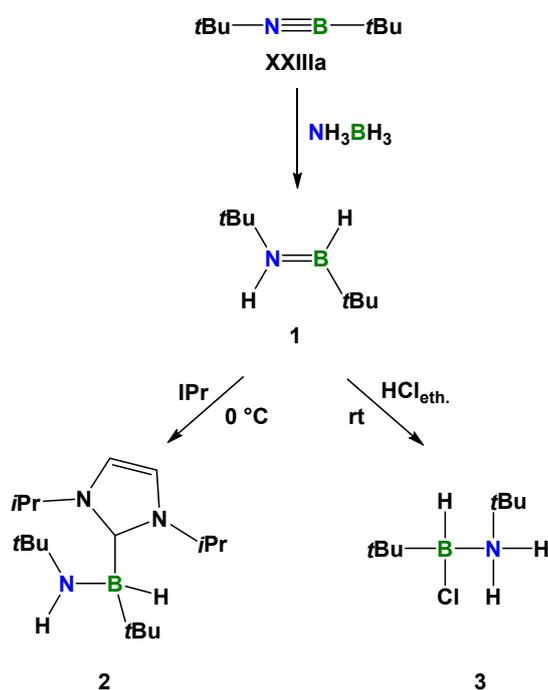
**Abbildung 28** Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und einige Ellipsoide der Peripherie nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–O1 1.515(2), P1–C1 1.860(3), P1–C2 1.855(4), P1–C3 1.860(4), C1–B1 1.635(5), C2–B2 1.641(5), C3–B3 1.630(5), B1–N1 1.375(5), B2–N2 1.365(6), B3–N3 1.365(5), P1–C2–N2 112.7(2), P1–C1–N1 113.5(2), P1–C3–N3 113.6(2), C2–B2–N2 121.8(3), C<sub>Aryl</sub>–B2–N2 123.0(3), N2–B2–C2 121.8(3), C2–B2–C<sub>Aryl</sub> 114.6(3), N1–B1–C<sub>Aryl</sub> 121.0(3), C<sub>Aryl</sub>–B1–C1 115.9(3), C1–B1–N1 122.7(3), C3–B3–C<sub>Aryl</sub> 115.8(3), C<sub>Aryl</sub>–B3–N3 121.5(3), N3–B3–C3 122.3(3).

Um den möglichen katalytischen Einfluss des Rhodiumkomplexes zu untersuchen, wird Triisopropylphosphan mit  $\text{PfB}\equiv\text{NtBu}$  in Abwesenheit von **LXV** zur Reaktion gebracht.  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Auswertungen zeigen ebenfalls das Verschwinden des Eduktsignals von  $\text{PfB}\equiv\text{NtBu}$ , lediglich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 19$  ppm ein Signal beobachtet, welches dem Edukt entspricht. Eine Isolierung dieses Reaktionsprodukts war allerdings nicht möglich. Um die Reaktionsbedingungen der obengenannten Reaktion zu simulieren, wird an Luft Diethylether zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Eduktpeak mehrere Resonanzen ( $\delta = 53.2, 58.6, 142.3$  ppm) und im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 22.1$  und  $23.4$  ppm detektiert. Allerdings wird erneut die Molekülstruktur von **37** im Festkörper durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 28). Fraglich ist, wieso im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur der Eduktpeak ( $\text{PiPr}_3$ ) detektiert werden kann und wieso die Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine andere Verschiebung, als die der obengenannten Reaktion aufweist. Um eine Methylgruppe anstelle von Sauerstoff an das Phosphoratom zu binden, wird zu der Reaktion von  $\text{PfB}\equiv\text{NtBu}$  und  $\text{PiPr}_3$  Methyljodid gegeben. Allerdings konnte nur das borfreie Salz  $[\text{MeP}(\text{iPr})_3]\text{I}$  isoliert werden. Auch die Koordination von Eisenpentacarbonyl  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  an das Phosphoratom gelingt nicht.<sup>[180]</sup>

Hingegen wird bei der Umsetzung von **37** mit einem Überschuss von Wasser im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 19.2$  ppm ein scharfes Signal und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 64.6$  und  $69.9$  ppm beobachtet. Nach Waschen des ausgefallenen Feststoffes mit Pentan und THF wird ein farbloser Feststoff, welcher Resonanzen bei  $\delta = 19.5$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum und bei  $\delta = 69.9$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, isoliert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde aber lediglich bei  $\delta = 1.38$  ppm ein Signal detektiert. Es ist anzunehmen, dass ein Überschuss an Wasser eine Hydrolyse bewirkt. Es ist jedoch nicht gelungen, das Endprodukt **37** vollständig zu charakterisieren.

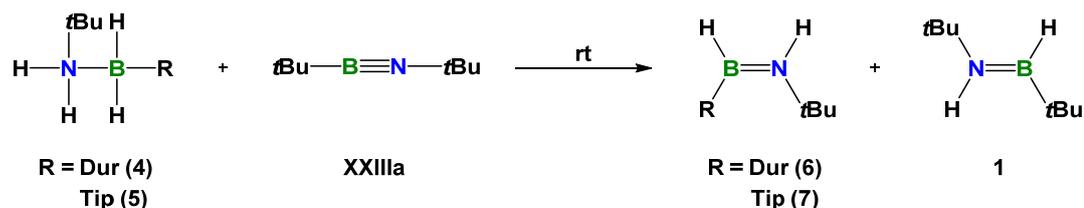
### 3 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der erste metallfreie, an Raumtemperatur ablaufende Wasserstofftransfer von Aminboran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) auf Iminborane durchgeführt werden. Bei der Umsetzung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  mit Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** wurde die Bildung des hydrierten Iminoborans **1** beobachtet (Schema 51). DFT-Rechnungen belegen einen konzertierten  $\text{H}^+/\text{H}^-$ -Transfer von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  mit einer Aktivierungsenergie weit unter der vergleichbarer Wasserstoffübertragungsreaktionen.<sup>[126-129]</sup> Da trotz zahlreicher Versuche keine geeigneten Einkristalle von **1** für eine strukturelle Charakterisierung erhalten werden konnten, wurde **1** mit IPr bzw. etherischer HCl umgesetzt, wobei das Addukt **2** bzw. das 1,2-Additionsprodukt **3** isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Schema 51).



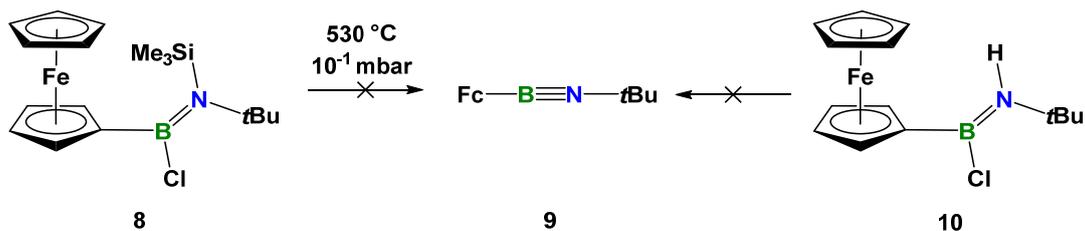
**Schema 51** Reaktion des Hydrierungsprodukts **1** mit IPr und Chlorwasserstoff zu **2** und **3**.

Darüber hinaus konnten weitere sterisch anspruchsvolle disubstituierte Aminborane dargestellt werden, die ebenfalls die Fähigkeit besitzen, das Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** zu hydrieren (Schema 52). Dafür wurden die Arylamminborane (Aryl = Dur (**4**) & Tip (**5**)) dargestellt und mit **XXIIIa** umgesetzt. Hierbei bildeten sich neben **1** die entsprechenden Arylaminoborane **6** und **7**.



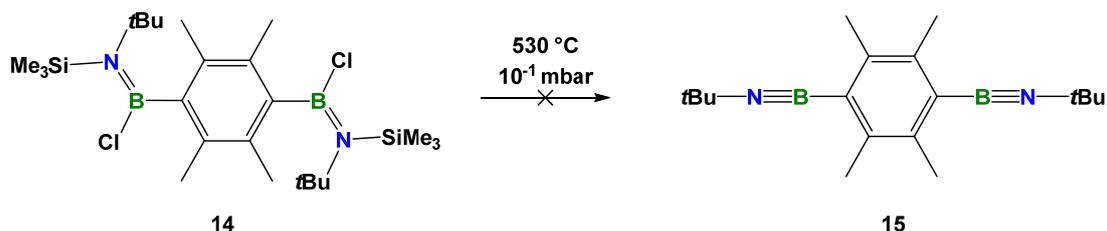
**Schema 52** Hydrierung von Di-*tert*-butyliminoboran durch Arylamminboran (**4**, **5**) und Bildung von den Arylaminoboranen (**6**, **7**).

Ein weiteres Ziel war die Synthese neuartiger Iminoborane. Dafür wurden zwei ferrocenylsubstituierte Aminoboranpräkursoren dargestellt (Schema 53). Über eine Chlorsilan-Eliminierung sollte aus Verbindung **8** das entsprechende Iminoboran **9** synthetisiert werden. Jedoch zeigten sich in  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur Zersetzungsprodukte. Des Weiteren wurde versucht, eine HCl-Abstraktion mit Hilfe von verschiedenen Abstrahierungs-Reagenzien, ausgehend von dem Aminoboranpräcursor **10**, zu initiieren. Diesbezüglich wird **10** mit diversen Substraten ( $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ,  $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{Cl}}]$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{LiTmp}$  und  $\text{Na}[\text{HMDS}]$ ) umgesetzt, wobei sich allerdings für keine der eingesetzten Reagenzien die gewünschte HCl-Eliminierung zeigte.



**Schema 53** Versuchte Darstellung des Ferrocenyliminoborans **9** ausgehend von Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran (**8**) bzw. versuchte HCl-Abstraktion des Ferrocenyl[*tert*-butylamino]chlorborans **10**.

Ferner wurde der Aminoboranpräcursor 1,4-Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboranyl}durylen **14** erfolgreich dargestellt. Allerdings verlief die Chlorsilan-Eliminierung zu dem Bis-(*tert*-butylimino)durylenboran **15** im Pyrolyseofen erfolglos (Schema 54).



**Schema 54** Versuchte Darstellung des 1,4-Bis-(*tert*-butylimino)durylenborans **15** ausgehend von 1,4-Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboranyl}-durylen **14**.

Weitere Syntheseversuche der Aminoborane **16**, **17** und **19** als Präkursoren für das (*tert*-Butylimino)-tris- bzw. bis-(trifluormethyl)phenylboran führten nicht zum gewünschten Ziel (Abbildung 29). Die Bildung dieser Aminoborane läuft unselektiv ab und es werden erhebliche Mengen unerwünschter Nebenprodukte beobachtet. Daher können keine analysenreinen Endprodukte isoliert werden.

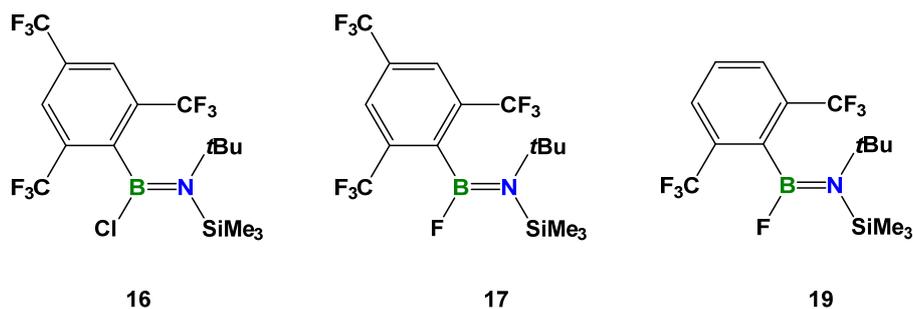
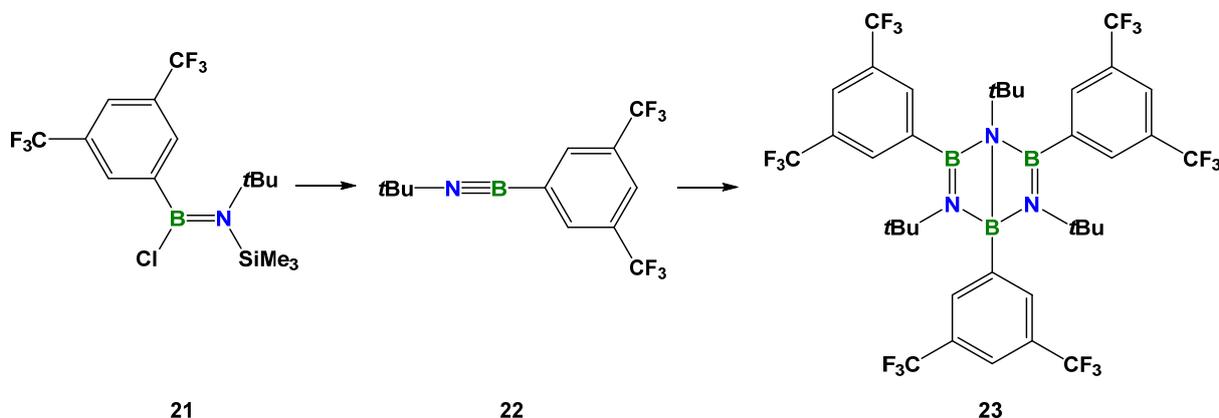


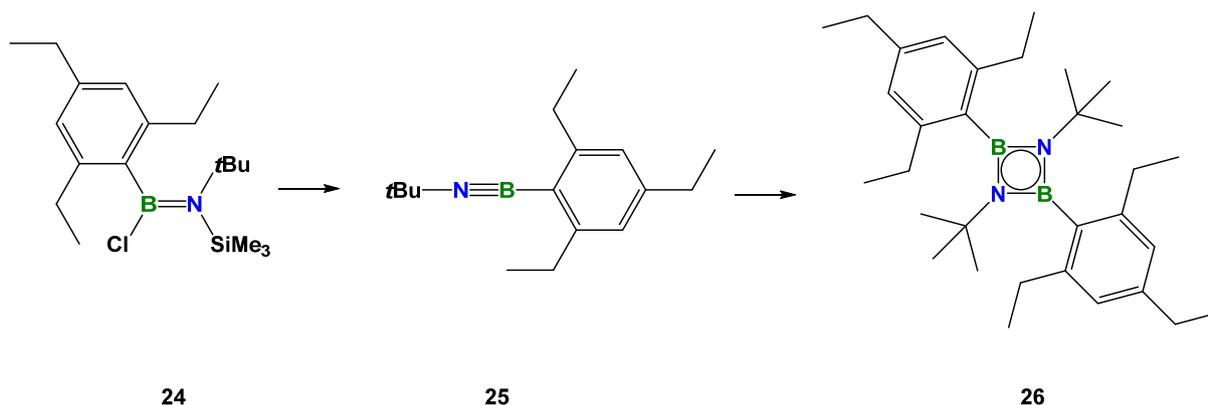
Abbildung 29 Versuchte Darstellung der Aminoboranpräkursoren 16, 17 und 19.

Im Gegensatz dazu gelang die Darstellung des  $\text{CF}_3$ -*meta*-substituierten Präkursors 21 (Schema 55). Durch anschließende Chlorsilan-Eliminierung konnte das (*tert*-Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran 22 isoliert werden. Als Oligomerisierungsprodukt von 22 wurde das Dewar-Borazin-Derivat 23 nachgewiesen (Schema 55).



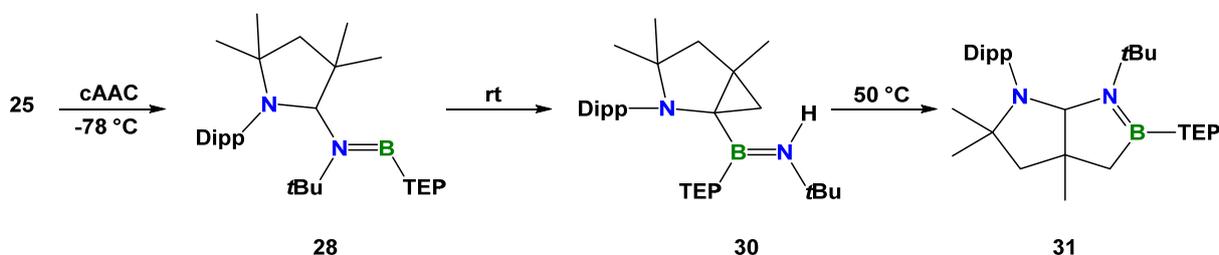
Schema 55 Darstellung des (*tert*-Butylimino)-3,5-Bis(trifluormethyl)phenylborans 22 und Oligomerisierung zu dem Dewar-Borazinderivat 23.

Weiterhin wurde der Aminoboranpräkursor Triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran 24 erfolgreich dargestellt (Schema 56). Nach anschließender Chlorsilaneliminierung im Pyrolyseofen konnte die Bildung des (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylborans 25 beobachtet werden. Durch Erwärmen von 24 für zwei Stunden auf 100 °C wurde das Dimerisierungsprodukt 26 detektiert (Schema 56).



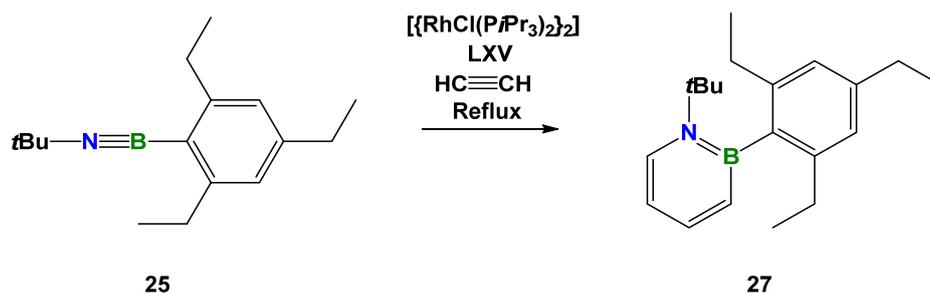
**Schema 56** Synthese des (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran **25** durch Chlorsilaneliminierung ausgehend von **24**. Anschließendes Erwärmen von **25** führt zu dem Dimerisierungsprodukt **26**.

Die Umsetzung des Iminoborans **25** mit cAAC lieferte bei tiefen Temperaturen das Addukt **28**. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur führte zur Bildung des Cyclopropan-Intermediats **30**. Ferner ergab das Erhitzen auf 50 °C unter intramolekularem Ringschluss das bicyclische 1,2-Azaborolidin **31** (Schema 57).



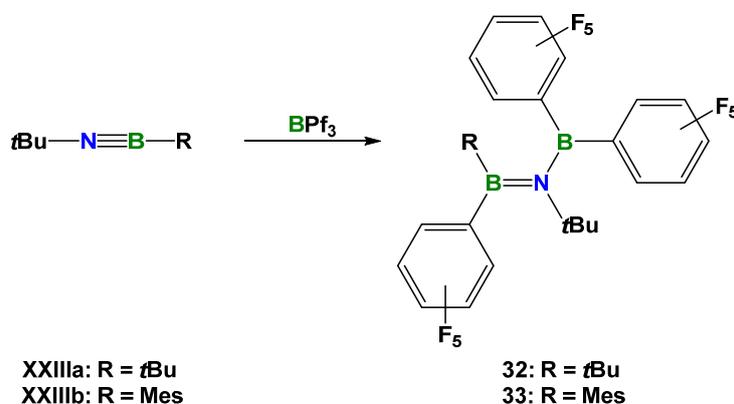
**Schema 57** Bildung des Azaborolidins **31** über das anfänglich gebildete **28** und der Zwischenstufe **30**.

Außerdem wurde das Azaborinin **27** über eine metallkatalysierte Syntheseroute, ausgehend von dem Iminoboran **25** und dem Rhodiumkatalysator  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2]$  **LXV**, unter Acetylenatmosphäre dargestellt (Schema 58).



**Schema 58** Rhodiumkatalysierte Synthese des Azaborinins **27** ausgehend von dem Iminoboran **25**.

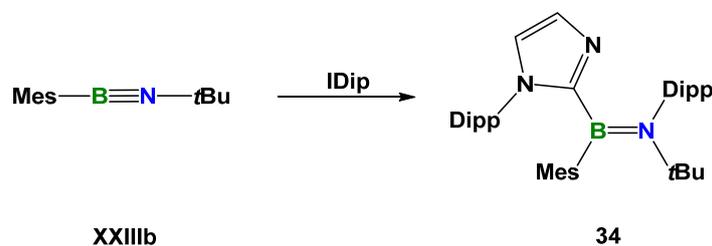
Angesichts weiterer Reaktivitätsstudien von Iminoboranen gegenüber Lewisäuren, wurde das Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** mit Tris(pentafluorphenyl)boran umgesetzt (Schema 59). Bei der Reaktion findet eine Carboborierung statt; demgemäß handelt es sich um eine 1,2-Addition des Borans an das Iminoboran unter Bor–Kohlenstoff-Bindungspaltung. DFT-Rechnungen zufolge beträgt die freie Energie der Reaktion  $-17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  und läuft damit exergonisch ab.



**Schema 59** Carboborierungsreaktion zwischen dem Di-*tert*-butyliminoboran **XXIIIa** bzw. (*tert*-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** und Tris(pentafluorphenyl)boran unter Bildung von **32** und **33**.

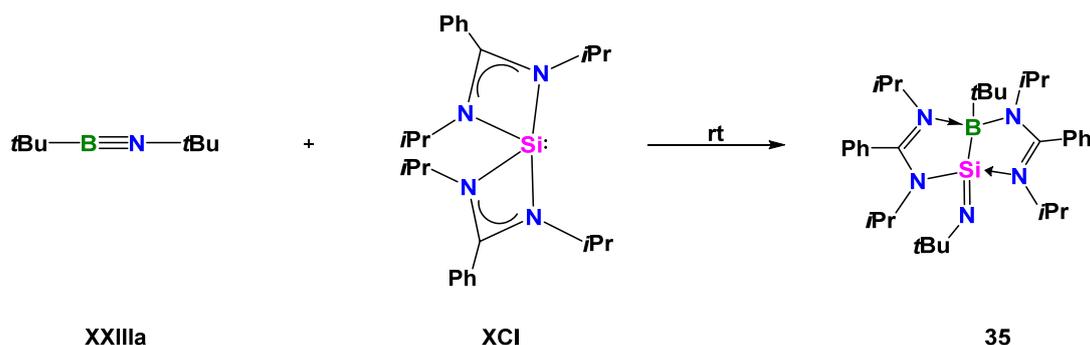
Des Weiteren konnte mit dem NHC IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) in Reaktivitätsstudien mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran **XXIIIb** die Bildung des Aminoborans **34** beobachtet werden. Dieses entsteht durch die Migration eines Dipp-Restes des NHC's zum Stickstoffatom des vormaligen Iminoborans (Schema 60). Dieser Reaktionstyp stellt ein neues

Beispiel für die Reaktivität zwischen Iminoboranen und NHCs im Gegensatz zu klassischen Adduktformationen dar.



**Schema 60** Reaktion von **XXIIIb** und IDip zu **34**.

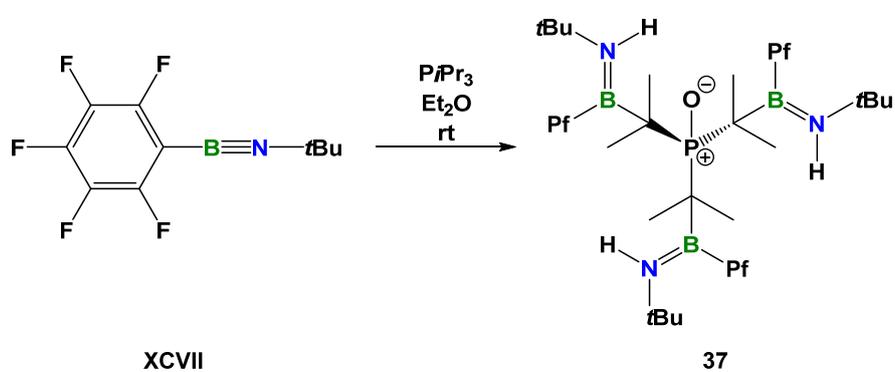
Einen weiteren neuartigen Beitrag zur Iminoboranchemie lieferte die Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran **XXXII** und dem von Tacke *et al.* entwickelten Bis(amidinato)silylen **XCVI**. Bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um eine bicyclische Silaiminboranstruktur, welche aus der Insertion von **XCVI** in die B–N-Dreifachbindung des Iminoborans hervorgeht. DFT-Rechnungen bestätigen eine exergonische Reaktion mit einer Gesamtenergie von  $-28.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Eine Insertion in eine Bor–Stickstoff-Dreifachbindung ist unter den Reaktivitätsstudien mit Iminoboranen ein seltener Reaktionstyp.



**Schema 61** Reaktion zwischen **XXIIIa** und dem Silylen **XCVI**.

Überdies wurde die Reaktion zwischen dem Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran (**XCVII**) und  $\text{PiPr}_3$  beobachtet. Dabei fand formal eine CH-Aktivierung der drei Isopropyleinheiten von  $\text{PiPr}_3$  mit den Boratomen von drei **XCVII**-Einheiten statt. Zusätzlich bindet ein Sauerstoff- an

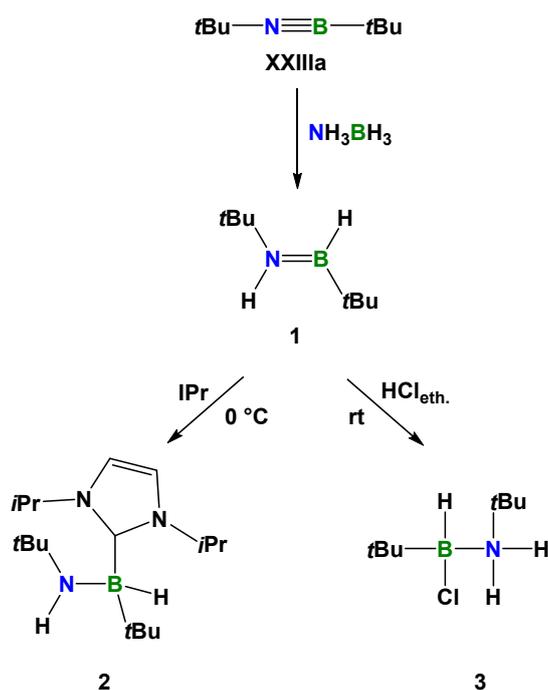
das Phosphoratom. Die Ursache dieser Beobachtung und der Mechanismus dieser Reaktion ist bislang nicht geklärt.



**Schema 62** Reaktion des Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran **XCVII** mit Triisopropylphosphan zu **37**.

## 4 SUMMARY

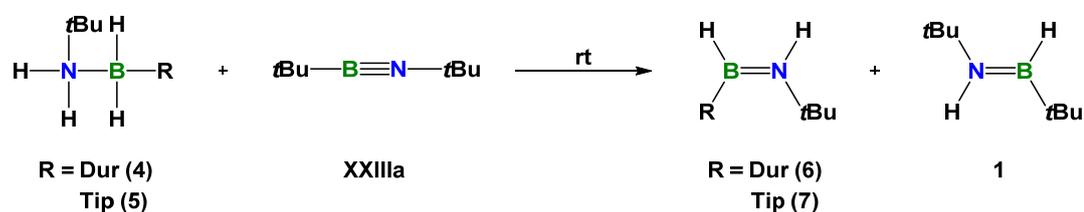
Within the scope of this work, the first spontaneous, metal-free, room temperature hydrogen transfer from ammonia-borane to iminoborane can be pointed out. When di-*tert*-butyliminoborane **XXIIIa** was reacted with  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  the formation of **1** could be revealed (Scheme 1). DFT-calculations of the mechanism indicate a concerted transfer of  $\text{H}^+$  and  $\text{H}^-$  with an activation energy far below those of comparable concerted transfer hydrogenations.<sup>[126-129]</sup> However, because of several attempts to crystallise **1** failed, **1** was reacted with IPr and HCl, respectively to yield compound **2** and **3**, which were fully characterised (Scheme 1).



**Scheme 1** Reaction of **1** with IPr and Hydrogen chloride, yielding compound **2** and **3**.

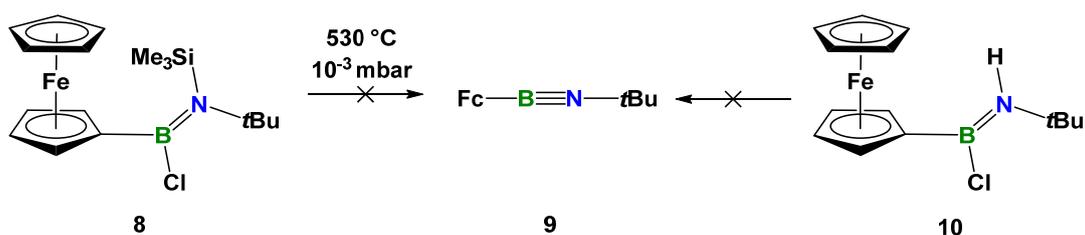
Beyond that, the sterically more demanding arylamineboranes (aryl = dur (**4**) & tip (**5**)) were synthesised and it could be shown that these compounds were also able to hydrogenate di-*tert*-

butyliminoborane **XXIIIa** (Scheme 2). Therefore, the reaction of **4** and **5** with **XXIIIa** yielded not only compound **1**, but also the corresponding arylaminoboranes **6** and **7**.



**Scheme 2** Hydrogenation of di-*tert*-butyliminoborane with *N*-*tert*-butyl-B-durylamineborane (**4**, **5**) to give the *N*-*tert*-butyl-B-durylaminoborane (**6**, **7**) and **1**.

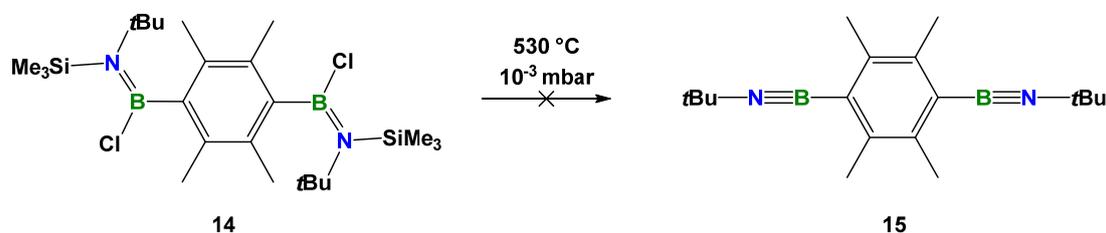
A further goal was the synthesis of novel iminoboranes. Therefore, the two ferrocenyl substituted aminoborane precursors were synthesised (Scheme 3). The chlorosilane elimination should lead to the iminoborane **9** starting from compound **8**. Unfortunately,  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopic investigations showed only decomposition products. Furthermore, the aminoborane precursor **10** was treated with different substrates ( $\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$ ,  $\text{NaBAr}_4^{\text{Cl}}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{LiTmp}$  und  $\text{NaHMDS}$ ) to eliminate  $\text{HCl}$  and to achieve compound **9**. Unfortunately, no  $\text{HCl}$  elimination took place.



**Scheme 3** Attempted formation of the ferrocenyl iminoborane **9** outgoing of the Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chloroborane (**8**) or attempted  $\text{HCl}$  elimination of the ferrocenyl[*tert*-butylamino]chloroborane **10**.

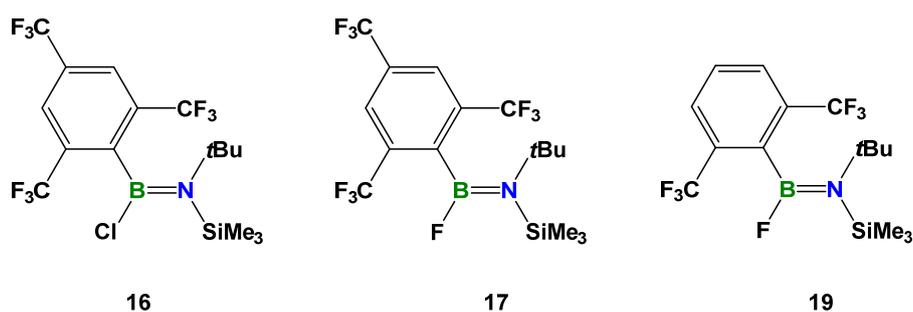
Moreover, the aminoborane precursor 1,4-bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chloroboranyl}durylene **14** was synthesised successfully. However, the chlorosilane

elimination to the 1,4-bis-(*tert*-butylimino)durylenborane **15** in the pyrolysis oven was unsuccessful (Scheme 4).



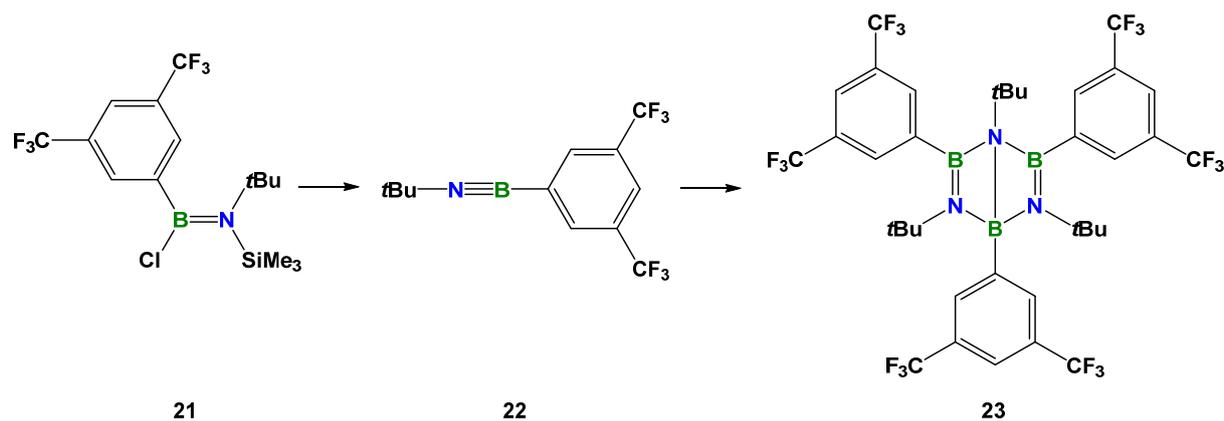
**Scheme 4** Attempted synthesis of the 1,4-bis-(*tert*-butylimino)durylenborane **15** starting from the 1,4-bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chloroboranyl}-durylene **14**.

Further attempts to synthesise **16**, **17** and **19** as precursors for the (*tert*-butylimino)-tris- or bis-(trifluoromethyl)phenylborane did not lead to the desired iminoborane through halogensilane elimination (Figure 1). The formation of these aminoboranes proceed unselectively and the formation of undesired by products can be observed. For that reason, no pure products could be isolated.



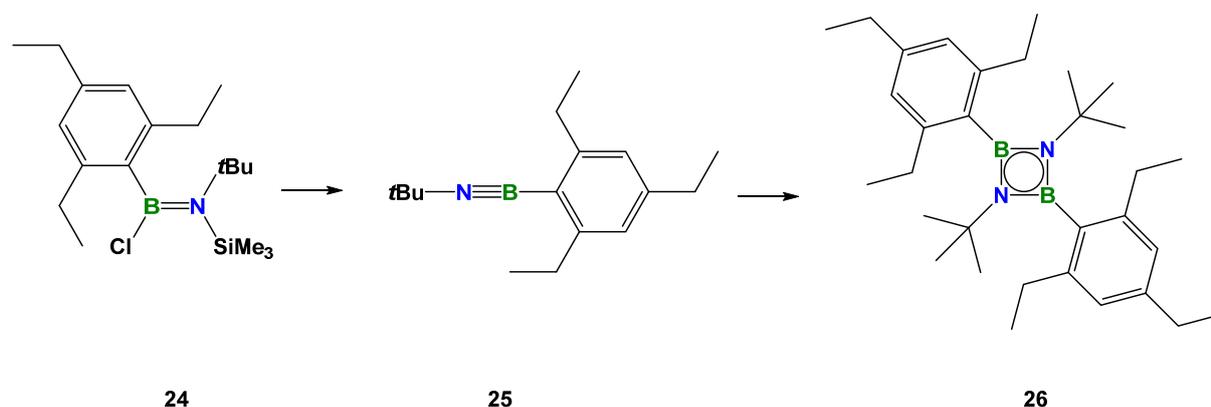
**Figure 1** Attempted synthesis of the aminoborane precursors **16**, **17** and **19**.

In contrast, the synthesis of the CF<sub>3</sub>-*meta*-substituted precursor **21** (Scheme 5) was successful. Further, the chlorosilane elimination led to the (*tert*-butylimino)-3,5-bis(trifluoromethyl)-phenylborane **22** which could be isolated. The oligomerisation product turned out to be the trimerisation product Dewar-borazine derivative **23** (Scheme 5).



**Scheme 5** Synthesis of the (*tert*-butylimino)-3,5-bis(trifluoromethyl)phenylborane **22** and the oligomerisation to the Dewar-borazine derivative **23**.

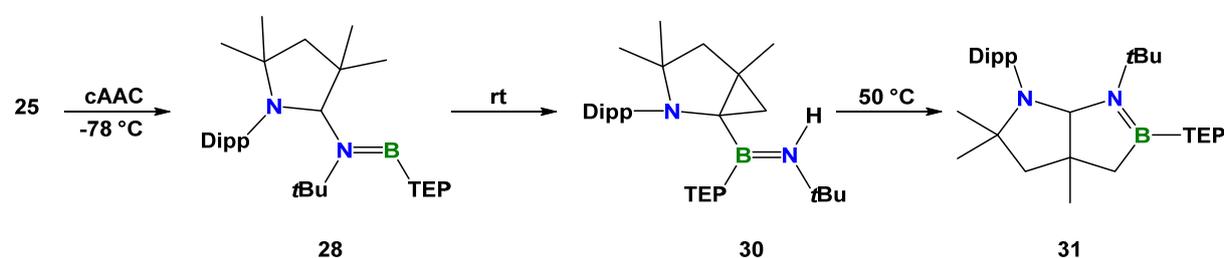
Furthermore, the aminoborane precursor triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chloroborane **24** was synthesised (Scheme 6). The following chlorosilane elimination in the pyrolysis oven led to the formation of the (*tert*-butylimino)-2,4,6-triethylphenylborane **25**. After warming compound **24** for two hours at 100 °C the dimerisation product **26** was detected (Scheme 6).



**Scheme 6** Synthesis of the (*tert*-butylimino)-2,4,6-triethylphenylborane **25** through chlorosilane elimination starting from **24**. Following warming of **25** led to the dimerisation product **26**.

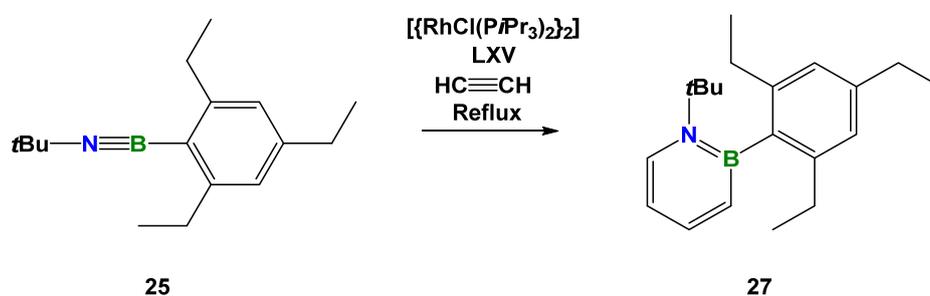
The reaction of the novel iminoborane **25** with cAAC at low temperature provided the adduct **28**. Warming the reaction mixture to room temperature led to the formation of the

cyclopropanintermediate **30**. Further, the heating of **30** to 50 °C gave the bicyclic 1,2-azaborilidine compound **31** (Scheme 57).



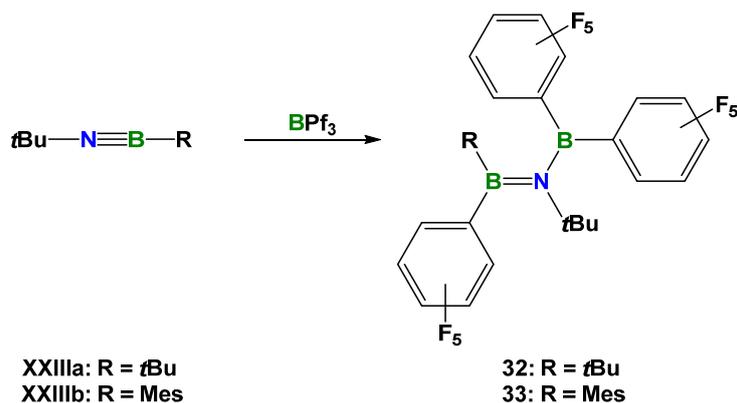
**Scheme 8** Synthesis of cAAC aminoborane adduct **28**, the cyclopropane intermediate **30** and the 1,2-azaborilidine **31**.

In addition, the azaborinine **27** could be synthesised utilizing a [2+2]/[2+4] cycloaddition reaction of the iminoborane **25** with acetylene in the presence of the rhodium catalyst  $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2]$  (**LXV**) (Scheme 8).



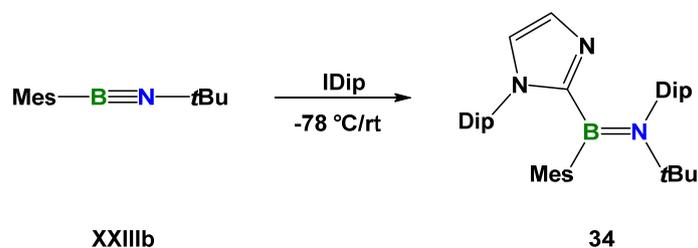
**Scheme 8** Rhodium catalysed synthesis of the azaborinine **27** starting from the iminoborane **25**.

Considering further reactivity studies of iminoboranes towards a Lewis acid, di-*tert*-butyliminoborane **XXIIIa** was reacted with tris(pentafluorophenyl)borane (Scheme 9). Thus, a carboboration took place, a 1,2-addition of the borane to the iminoborane with a B–C bond cleavage. DFT calculations showed a total energy of the reaction of  $-17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ , which implies an exergonic reaction.



**Scheme 9** Carboboration of di-*tert*-butyliminoborane **XXIIIa** or (*tert*-butylimino)mesitylborane **XXIIIb** and tris(pentafluorophenyl)borane.

Besides, the reaction of the NHC, IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene) with (*tert*-Butylimino)mesitylborane **XXIIIb** yielded the aminoborane **34**, through a shift of one carbene-bound dip substituent to the iminoborane nitrogen atom of the former iminoborane (Scheme 10). This reaction is another example of an unexpected reactivity of iminoboranes and is in contrast with classical adduct formation.



**Scheme 10** Reaction of **XXIIIb** and IDip.

An additional contribution to the iminoborane chemistry is the reaction of di-*tert*-butyliminoborane **XXXII** with the bis(amidinato)silicon(II) **XCVI** of the *Tacke* group (Scheme 11). The reaction gives a bicyclic silamineborane structure, which was formed through an insertion of **XCVI** in the B–N triple bond of the iminoborane. DFT calculations confirm an exergonic reaction with a total free energy of  $-28.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The insertion in the B–N bond of iminoboranes are very rare, which makes this type of reaction very interesting.





## 5 EXPERIMENTALTEIL

### 5.1 ALLGEMEINE ARBEITS- UND MESSTECHNIKEN

#### 5.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten, wenn nicht anders angegeben, wurden aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen unter trockener Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 5.0) unter Verwendung gängiger Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* und *Innovative Technology* bzw. *Inert* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert (Diethylether und THF über Na/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon, Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK<sub>2.8</sub> Legierung und Aceton über Phosphorpentoxid). Daneben wurden Dichlormethan, Hexan und Diethylether mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem MB SPS-800 aufbereitet. Alle getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und unter verminderten Druck entgast.

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 (<sup>1</sup>H: 400.1 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}/<sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 162.0 MHz, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}: 376.5 MHz) und einem Bruker Avance 500 (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: 125.8 MHz, <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}: 125.8 MHz, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}/<sup>11</sup>B: 160.4 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: 202.5 MHz, <sup>19</sup>F: 470.6 MHz) Gerät gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm und bezieht sich auf Tetramethylsilan (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (<sup>11</sup>B), 85%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) und CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F) als externen Standard. Als Standard der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren diente das Restprotonensignal des Lösungsmittels (<sup>1</sup>H) bzw. das Lösungsmittelsignal selbst (<sup>13</sup>C). Falls nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur, in Lösung und unter <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung durchgeführt. Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Daten wurde mit Hilfe von DEPT, HSQC und HMBC Experimenten getroffen. Die Zuordnung der <sup>19</sup>F-NMR-Daten erfolgte zusätzlich mit HMQC und <sup>19</sup>F-COSY.

IR-Spektren wurden auf einem *Bruker Alpha* Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf in der Region von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  oder an einem *Jasco FT/IR-6200* Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen wurden an einem *Elementar Vario MICRO cube* Instrument (*Elementar Analysensysteme GmbH*) oder an einem *CHNS-932* (*Leco*) unter Zugabe von Vanadiumpentoxid.

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Glovebox) in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen.

Die Thermolyseapparatur bestand aus einem senkrecht stehenden Quarzrohr, das längs durch einen 50 cm langen Ofen führt. Zum Zwecke der Wärmeübertragung wurde das Quarzrohr mit Quarzglasscherben gefüllt.

Die Bestimmungen einer hochauflösenden Masse wurde an einem HRMS-Gerät „Exactive Plus“ mit Orbitrap-Detektor von Thermo-Scientific durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma Linden CMS. ACIP- und ASAP-Messungen wurden mit einer ACPI Quelle und Koronanadel bei 400 °C durchgeführt.

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[181]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen zugewiesen oder wenn möglich direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kapitel 6.1 entnommen werden.

## 5.2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

2,4,6-Triethylbenzol,<sup>[182]</sup> FcBBr<sub>2</sub>,<sup>[183]</sup> FcLi,<sup>[184]</sup> [ {RhCl(COE)<sub>2</sub> }<sub>2</sub> ],<sup>[185]</sup> [ {RhCl(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> } ]<sub>2</sub> (LXV),<sup>[186]</sup> *t*BuB≡N*t*Bu (XXIIIa),<sup>[51]</sup> MesB≡N*t*Bu (XXIIIb),<sup>[111]</sup> PfB≡N*t*Bu (XCVII),<sup>[45]</sup> (*t*Bu)SiMe<sub>3</sub>NBCl<sub>2</sub> (LXXXIV),<sup>[51]</sup> FMesBF<sub>3</sub>Li,<sup>[143]</sup> FMesBF<sub>3</sub>K.<sup>[187]</sup>

Folgende Verbindungen wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

2.7 M etherische HCl, BCl<sub>3</sub>, IMe, IMes, IPr, IDip, CAAC<sup>Me</sup>, P*i*Pr<sub>3</sub>, BPf<sub>3</sub>, Bis(*N,N'*-diisopropylbenzamidinato)silylen, DurBH<sub>2</sub>, TipBH<sub>2</sub>, DurBBr<sub>2</sub>.

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben und wie erhalten eingesetzt:

NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, *t*BuNH<sub>2</sub>, TMSCl, Ferrocen, BCl<sub>3</sub>, *n*BuLi, *t*BuLi, AlCl<sub>3</sub>, Ethylbromid, Acetylen, RhCl<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O, [12]-K4-Benz, MeI, NBS.

Verwendete Abkürzungen

NMR-Spektroskopie

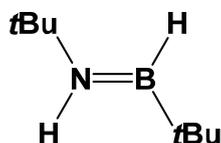
s	Singulett
d	Dublett
m	Multiplett
t	Triplett
sept	Septett

IR-Spektroskopie

br	breit
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark

---

### 5.2.1 Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran mit Amminboran (1)



Di-*tert*-butyliminoboran (110 mg, 0.791 mmol) wurden tropfenweise zu einer Lösung aus  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (12.1 mg, 0.393 mmol) in Benzol (0.5 mL) an Raumtemperatur gegeben. Durch destillative Reinigung erhält man **1** als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (94.7 mg, 0.672 mmol, 85%).

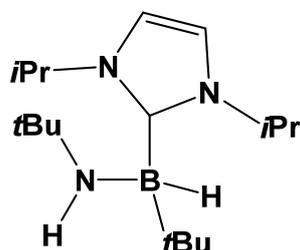
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 1.00$  (s, 9H,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.07 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.40 (q,  $^1J_{\text{BH}} = 136$  Hz, 1H,  $\text{BH}$ ), 4.78 (br, 1H,  $\text{NH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 27.2$  (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.7 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.3 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom der  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe konnte nicht detektiert werden.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 42.0$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 125$  Hz) ppm.

**IR** (Lösung):  $\nu = 2970$  (m, C–H), 2948 (m, C–H), 2933 (m, N–H), 2856 (s, B–H), 1493 (m, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.2.2 Reaktion von 1 mit IPr (2)



1,3-diisopropylimidazol-2-yliden (IPr) (331 mg, 2.16 mmol) wurde zu einer Lösung aus **1** (305 mg, 2.16 mmol) in Benzol (2 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Durch Sublimation konnte **2** als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (381 mg, 1.30 mmol, 60%).

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 1.18$  (s, 9H,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.23 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.91 (q,  $^1J_{\text{BH}} = 89.3$  Hz, 1H, BH), 4.42 (br, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.60 (br, 1H, NH), 6.50 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ) ppm.

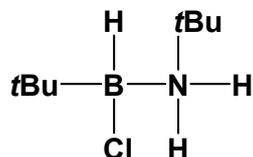
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 23.8$  (m,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.1 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.3 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.9 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 115.5 (s,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ) ppm. Die anderen quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -11.0$  (d,  $^1J_{\text{BH}} = 89.0$  Hz) ppm.

**IR** (Lösung):  $\nu = 3328$  (m, N–H), 2961 (s, C–H), 2925 (s, C–H), 2863 (s, C–H), 1681 (s, N–H), 1489 (m, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA**  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{BN}_3$ : C 69.62, H 12.37, N 14.33; gefunden: C 69.65, H 12.48, N 14.13.

### 5.2.3 Reaktion von **1** mit HCl (**3**)



Zu **1** (200 mg, 1.42 mmol) in THF wurde eine etherische HCl-Lösung (3.50 mol L<sup>-1</sup>, 0.41 ml) gegeben, zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und **3** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (189 mg, 1.21 mmol, 85%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-thf, 296 K):  $\delta$  = 0.76 (s, 9H, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.72 (q, 1H, BH, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 144.45 Hz), 4.02 (br, 1H, NH), 5.00 (br, 1H, NH) ppm.

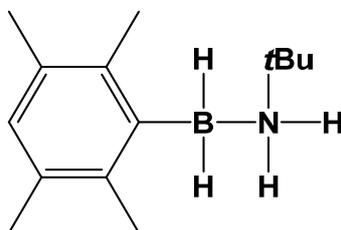
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-thf, 296 K):  $\delta$  = 27.3 (s, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.4 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.4 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom der BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe konnte nicht detektiert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, d<sup>8</sup>-thf, 296 K):  $\delta$  = 1.30 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 114 Hz) ppm.

**EA** C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>BClN: C 54.13, H 11.92, N 7.89; gefunden: C 54.57, H 11.95, N 8.05.

**IR** (Lösung):  $\nu$  = 3238 (m, N–H), 3200 (m, N–H), 2933 (s, C–H), 2856 (s, C–H), 2445 (s, B–H), 1574 (s, N–H) cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.4 Synthese von (*tert*-Butylammin)-Durylboran (**4**)



Zu einer Lösung aus DurBH<sub>2</sub> (200 mg, 1.37 mmol) in 10 ml THF wurde ein Äquivalent *t*BuNH<sub>2</sub> (100 mg, 1.37 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C und 3 Stunden bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und **4** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (270 mg, 1.23 mmol, 90%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Hexanlösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 0.76 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.37 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.36 (m, 6H, CH<sub>3Aryl</sub>), 2.61 (m, 6H, CH<sub>3Aryl</sub>), 3.13 (m, 2H, BH<sub>2</sub>) 7.03 (s, 1H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

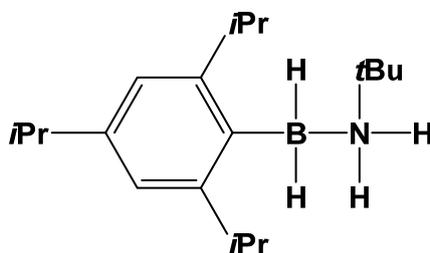
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 18.0 (s, CH<sub>3Aryl</sub>), 20.0 (s, CH<sub>3Aryl</sub>), 26.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 129.0 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 131.3 (s, C<sub>qAryl</sub>), 138.0 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = -16.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 85.5) ppm.

**ASAP-MS** berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>BN-H]: 218.2075 m/z; gefunden: 218.2075 m/z.

**IR** (Feststoff):  $\nu$  = 3294 (m, N-H), 3227 (m, N-H), 2967 (s, C-H), 2927 (s, C-H), 2866 (s, C-H), 2394 (s, B-H), 2308 (s, B-H), 1570 (m, C=C), 1459 (s, C=C) cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.5 Synthese von (*tert*-Butylammin)-2,4,5-triisopropylphenylboran (**5**)



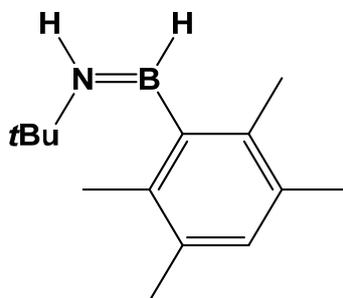
Zu einer Lösung aus 2,4,6-Triisopropylphenylboran (200 mg, 0.93 mmol) in 10 ml THF wurde ein Äquivalent *t*BuNH<sub>2</sub> (67.9 mg, 0.93 mmol) bei 0 °C zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C und 3 Stunden bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und **6** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (202 mg, 0.70 mmol, 75%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 0.79 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.84 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.84 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.48 (b, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.98 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.32 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.57 (br, 2H, BH<sub>2</sub>), 3.95 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.77 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.28 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 24.4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 52.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 120.0 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 146.6 (s, C<sub>qAryl</sub>), 153.1 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = -17.3 (m) ppm.

### 5.2.6 Synthese von (*tert*-Butylamino)durylboran (**6**)



Zu einer Lösung von **4** (100 mg, 0.36 mmol) in 10 ml THF wurde ein Äquivalent Di-*tert*-butyliminoboran (63.4 mg, 0.456 mmol) an Raumtemperatur gegeben. Nach einer Stunde Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und **6** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (84.6 mg, 0.31 mmol, 85%).

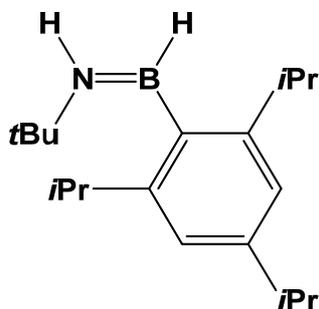
**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 1.11 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.19 (s, 6H, CH<sub>3Aryl</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3Aryl</sub>), 4.30 (br, 1H, NH), 5.60 (m, 1H, BH, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 138.27), 6.94 (s, 1H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 19.4 (s, CH<sub>3Aryl</sub>), 31.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 130.8 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 132.5 (s, C<sub>qAryl</sub>), 134.5 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 39.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 77.2 Hz) ppm.

**ASAP-MS** berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>BN]: 217.1996 m/z, gefunden: 217.1993 m/z.

**IR** (Feststoff):  $\nu$  = 3380 (b, N–H), 2959 (m, C–H), 2863 (m, C–H), 2468 (s, B–H), 2418 (s, B–H), 1492 (s, C=C) cm<sup>-1</sup>.

**5.2.7 Synthese von (*tert*-Butylamino)-2,4,6-triisopropylphenylboran (7)**

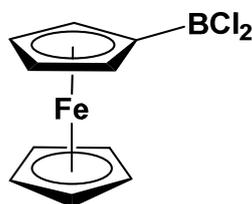
Zu einer Lösung aus **5** (100 mg, 0.36 mmol) und 10 ml THF wurde ein Äquivalent Di-*tert*-butyliminoboran (50.6 mg, 0.36 mmol) an Raumtemperatur zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt und **7** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (82.7 mg, 0.29 mmol, 80%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 1.12 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (d, 18H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.75 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.90 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.91 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.08 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.28 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.14 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 41.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 123.4) ppm.

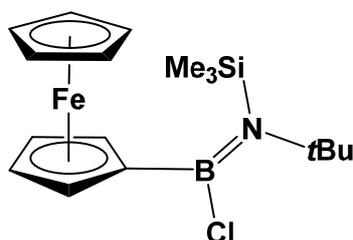
**ASAP-MS** berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>BN]: 287.2779 m/z, gefunden: 287.2772 m/z.

### 5.2.8 Synthese von Dichlor(ferrocenyl)boran (LXXV)



Das literaturbekannte Dichlor(ferrocenyl)boran wurde nach einer abgeänderten Syntheseroute dargestellt. Dafür wurde Ferrocenyllithium (5.0 g, 27.0 mmol) in Hexan vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Grad gekühlt. Eine Lösung aus einkondensiertem  $\text{BCl}_3$  (3.96 g, 33.8 mmol) in Hexan (10 ml) wurde langsam zu der Suspension getropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das ausgefallene  $\text{LiCl}$  wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt mit Hexan gewaschen. **LXXV** konnte als rote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (4.13 g, 21.5 mol, 80%) isoliert werden.

### 5.2.9 Synthese von Ferrocenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran (8)



Synthese in Anlehnung an die Literatur.<sup>[52]</sup>

(*tert*-Butylamin)trimethylsilan (210 mg, 1.45 mmol) wurde in einem Hexan/Diethylethergemisch (1:1; 10 mL) mit einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan ( $1.6\text{ mol L}^{-1}$ , 0.90 mL) bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  lithiiert und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das

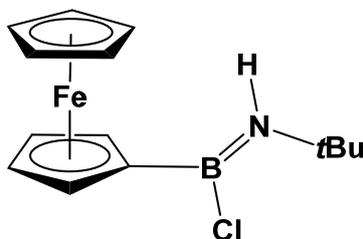
Reaktionsgemisch wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Grad gekühlt und Dichlor(ferrocenyl)boran (386 mg, 1.45 mmol) hinzugegeben und langsam über Nacht aufgetaut. Das ausgefallene LiCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation ( $10^{-3}$  mbar,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gereinigt. **8** konnte als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (286 mg, 1.16 mmol, 80%) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Pentanlösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.16$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.56 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.11 (s, 5H,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ), 4.23 (m,  $^3J_{\text{HH}} = 1.73$ , 2H, 3,4- $\text{CH}_{\text{cp}}$ ), 4.46 (m,  $^3J_{\text{HH}} = 1.82$  Hz, 2H, 2,5- $\text{CH}_{\text{cp}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 6.05$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 69.8 (s,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ), 72.8 (s, 2,5- $\text{CH}_{\text{cp}}$ ), 75.0 (s, 3,4- $\text{CH}_{\text{cp}}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 46.5$  (s) ppm.

### 5.2.10 Synthese von Ferrocenyl(*tert*-butylamino)chlorboran (**9**)



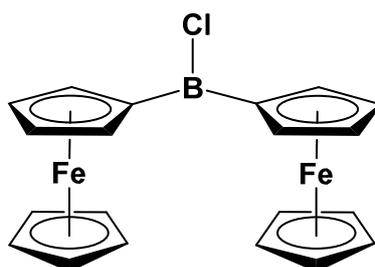
*Tert*-Butylamin (731 mg, 10 mmol) wurde in einem Hexan/Diethylethergemisch (1:1; 10 mL) mit einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan ( $1.6\text{ mol L}^{-1}$ , 6.25 mL) bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  lithiiert und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Grad gekühlt und Dichlor(ferrocenyl)boran (2.67 g, 10 mmol) hinzugegeben und langsam über Nacht aufgetaut. Das ausgefallene LiCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **9** konnte als rote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (2.37 g, 7.80 mmol, 78%) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.94$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.90–4.10 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ ) ppm.

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

EA  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BClFe}$ : C 55.40, H 6.31, N 4.61 gefunden: C 54.67, H 6.59, N 4.54.

### 5.2.11 Synthese von Bisferrocenylchlorboran (**11**)

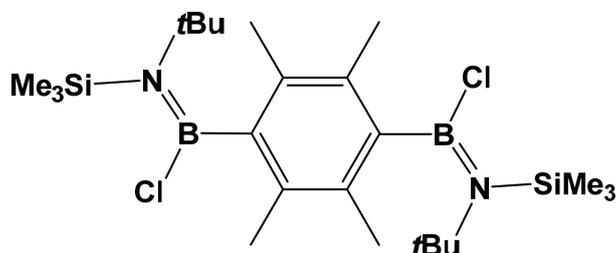


Ferrocenyllithium (2.86 g, 21.0 mmol) wurde in Hexan vorgelegt und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  Grad gekühlt. Eine Lösung aus einkodensiertem  $\text{BCl}_3$  (1.22 g, 10.5 mmol) in Hexan (10 ml) wurde langsam zu der Suspension zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das ausgefallene  $\text{LiCl}$  wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt mit Hexan gewaschen. **11** konnte als roter, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (4.80 g, 11.6 mol, 55 %) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Hexanlösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 3.84\text{--}4.70$  (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{cp}}$ )ppm.

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

### 5.2.12 Synthese von Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboranyl}-durylen (14)



In einem 250 mL Schlenkkolben wurde 1,4-Duryldibromid (5.22 mg, 17.9 mmol) in THF (70 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus *t*BuLi in Hexan (80.6 mol,  $1.9\text{ mol L}^{-1}$ , 42.4 mL) innerhalb von 30 min zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet. In einem 250 mL Schlenkkolben wird 1,4-Duryldilithium (490 mg, 3.35 mmol) in einem Diethylether/Hexangemisch (30 mL) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung aus 1,1-Dichlor-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N*-(trimethylsilyl)-boranamin (1.51 g, 6.70 mmol) in Hexan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht langsam aufgetaut, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und mit Pentan gewaschen (3 x 5 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im HV entfernt und das Rohprodukt mittels Sublimation ( $10^{-3}$ ,  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gereinigt. **14** wurde als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (1.21 mg, 2.35 mmol, 71%) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-tol}$ , 296 K):  $\delta = 42.4$  (s) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $[\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2]$ : 531.2924 m/z; gefunden: 513.2921 m/z.

**IR** (Feststoff):  $\nu = 2964$  (m, C-H), 2902 (m, C-H), 2921 (m, C-H), 1407 (s, B=N), 1040 (s, C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

Isomer 1:

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.01$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.70 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 6.8$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.2 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.3–20.9 (m,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 32.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 57.7–58.8 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

Isomer 2:

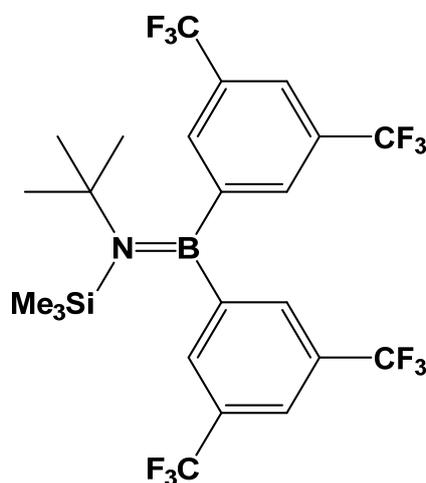
$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.61$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.13 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 7.6$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.7 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.3–20.9 (m,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 33.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 57.7–58.8 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

HT-NMR:

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $d^8$ -tol, 373 K):  $\delta = 0.62$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.19 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.25 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

### 5.2.13 Synthese von Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-[*tert*-butyl-(trimethylsilyl)amino]boran (20)



In einem 100 mL Schlenk Kolben wurde 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (900 mg, 3.07 mmol) in Diethylether (20 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan ( $1.6\text{ mol L}^{-1}$ , 1.92 mL) zugetropft. Nach einer halben Stunde Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde

1,1-Dichlor-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N*-(trimethylsilyl)-boranamin (694 mg, 3.07 mmol) in 20 ml Hexan zu der Reaktionslösung zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Ausgefallenes Lithiumchlorid wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen (2 x 10 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im HV entfernt, die überstehende Flüssigkeit (entspricht Verbindung **21**) abdekantiert und **20** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher kristalliner Feststoff (730 mg, 1.26 mmol, 41%) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Hexanlösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = -0.12$  (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.77 (s, 4H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.78 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 5.8$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122.5 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 123.2 (m, CF<sub>3</sub>), 130.6 (s, C<sub>qAryl</sub>), 130.9 (m, CCF<sub>3</sub>), 133.6 (s, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

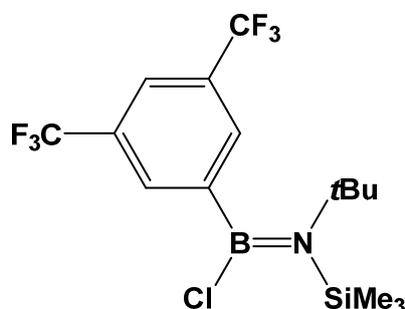
**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 51.0$  (s) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR** (470.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = -62.7$  (m, CF<sub>3</sub>) ppm.

**EA** C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>12</sub>NSi: C 47.52, H 4.16, N 2.41; gefunden: C 47.38, H 4.10, N 2.62.

**IR** (Feststoff):  $\nu = 2979$  (m, C–H), 1619 (m, C=C), 1367 (vs, B=N) cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.14 Synthese von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran (21)



Synthese in Anlehnung an die Literatur.<sup>[52, 111]</sup>

In einem 500 mL Schlenkkolben wurde 1-Bromo-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (8.0 g, 27.3 mmol) in Diethylether (200 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan ( $1.6\text{ mol L}^{-1}$ , 17 mL) zugetropft. Nach einer halbe Stunde Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde 1,1-dichlor-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N*-(trimethylsilyl)-Boranamin (6.17 g, 27.3 mmol) in 200 ml kaltem Hexan zu der Reaktionslösung zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Ausgefallene Lithiumchlorid wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen (2 x 10 mL). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Feststoffdestillation gereinigt. **21** wurde als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (9.37 g, 24.1 mmol, 88 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.11$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.31 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.80 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 8.15 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 5.7$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 57.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 122.6 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 123.8 (sept,  $^3J_{\text{CF}} = 3.80\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 124.7 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 131.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 33.5\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 133.7 (m,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

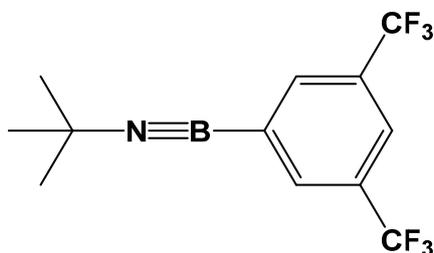
**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 44.2$  (s) ppm.

**$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -62.6$  (s) ppm.

**ASAP-MS** berechnet für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BClNSi-CH}_3]$ : 388.0889 m/z; gefunden: 388.0885 m/z.

**IR** (Flüssigkeit):  $\nu = 2979$  (m, C–H), 1609 (m, C=C), 1371 (m, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

---

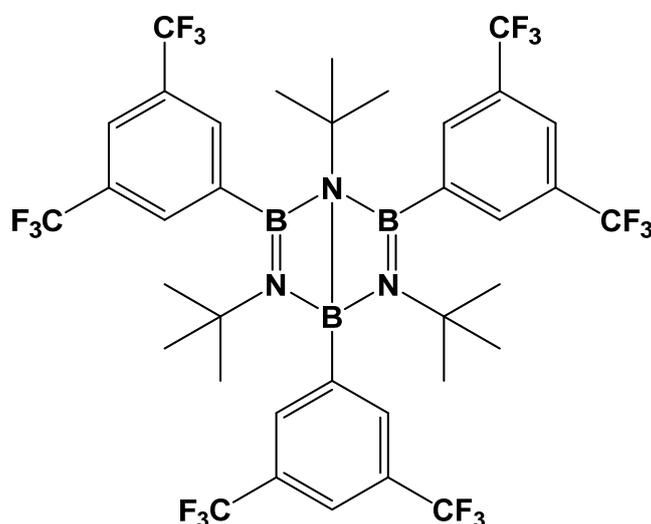
**5.2.15 Synthese von (*tert*-Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran (22)**

Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[52, 111]</sup>

In einem Thermolyseofen bekannten Aufbaus<sup>[45]</sup> wurde 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-*tert*-butyl(trimethylsilyl)-aminoboran (**21**) (4.0 g, 9.90 mmol) bei 120 °C erhitzt und bei 530 °C und einem Druck von 10<sup>-3</sup> im Ofen pyrolysiert. Das entstandene Produkt wurde bei -196 °C ausgefroren, mit kaltem Heptan verdünnt und das entstandene ClSiMe<sub>3</sub> bei -45 °C im HV entfernt. **22** wurde als temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Produkt erhalten (876.2 mg, 2.98 mmol, 30 % in 10.1 mL Heptan  $\cong$  einer 0.30 molaren Lösung).

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 296 K):  $\delta$  = 4.0 ppm.

### 5.2.16 Synthese von 1,3,5-(Tris-*tert*-butyl)-2,4,6-tris(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)dewar-borazin (**23**)



In einem Schlenkrohr wurde (*tert*-Butylimino)-3,5-bis(trifluormethyl)phenylboran (**22**) in Heptan (0.30 mol L<sup>-1</sup>, 5.0 mL, 1.49 mmol) für 3 h auf 100 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen (2 x 2 mL) und die entstandenen Nebenprodukte wurden durch Sublimation (10<sup>-3</sup>, 80 °C) entfernt. **23** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff erhalten werden (1.23 g, 1.39 mmol, 93 %). Durch Abdampfen einer Pentanlösung bei -30 °C wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 0.88 (s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.79 (s, 3H, CH<sub>Aryl</sub>), 8.23 (s, 6H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 32.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122.22 (m, *p*-CH<sub>Aryl</sub>), 122.6 (m, CCF<sub>3</sub>), 124.7 (s, C<sub>qAryl</sub>), 130.8 (m, CF<sub>3</sub>), 131.0 (m, CF<sub>3</sub>), 133.3 (m, *o*-CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

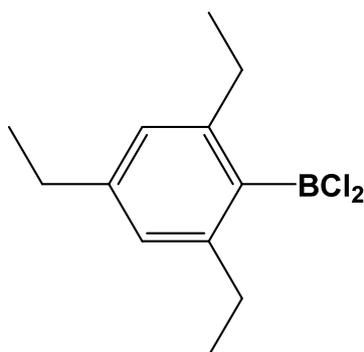
<sup>11</sup>B-NMR (127.37 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 29.0 (b) ppm.

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (470.59 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = -62.8 (s) ppm.

LIFDI-MS berechnet für [C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>B<sub>3</sub>F<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]: 885.2895 m/z; gefunden: 885.2881 m/z.

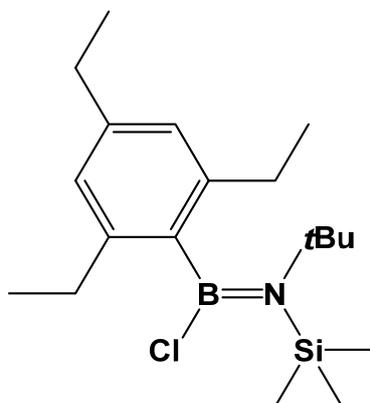
**IR** (Feststoff):  $\nu = 2961$  (m, C–H), 2924 (m, C–H), 2856 (m, C–H), 1462 (s, B=N), 1377 (s, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.17 Synthese von Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran (XCV)



Das literaturbekannte Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran wurde nach einer abgeänderten Syntheseroute dargestellt. Dafür wurde 1,3,5-Triethylbenzol (58.5 g, 0.36 mmol) in Acetonitril vorgelegt, bei 0 °C eine Lösung aus *N*-Bromsuccinimid in Acetonitril (67.6 g, 0.38 mmol) langsam zu der Lösung getropft und bei 0 °C für eine Stunde und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Pentan suspendiert und über eine Glasfritte filtriert. Das Filtrat wurde destilliert und 1,3,5-Triethylbromid als farblose Flüssigkeit erhalten. Ein Teil des 1,3,5-Triethylbrombenzols (20.0 g, 0.09 mol) wurde in 200 ml Diethylether gelöst und mit *n*-Buli (64.2 ml, 0.10 mol) bei 0 °C lithiiert, zunächst eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend für 18 Stunden bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde auf –78 °C gekühlt, eine Lösung aus einkodensiertem BCl<sub>3</sub> (14.2 g, 0.12 mol) in Hexan (20 ml) langsam zu der Suspension getropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das ausgefallene LiCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert (10<sup>-3</sup> mbar, 80 °C). **XCV** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff (17.5 g, 0.072 mol, 80 %) isoliert werden.

### 5.2.18 Synthese von Triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran (24)



Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[52, 111]</sup>

(*tert*-Butylamino)trimethylsilan (10.0 g, 68.8 mmol) wurde in einem Hexan/Diethylether-Gemisch (1:1; 250 mL) mit einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 mol L<sup>-1</sup>, 43.0 mL) bei 0 °C lithiiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C Grad gekühlt und Dichlor(2,4,6-triethylphenyl)boran (16.7 g, 68.8 mmol) hinzugegeben und langsam über Nacht aufgetaut. Das ausgefallene LiCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und das Rohprodukt fraktionierend destilliert (10<sup>-3</sup> mbar, Ölbad: 175 °C, ÜT: 130 °C). **24** konnte als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem kristallinen Feststoff erstarrt isoliert werden (21.5 g, 61.2 mmol, 89%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Pentanlösung erhalten.

<sup>11</sup>B-NMR (127.37 MHz, d<sup>8</sup>-tol, 296 K):  $\delta = 42.1$  (s) ppm.

ASAP-MS berechnet für [C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>BClNSi-Cl]: 316.2626 m/z, gefunden: 316.2623 m/z.

IR (Feststoff):  $\nu = 2982$  (m, C-H), 2912 (m, C-H), 1619 (s, C=C), 1361 (s, B=N) cm<sup>-1</sup>.

Isomer 1:

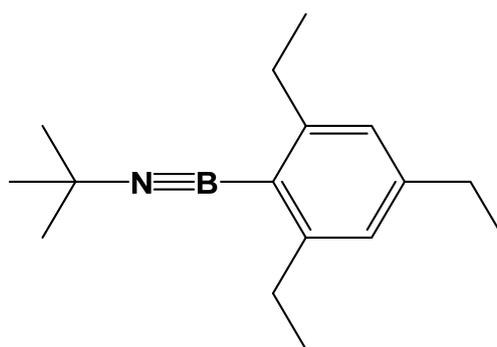
**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-tol, 296 K):  $\delta$  = 0.57 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.12 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.48–2.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 6.85 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-tol, 296 K):  $\delta$  = 7.17 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.4–15.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.9 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 137.1 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 142.4 (s, C<sub>qAryl</sub>), 143.5 (s, C<sub>qAryl</sub>), 144.1 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

Isomer 2:

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-tol, 296 K):  $\delta$  = -0.03 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.48–2.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 6.81 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-tol, 296 K):  $\delta$  = 6.4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 15.4–15.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 28.9 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 137.1 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 142.4 (s, C<sub>qAryl</sub>), 143.5 (s, C<sub>qAryl</sub>), 144.1 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

**5.2.19 Synthese von (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran (25)**

Synthese in Anlehnung an die Literatur.<sup>[52, 111]</sup>

In einem Thermolyseofen bekannten Aufbaus wurde Triethylphenyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)-amino]-chlorboran (**24**) (4 g, 11.4 mmol) bei 120 °C erhitzt und bei 530 °C und einem Druck

von  $10^{-3}$  pyrolysiert. Das entstandene Produktgemisch wurde bei  $-196$  °C ausgefroren, mit kaltem Heptan (6.8 g, 10.1 ml) verdünnt und das entstandene  $\text{ClSiMe}_3$  bei  $-45$  °C im HV entfernt. **25** wurde als temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Produkt erhalten (2.36 g, 9.69 mmol, 85% in 10.1 mL Heptan  $\cong$  einer 0.96 molaren Lösung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 1.11$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.54$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.82$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 (s, 9H,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 2.44 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.60$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.81 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.70$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.81 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

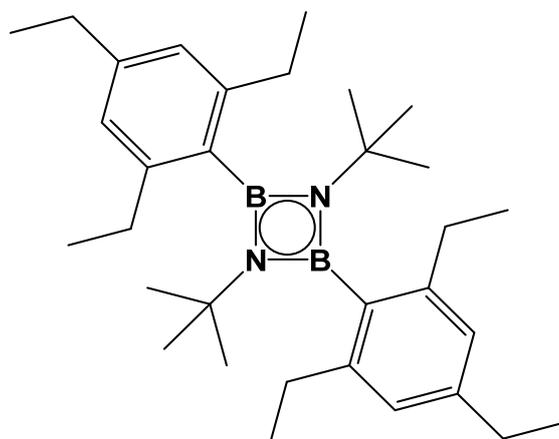
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 13.6$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.7 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.0 (s,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 46.6 (s,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 123.0 (s,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 145.2 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 150.3 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 2.5$  (s) ppm.

**ASAP-MS** berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BN}+\text{H}]$ : 244.2231 m/z; gefunden: 244.2231 m/z.

**IR** (Lösung):  $\nu = 3031$  (m, C–H), 1606 (m, C–H), 1502 (b, C=C), 1940 (b, C=C), 2008 (b, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.20 Synthese von 1,3-(Di-*tert*-butyl)-2,4-(2,4,6-triethylphenyl)-diazadiboretidin (**26**)



Synthese in Anlehnung an die Literatur.<sup>[47]</sup>

In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung aus (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran (**25**) (1.00 g, 4.97 mmol) in Toluol (2 mL) für 2h auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck im HV entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 2 mL) gewaschen. **26** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoff (1.09 g, 2.25 mmol, 90%) isoliert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abdampfen einer Pentanlösung erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 1.08 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.31 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.27 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.58 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.36 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.02 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.36 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.06 (s, 4H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

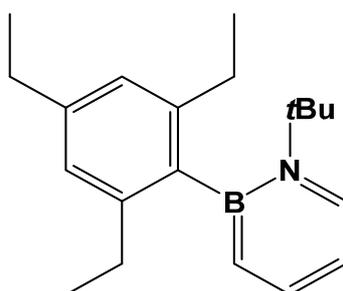
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 14.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.4 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.9 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 143.8 (s, C<sub>qAryl</sub>), 144.3 (s, C<sub>qAryl</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 43.9 (s) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für [C<sub>22</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]: 486.3907 m/z; gefunden: 486.4305 m/z.

**IR** (Lösung):  $\nu$  = 2962 (m, C–H), 2925 (m, C–H), 2873 (m, C–H), 1606 (w, C=C), 1304 (vs, B=N) cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.21 Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-(2,4,6-triethylphenyl)-azaborinin (**27**)



Synthese in Anlehnung an Literatur.<sup>[108]</sup>

In einem Schlenkrohr wurde [ $\{(iPr_3P)_2RhCl\}_2$ ] (200 mg, 0.22 mmol) in Pentan (2 mL) gelöst und Acetylen für 3 Minuten durch die Suspension geleitet. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und im HV getrocknet. Dieser Feststoff wurde in Benzol (2 mL) gelöst, (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran (**25**) (1.15 mL, 0.96 mol L<sup>-1</sup>, 1.1 mmol) zugegeben und unter Acetylenatmosphäre zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O, 50/0.1) gereinigt. Das Produkt **27** konnte als farblose Flüssigkeit erhalten werden (129.92 mg, 0.44 mmol, 40%).

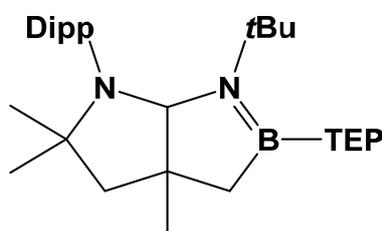
<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 1.18 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 (m, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.62 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.22–6.25 (m, 1H, NCHCH), 6.85 (m, 1H, BCH), 7.00 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>(TEP)), 7.27 (m, 1H, NCH), 7.45 (m, 1H, BCHCH) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 15.4 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.5 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 111.1 (s, NCHCH), 124.2 (CH<sub>Aryl</sub>(TEP)), 135.9 (s, BCH), 140.2 (s, BCHCH), 142.6 (C<sub>qAryl</sub>), 144.0 (C<sub>qAryl</sub>) ppm. Die anderen quartären, arylischen C-Atome konnten nicht detektiert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta$  = 36.9 (b) ppm.

APCI berechnet für [C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>BN+H]: 296.2544 m/z; gefunden: 296.2537 m/z [M+H].

### 5.2.22 Synthese des 1,2-Azaborilidins **31**



In einem Schlenkrohr wurde cAAC (200 mg, 0.70 mmol) in Pentan (4 mL) gelöst und (*tert*-Butylimino)-2,4,6-triethylphenylboran (**25**) (170.25 mg, 0.70 mmol) bei –78 °C zugegeben. Die Suspension wurde auf RT erwärmt und für 2 h bei 50 °C erhitzt. Das

Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck im HV entfernt, mit Pentan gewaschen und die Nebenprodukte raussublimiert. Das Produkt **31** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten werden (148 mg, 0.28 mmol, 40%). Durch Abdampfen der Pentanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

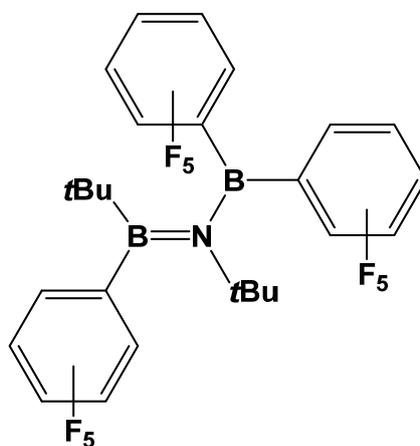
**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.88$  (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 0.93 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.24–1.44 (m, 26H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CAAC}$ ,  $\text{CH}_3\text{CAAC}$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.02 (d, 2H,  $^2J_{\text{HH}} = 1.22$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CAAC}$ ), 2.61 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.16$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.64–2.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.90 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.95$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.03–3.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.07 (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.16$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.22 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 7.00 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.04–7.07 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ArylCAAC}}$ ), 7.12–7.14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ArylCAAC}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 15.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 15.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 16.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 25.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 27.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 27.2 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CAAC}$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 29.9 (s,  $\text{CH}_3\text{CAAC}$ ), 32.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 47.3 (s,  $\text{C}_{\text{qCAAC}}$ ), 54.0 (s,  $\text{C}_{\text{qtBu}}$ ), 57.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CAAC}$ ), 64.7 (s,  $\text{C}_{\text{qCAAC}}$ ), 99.6 (s,  $\text{CHCAAC}$ ), 124.2 (s,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 124.4 (s,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.0 (s,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 126.2 (s,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 142.7 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 143.3 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 143.7 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 144.5 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 147.2 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ), 150.3 (s,  $\text{C}_{\text{qAryl}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 49.6$  (s) ppm.

**LIFDI-MS** berechnet für  $[\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{BN}_2]$ : 528.4609 m/z; gefunden: 528.4602 m/z.

### 5.2.23 Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran und Tris(pentafluorphenyl)-boran (32)



Zu einer Lösung aus Tris(pentafluorphenyl)boran (150 mg, 0.293 mmol) in Toluol (4 mL) wurde bei Raumtemperatur Di-*tert*-butyliminoboran (40.7 mg, 0.293 mmol) zugegeben und zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Feststoff mit Pentan gewaschen und **32** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (123 mg, 0.191 mmol, 65%). Durch Abdampfen der Pentallösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.73$  (s, 9H,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.07 (s, 9H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/\{^{19}\text{F}\}\text{-NMR}$  (127.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 29.8$  (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 59.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ), 137.4 (s, *m*CF), 140.3 (s, *p*CF), 144.4 (s, *o*CF) ppm Die anderen quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

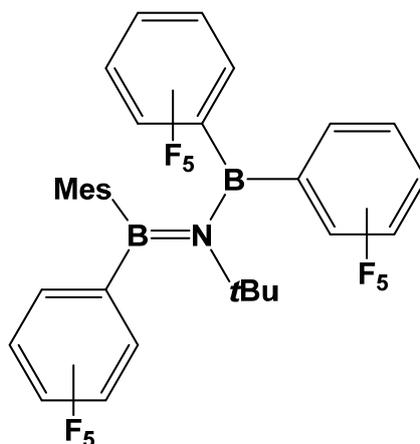
$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 46.7$  (br), 52.6 (br) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (470.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -127.3$  (m, 2F, *o*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ),  $-127.6$  (m, 2F, *o*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-128.9$  (m, 2F, *o*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-142.0$  (m, 1F, *p*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-144.0$  (m, 1F, *p*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-154.2$  (m, 1F, *p*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ),  $-160.2$  (m, 4F, *m*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-161.4$  (m, 2F, *m*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ) ppm.

ASAP-MS berechnet für  $[\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{F}_{15}\text{N-tBu}]$ : 594.0676 m/z, gefunden: 594.0695 m/z.

IR (Feststoff):  $\nu = 2967$  (m, C–H), 2869 (m, C–H), 2908 (m, C–H), 1643 (w, C=C), 1521 (vs, B=N), 1459 (vs, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.24 Reaktion zwischen (*tert*-Butylimino)mesitylboran und Tris(pentafluorphenyl)boran (**33**)



Tris(pentafluorphenyl)boran (259 mg, 0.506 mmol) wurde in Toluol gelöst (4 mL) und (*tert*-Butylimino)mesitylboran in Heptan (0.223 mL, 2.27 mol L<sup>-1</sup>, 0.506 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft und für zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und **33** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (252 mg, 0.354 mmol, 70%).

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 1.25$  (s, 9H, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Aryl), 2.10 (m, 6H, CH<sub>3</sub>Aryl), 6.31 (s, 2H, CH<sub>Aryl</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 46.2$  (br), 55.5 (br) ppm.

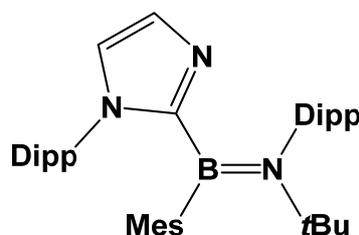
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}/<sup>19</sup>F-NMR (127.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K):  $\delta = 20.2$  (s, *p*-CH<sub>3</sub>Aryl), 22.6 (s, *o*-CH<sub>3</sub>Aryl), 32.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.9 (s, CH<sub>Aryl</sub>) 139.2 (s, *p*C<sub>q</sub>Aryl), 139.7 (s, *o*C<sub>q</sub>Aryl), 136.6 (s, *m*CF), 137.3 (s, *m*CF), 137.4 (s, *m*CF), 141.0 (s, *p*CF), 141.9 (s, *p*CF) 142.0 (s, *p*CF), 144.4 (s, *o*CF), 144.8 (s, *o*CF), 145.3 (s, *o*CF) ppm. Die anderen arylischen quartären Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (470.59 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -127.7$  (2m, 4F, *o*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  &  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ),  $-128.2$  (m, 2F, *o*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-150.3$  (2 x m, 2F, *p*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-154.2$  (m, 1F, *p*F, bm),  $-160.4$  (m, 2F, *m*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-160.9$  (m, 2F, *m*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $-162.3$  (m, 2F, *m*F,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ), ppm.

LIFDI-MS berechnet [ $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_{15}\text{N}$ ]: 713.1537 m/z, gefunden: 713.1534 m/z.

IR (Feststoff):  $\nu = 3235$  (m, C–H), 3011 (m, C–H), 2959 (m, C–H), 1646 (w, C=C), 1600 (w, C=C), 1520 (vs, B=N), 1480 (vs, B=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.25 Reaktion von IPr und (*tert*-Butylimino)mesitylboran (**34**)



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDip) (196 mg, 0.50 mmol) wurde in Toluol gelöst (4 mL), eine Lösung aus (*tert*-Butylimino)mesitylboran in Heptan (0.31 mL, 1.61 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0.50 mmol) bei  $-78$  °C zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Feststoff mit Pentan gewaschen. **34** konnte als farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff isoliert werden (235.89 mg, 0.40 mmol, 80%). Durch Abdampfen einer Pentanlösung von **34** bei  $-30$  °C wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 0.78$  (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (s, 9H,  $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 1.34 (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42 (s, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 2.39 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.77$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (sept, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.75$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.50 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.50 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 6.80 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.94 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 7.02 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.31 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 20.7$  (s,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 21.4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.6 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.4 (s,  $\text{CH}_{3\text{Aryl}}$ ), 27.1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.6

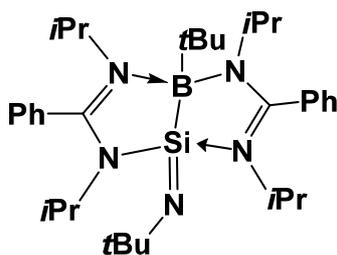
(s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.6 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.4 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 123.2 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 125.7 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 127.1 (s, CH<sub>NHC</sub>), 128.4 (s, CH<sub>Aryl</sub>), 135.4 (s, C<sub>q</sub>), 137.3 (s, C<sub>q</sub>), 139.1 (s, C<sub>q</sub>), 145.2 (s, C<sub>q</sub>), 146.2 (s, C<sub>q</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 38.0 (b) ppm.

LIFDI-MS berechnet für [C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>BN<sub>3</sub>]: 590.4640 m/z; gefunden: 590.4623 m/z.

IR (Feststoff): ν = 2965 (b, C-H), 2867 (m, C-H), 1606 (w, C=C), 1600 (w, C=C), 1442 (vs, B=N), 1356 (s, C=C) cm<sup>-1</sup>.

### 5.2.26 Reaktion von Di-*tert*-butyliminoboran mit Bis[*N,N'*-diisopropylbenzamidinato(-)]silylen(35)



Bis[*N,N'*-diisopropylbenzamidinato(-)]silicium(II) (100 mg, 0.230 mmol) wurde in Hexan gelöst (200 mL), Di-*tert*-butyliminoboran (32.0 mg, 0.230 mmol) dazugegeben und die entstandene gelbe Lösung für 5 Minuten an Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand aus *n*-Hexan (2 mL) umkristallisiert. **35** konnte als gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, kristalliner Feststoff erhalten werden (58 mg, 0.101 mmol, 44%). Durch Abdampfen einer Hexanlösung bei -30 °C wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 296 K): δ = 0.83 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.03 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.01 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.57 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.27 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (s, 9H, BC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.65 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.67 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.90 (s, 9H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.60 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.53 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.00 (sept, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.09 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.97–7.29 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 23.9$  (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.2 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.2 (s,  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.5 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.3 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 50.0 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 51.52 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.2 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.5 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 130.1 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135.5 (s, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 171.3 (s, NCN) ppm.

$^{15}\text{N}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = 285.1$  (*Nt*Bu), 220.3 (*Ni*Pr), 205.3 (*Ni*Pr) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 296 K):  $\delta = -1.3$  (s) ppm.

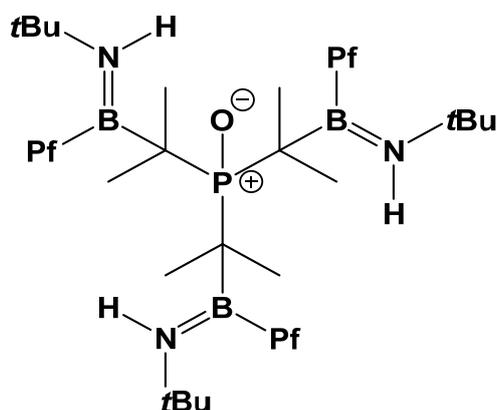
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 99.4 MHz, 296 K):  $\delta = -22.3$  (s) ppm.

LIFDI-MS berechnet für  $[\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{BN}_5\text{Si}+\text{H}]$ : 574.4471 m/z; gefunden: 574.4459 m/z.

IR (Feststoff):  $\nu = 3062$  (m, C-H), 2939 (m, C-H), 2872 (m, C-H), 2844 (m, C-H), 1600 (w, C=C), 1518 (vs, C=C), 1490 (vs, C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV/VIS : 160.0 nm.

### 5.2.27 Reaktion von Triisopropylphenylphosphan und dem Pentafluorphenyl(*tert*-butyl)iminoboran (37)



Zu einer Lösung aus Pentafluorphenyl-(*tert*-butyl)iminoboran in Heptan ( $c = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ , 1.5 mmol, 3.0 mL) und Toluol wurde  $\text{PiPr}_3$  (1.5 mmol, 0.24 mg) bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine halbe Stunde gerührt und  $\text{H}_2\text{O}$  (1.5 mmol, 0.027 mg) dazugegeben. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile *in vacuo*

konnte **37** als farbloser Feststoff isoliert werden. Durch Abdampfen der Lösungsmittel wurden für Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten.

## 6 ANHANG

## 6.1 KRISTALLDATEN UND PARAMETER DER MOLEKÜLBESTIMMUNG

Verbindung	2	3	4
CCDC-Nummer	1851995	1851997	1851996
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> BCIN	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> BN
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	293.30	88.76	219.17
Temperatur [K]	296(2)	103(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.6919(7)	5.9812(10)	16.5974(15)
b [Å]	10.9883(8)	9.3647(17)	9.3567(8)
c [Å]	18.1266(12)	10.4808(19)	9.1635(8)
α [°]	90	77.696(6)	90
β [°]	90	89.660(5)	97.769(3)
γ [°]	90	71.889(6)	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1930.4(2)	544.00(17)	1410.0(2)
<i>Z</i>	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.009	1.084	1.032
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.059	0.298	0.058
F(000)	656	196	488
Beugungsbereich	2.167 to 26.370°	1.993 to 26.179°	2.477 to 26.432°
Gesammelte Reflexe	24004	2050	29080
Unabhängige Reflexe	3949	1760	2904
Minimale/maximale Transmission	0.4616/0.7454	0.5423/0.7453	0.6714/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3949 / 208 / 0	1760 / 118 / 0	2904 / 164 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.058	1.071	1.054
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0380, wR <sup>2</sup> = 0.0947	R <sub>1</sub> = 0.0406, wR <sup>2</sup> = 0.0950	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sup>2</sup> = 0.0990
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0419, wR <sup>2</sup> = 0.0971	R <sub>1</sub> = 0.0510, wR <sup>2</sup> = 0.1001	R <sub>1</sub> = 0.0398, wR <sup>2</sup> = 0.1019
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.228 / -0.197	0.361 / -0.336	0.320 / -0.180

Tabelle 3 Kristalldaten und -parameter für Verbindung 2,3 und 4.

Verbindung	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>14</b>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> BClFeNSi	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> BClFe <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> BN <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	375.59	416.30	528.64
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	26.803(3)	10.6075(16)	9.6486(11)
b [Å]	6.3173(6)	10.8203(15)	9.0592(10)
c [Å]	10.9404(10)	15.091(3)	37.787(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	105.775(6)	92.510(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1852.5(3)	1666.9(4)	3299.7(7)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.347	1.659	1.064
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.018	1.897	0.060
F(000)	792	848	1168
Beugungsbereich	1.519 to 26.758°	2.104 to 26.827°	2.113 to 26.372°
Gesammelte Reflexe	7222	3608	126302
Unabhängige Reflexe	3728	3608	6745
Minimale/maximale Transmission	0.5995/0.7454	0.611148/0.745430	0.6329/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	3728 / 205 / 1	3608 / 218 / 0	6745 / 365 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.023	1.186	1.119
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0565, wR <sup>2</sup> = 0.1289	R <sub>1</sub> = 0.0238, wR <sup>2</sup> = 0.0733	R <sub>1</sub> = 0.0603, wR <sup>2</sup> = 0.1342
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0743, wR <sup>2</sup> = 0.1405	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sup>2</sup> = 0.0747	R <sub>1</sub> = 0.0821, wR <sup>2</sup> = 0.1436
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.406 / -0.583	0.723 / -0.437	0.239 / -0.245

Tabelle 4 Kristalldaten und -parameter für Verbindung 8,11 und 14.

Verbindung	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>23</b>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>12</sub> LiO <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> BF <sub>12</sub> NSi	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> B <sub>3</sub> F <sub>18</sub> N <sub>3</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	27.61	557.14	885.11
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	8.8949(12)	16.7412(15)	10.4790(8)
b [Å]	15.290(2)	9.0162(7)	16.6206(12)
c [Å]	17.965(2)	17.1208(13)	22.814(2)
α [°]	91.668(5)	90	90
β [°]	101.251(5)	98.081(6)	99.632(3)
γ [°]	90.093(6)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2395.3(6)	2558.6(4)	3917.4(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.646	1.446	1.501
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.177	0.191	0.147
F(000)	1194	1088	1800
Beugungsbereich	1.332 to 26.372°	2.403 to 26.372°	2.321 to 26.372°
Gesammelte Reflexe	31222	27410	70289
Unabhängige Reflexe	9781	5223	8006
Minimale/maximale Transmission	0.5457/0.7454	0.4264/0.7462	0.6619/0.7461
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	9781 / 712 / 0	5223 / 349 / 0	8006 / 550 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.766	0.500	0.994
Finale R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1598, wR <sup>2</sup> = 0.4431	R <sub>1</sub> = 0.0482, wR <sup>2</sup> = 0.1381	R <sub>1</sub> = 0.0446, wR <sup>2</sup> = 0.1019
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2051, wR <sup>2</sup> = 0.4658	R <sub>1</sub> = 0.0647, wR <sup>2</sup> = 0.1690	R <sub>1</sub> = 0.0740, wR <sup>2</sup> = 0.1170
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	3.663 / -1.188	0.631 / -0.585	0.544 / -0.404

Tabelle 5 Kristalldaten und –parameter für Verbindung **18,20** und **23**.

Verbindung	<b>24</b>	<b>26</b>	<b>29</b>
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> BClNSi	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> BClN <sub>2</sub>
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	351.83	486.37	572.09
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> -1	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	7.9937(3)	8.1388(13)	9.5560(14)
b [Å]	11.2016(5)	8.911(2)	10.5713(16)
c [Å]	23.5101(10)	12.088(3)	18.954(3)
α [°]	90	68.480(10)	78.830(5)
β [°]	90	88.416(9)	75.637(5)
γ [°]	90	67.325(6)	67.248(5)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2105.15(15)	745.9(3)	1700.2(4)
<i>Z</i>	4	1	2
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.110	1.083	1.117
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.238	0.061	0.140
F(000)	768	268	626
Beugungsbereich	1.732 to 26.382°	1.827 to 26.371°	2.232 to 26.371°
Gesammelte Reflexe	11762	21234	57105
Unabhängige Reflexe	4295	3041	6931
Minimale/maximale Transmission	0.6512/0.7454	0.5536/0.7454	0.7033/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	4295 / 217 / 0	3041 / 169 / 0	6931 / 376 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.065	1.054	0.998
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sup>2</sup> = 0.0739	R <sub>1</sub> = 0.0416, wR <sup>2</sup> = 0.1044	R <sub>1</sub> = 0.0398, wR <sup>2</sup> = 0.0931
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0298, wR <sup>2</sup> = 0.0750	R <sub>1</sub> = 0.0543, wR <sup>2</sup> = 0.1104	R <sub>1</sub> = 0.0540, wR <sup>2</sup> = 0.1007
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.236 / -0.210	0.354 / -0.189	0.259 / -0.249

Tabelle 6 Kristalldaten und -parameter für Verbindung **24,26** und **29**.

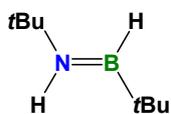
Verbindung	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
CCDC-Nummer			1848853
Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>57</sub> BN <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> F <sub>15</sub> N
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	528.64	528.64	651.03
Temperatur [K]	296(2)	296(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073	MoKα 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	9.9848(11)	9.6486(11)	17.2304(17)
b [Å]	9.9865(12)	9.0592(10)	13.7966(14)
c [Å]	18.220(2)	37.787(5)	22.128(3)
α [°]	79.199(5)	90	90
β [°]	82.123(5)	92.510(4)	90
γ [°]	63.198(5)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1590.0(3)	3299.7(7)	5260.2(10)
<i>Z</i>	2	4	8
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.104	1.064	1.644
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.062	0.060	0.170
F(000)	584	1168	2608
Beugungsbereich	2.280 to 26.369°	2.113 to 26.372°	1.841 to 26.371°
Gesammelte Reflexe	41671	126302	28641
Unabhängige Reflexe	6508	6745	5370
Minimale/maximale Transmission	0.6262/0.7454	0.6329/0.7454	0.5376/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least- squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten/Parameter/ Einschränkungen	6508 / 420 / 96	6745 / 365 / 0	5370 / 403 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.100	1.102	1.023
Finale R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0601, wR <sup>2</sup> = 0.1440	R <sub>1</sub> = 0.0597, wR <sup>2</sup> = 0.1298	R <sub>1</sub> = 0.0522, wR <sup>2</sup> = 0.1205
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0785, wR <sup>2</sup> = 0.1536	R <sub>1</sub> = 0.0814, wR <sup>2</sup> = 0.1390	R <sub>1</sub> = 0.0913, wR <sup>2</sup> = 0.1403
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.343 / -0.370	0.235 / -0.245	0.816 / -0.291

Tabelle 7 Kristalldaten und -parameter für Verbindung **30,31** und **32**.

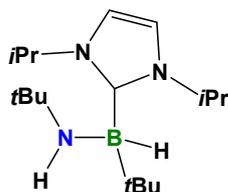
Verbindung	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>37</b>
CCDC-Nummer	1848854	1830914	
Empirische Formel	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> BN <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> BN <sub>5</sub> Si	C <sub>39</sub> H <sub>48</sub> B <sub>3</sub> F <sub>15</sub> N <sub>3</sub> OP
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	294.84	573.73	923.20
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>	<i>P21/n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	10.9215(7)	19.1168(9)	11.4868(12)
b [Å]	18.1709(13)	17.0388(8)	21.221(2)
c [Å]	18.1668(12)	21.9556(8)	17.9493(18)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	99.987(2)	105.534(2)	97.469(3)
$\gamma$ [°]	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3550.6(4)	6890.3(5)	4338.1(8)
Z	8	8	4
Berechnete Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.103	1.106	1.414
Absorptions- koeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.063	0.098	0.163
F(000)	1288	2512	1904
Beugungsbereich	1.597 to 26.791°	2.037 to 26.371°	1.493 to 26.370°
Gesammelte Reflexe	45463	91458	37474
Unabhängige Reflexe	7558	14074	8876
Minimale/maximale Transmission	0.6220/0.7454	0.6860/0.7454	0.6006/0.7454
Verfeinerungs- methode	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$
Daten/Parameter/ Einschränkungen	7558 / 411 / 0	14074 / 797 / 66	8876 / 574 / 0
GOF von F2	1.048	0.906	0.980
Finale R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0552, wR <sup>2</sup> = 0.1341	R <sub>1</sub> = 0.0384, wR <sup>2</sup> = 0.0918	R <sub>1</sub> = 0.0605, wR <sup>2</sup> = 0.1288
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0822, wR <sup>2</sup> = 0.1479	R <sub>1</sub> = 0.0572, wR <sup>2</sup> = 0.1018	R <sub>1</sub> = 0.1529, wR <sup>2</sup> = 0.1624
Max./Min. Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.342 / -0.250	0.338 / -0.338	0.983 / -0.504

Tabelle 8 Kristalldaten und -parameter für Verbindung **34,35** und **37f**.

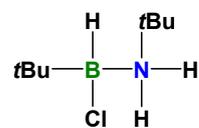
## 6.2 FORMELVERZEICHNIS



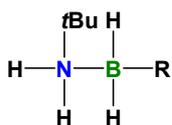
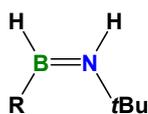
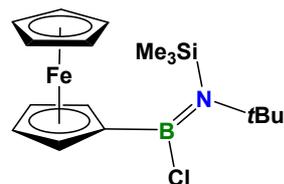
1



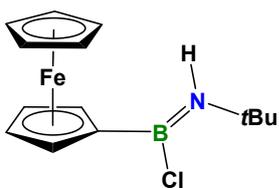
2



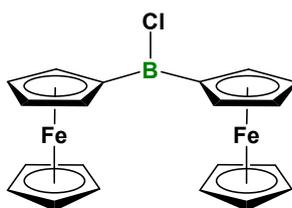
3

R = Dur (4)  
Tip (5)R = Dur (6)  
Tip (7)

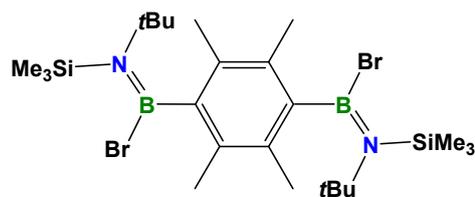
8



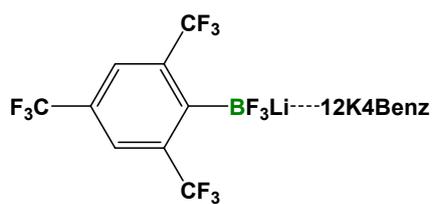
10



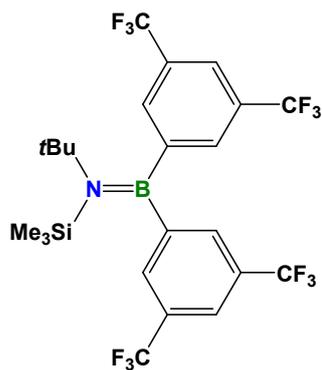
11



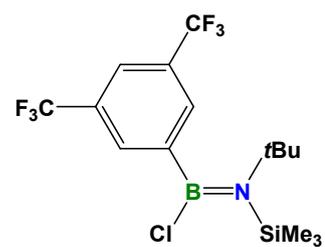
14



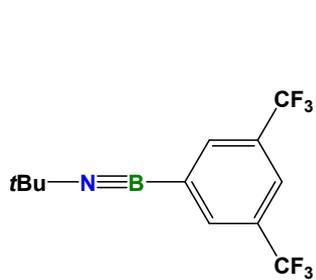
18



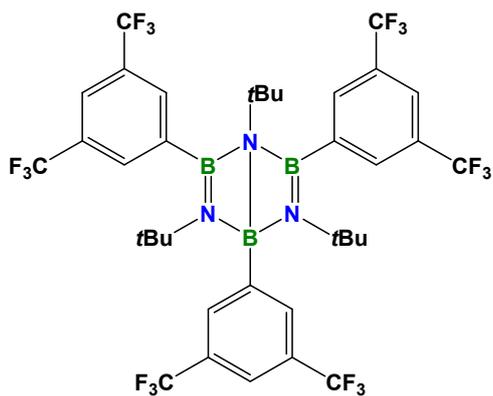
20



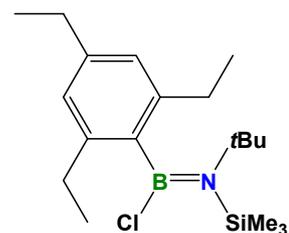
21



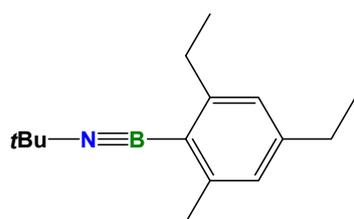
22



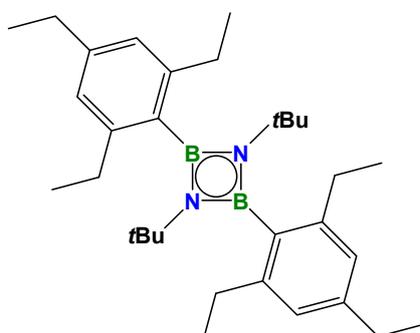
23



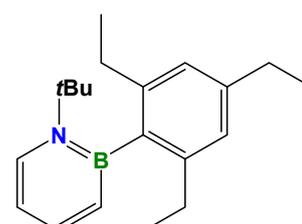
24



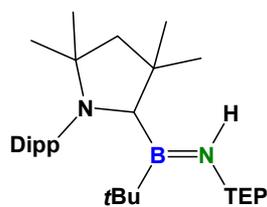
25



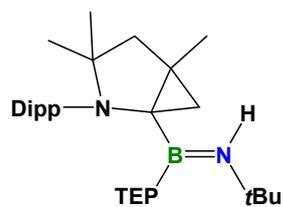
26



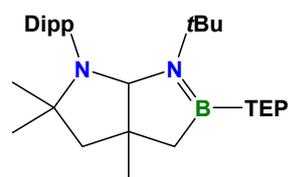
27



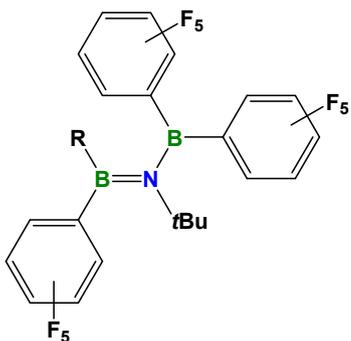
28



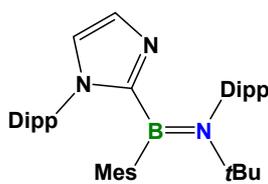
30



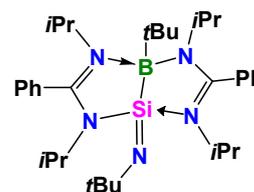
31



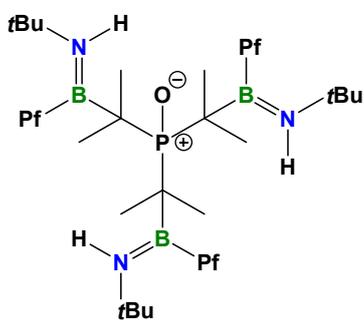
32: R = tBu  
33: R = Mes



34



35



36



---

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6329–6330.
- [2] K. M. Davies, M. J. S. Dewar, P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6294–6297.
- [3] M. J. S. Dewar, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2408–2410.
- [4] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782–3782.
- [5] W. E. Piers, M. J. D. Bosdet, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.
- [6] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1543–1559.
- [7] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244.
- [8] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [9] H.-B. Zhou, K. W. Nettles, J. B. Bruning, Y. Kim, A. Joachimiak, S. Sharma, K. E. Carlson, F. Stossi, B. S. Katzenellenbogen, G. L. Greene, J. A. Katzenellenbogen, *Chem. Biol.* **2007**, *14*, 659–669.
- [10] H. Ito, K. Yumura, K. Saigo, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3386–3389.
- [11] W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13006–13009.
- [12] D. H. Knack, J. L. Marshall, G. P. Harlow, A. Dudzik, M. Szaleniec, S.-Y. Liu, J. Heider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2599–2601.
- [13] G. Belanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4353–4368.
- [14] S. Xu, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152–20155.
- [15] A. W. Baggett, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15259–15264.
- [16] B. Su, R. Kinjo, *Synthesis* **2017**, *49*, 2985–3034.
- [17] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 6074–6092.
- [18] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [19] M. Lepeltier, O. Lukoyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007–7009.

- [20] M. Baranac-Stojanovic, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16558–16565.
- [21] J.-S. Lu, S.-B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544–4548.
- [22] L. Liu, A. J. V. Marwitz, B. W. Matthews, S.-Y. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6817–6819.
- [23] J. S. A. Ishibashi, A. Dargelos, C. Darrigan, A. Chrostowska, S.-Y. Liu, *Organometallics* **2017**, *36*, 2494–2497.
- [24] J. S. A. Ishibashi, J. L. Marshall, A. Maziere, G. J. Lovinger, B. Li, L. N. Zakharov, A. Dargelos, A. Graciaa, A. Chrostowska, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15414–15421.
- [25] G. Chen, L. N. Zakharov, M. E. Bowden, A. J. Karkamkar, S. M. Whittemore, E. B. Garner, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, T. Autrey, S.-Y. Liu, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 134–137.
- [26] A. N. Brown, L. N. Zakharov, T. Mikulas, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Org Lett* **2014**, *16*, 3340–3343.
- [27] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 73–91.
- [28] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, *Nat Commun* **2013**, *4*, 1–7.
- [29] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**.
- [30] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.* **1998**, *9*, 59–63.
- [31] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [32] O. Maass, C. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1098–1111.
- [33] R. H. Pritchard, C. W. Kern, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1631–1635.
- [34] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, K. Nagata, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 10666–10669.
- [35] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1766–1770.
- [36] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 573–575.
- [37] P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 659–684.
- [38] N. C. Baird, R. K. Datta, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 17–19.
- [39] P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 345–350.

- 
- [40] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123–170.
- [41] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 10666–10669.
- [42] E. Wiberg, A. Bolz, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1940**, *73*, 209–232.
- [43] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dt. Chem. Ges. B* **1926**, *59B*, 2210–2215.
- [44] H. J. Emeléus A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 8.Aufl., Elsevier, **1963**.
- [45] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Wuertenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [46] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1069–1075.
- [47] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, v. Plotho Christoph, in *Zeitschrift für Naturforschung B*, **39**, **1984**, 1696–1701.
- [48] v. Bonn Karl-Heinz, v. Bennigsen-Mackiewicz, Theo, J. Kiesgen, v. Plotho Christoph, P. Paetzold, *Z. Naturforsch. B*, **43**, **1988**, 61–68.
- [49] M. Haase, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 335–336.
- [50] H. U. Meier, P. Paetzold, E. Schroeder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- [51] P. Paetzold, C. Von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [52] P. Paetzold, C. Von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- [53] H. Nöth, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1664–1684.
- [54] J. Muenster, P. Paetzold, E. Schroeder, H. Schwan, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2641–2651.
- [55] E. v. Steuber, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, *Organometallics* **2000**, *19*, 5083–5091.
- [56] M. Geschwentner, G. Elter, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1474–1478.
- [57] W. Luthin, G. Elter, A. Heine, D. Stalke, G. M. Sheldrick, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 147–152.
- [58] M. Armbrrecht, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 1–7.
- [59] H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38B*, 1460–1465.
-

- [60] P. Paetzold, E. Eleftheriadis, R. Minkwitz, V. Woelfel, R. Gleiter, P. Bischof, G. Friedrich, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 61–66.
- [61] P. I. Paetzold, H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 79–86.
- [62] P. Paetzold, T. Von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 298–305.
- [63] H. Nöth, G. Geisberger, G. Linti, D. Loderer, W. Rattay, E. Salzbrenner, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 351–355.
- [64] G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 299–313.
- [65] M. Nutz, B. Borthakur, R. D. Dewhurst, A. Deissenberger, T. Dellermann, M. Schäfer, I. Krummenacher, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7975–7979.
- [66] H. Bettinger, K. Edel, C. Maichle-Mossmer, X. Xinyu, J. Ishibashi, A. Lamm, Z. Giustra, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *130*, 5394–5398.
- [67] E. Rivard, W. A. Merrill, J. C. Fettinger, R. Wolf, G. H. Spikes, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2971–2978.
- [68] K. H. Van Bonn, T. Von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. Von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 61–68.
- [69] P. Paetzold, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93–94*, 39–50.
- [70] J. Kiesgen, J. Muenster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563.
- [71] O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13321–13325.
- [72] T. Lorenz, M. Crumbach, T. Eckert, A. Lik, H. Helten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2780–2784.
- [73] K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2994–2999.
- [74] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2554–2556.
- [75] H. Nöth, R. Staudigl, H. U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [76] H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Geetharani, M. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1662–1665.
- [77] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. W. Kuntze-Fechner, M. Schäfer, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5953–5956.

- 
- [78] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163.
- [79] P. Paetzold, C. Von Plotho, H. Schwan, H. U. Meier, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, *39B*, 610–614.
- [80] P. Paetzold, E. Schroeder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216.
- [81] A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3759–3770.
- [82] B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 631–634.
- [83] U. Braun, B. Böck, H. Nöth, I. Schwab, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3612–3628.
- [84] D. Maennig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979–980.
- [85] R. J. Binnewirtz, H. Klingenberger, R. Welte, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1271–1284.
- [86] F. Dirschl, H. Nöth, W. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1533–1535.
- [87] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1913–1915.
- [88] K. H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1045–1057.
- [89] E. Eversheim, U. Englert, R. Boese, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 211–213.
- [90] D. Maennig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3748–3758.
- [91] P. Paetzold, C. Von Plotho, E. Niecke, R. Rueger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1678–1681.
- [92] P. Paetzold, R. Truppat, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1531–1539.
- [93] B. Kroeckert, K.-H. van Bonn, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 866–868.
- [94] K. M. Bissett, T. M. Gilbert, *Organometallics* **2004**, *23*, 5048–5053.
- [95] T. M. Gilbert, *Organometallics* **2003**, *22*, 2298–2304.
- [96] E. Bulak, G. E. Herberich, I. Manners, H. Mayer, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 964–965.
- [97] E. Bulak, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1277–1278.
- [98] P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2552–2553.
- [99] P. Paetzold, K. Delpy, R. Boese, in *Z. Naturforsch. B, Vol. 43*, **1988**, 839–845.
-

- [100] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485–487.
- [101] I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183–185.
- [102] H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 863–865.
- [103] H. Braunschweig, I. Manners, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1453–1454.
- [104] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 162–165.
- [105] F. Dahcheh, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 199–204.
- [106] P. Paetzold, D. Hahnfeld, U. Englert, W. Wojnowski, B. Dreczewski, Z. Pawelec, L. Walz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1073–1078.
- [107] M. Kranz, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5492–5500.
- [108] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034–10037.
- [109] H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3500–3504.
- [110] M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuss, C. Hoerl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8212–8220.
- [111] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahfuss, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603–8609.
- [112] T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [113] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [114] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426–1429.
- [115] H. Li, Q. Yang, X. Chen, S. G. Shore, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 60–66.
- [116] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [117] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [118] X. Yang, M. B. Hall, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2831–2838.
- [119] H. C. Johnson, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *721-722*, 17–22.

- 
- [120] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848–8872.
- [121] C. Reller, F. O. R. L. Mertens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11731–11735.
- [122] Z. Tang, X. Chen, H. Chen, L. Wu, X. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5832–5835.
- [123] Z. Tang, X. Chen, H. Chen, L. Wu, X. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5832–5835.
- [124] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963.
- [125] W. R. H. Wright, E. R. Berkeley, L. R. Alden, R. T. Baker, L. G. Sneddon, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3177–3179.
- [126] M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, S. T. Autrey, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4411–4421.
- [127] D. A. Dixon, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5129–5135.
- [128] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062.
- [129] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2053–2055.
- [130] T. Ramnial, H. Jong, I. D. McKenzie, M. Jennings, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2003**, 1722–1723.
- [131] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, H. Maulitz Andreas, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [132] A. J. Arduengo Iii, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 251–265.
- [133] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [134] M. E. Bowden, G. J. Gainsford, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 149–153.
- [135] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167–171.
- [136] M. Schäfer, *Doktorarbeit*, Universität Würzburg, **2016**.
- [137] B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2525–2529.
- [138] B. Avramovitch, P. Weyerstahl, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6687–6697.
- [139] M. B. Smith, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 7 Aufl., Wiley, New Jersey, **2013**.
-

- [140] G. J. Bullen, N. H. Clark, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 992–996.
- [141] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, R. Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1188–1194.
- [142] S. M. Cornet, K. B. Dillon, C. D. Entwistle, M. A. Fox, A. E. Goeta, H. P. Goodwin, T. B. Marder, A. L. Thompson, *Dalton Trans.* **2003**, 4395–4405.
- [143] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Hähnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5922–5927.
- [144] A. Pevec, F. Perdih, J. Kosmrlj, B. Modec, H. W. Roesky, A. Demsar, *Dalton Trans.* **2003**, 420–425.
- [145] K. Schickedanz, T. Trageser, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 15808–15810.
- [146] H. A. Steuer, A. Meller, G. Elter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 1-6.
- [147] P. Paetzold, J. Kiesgen, K. Krahe, H. U. Meier, R. Boese, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 853–860.
- [148] P. Paetzold, v. Plotho Christoph, G. Schmid, R. Boese, in *Z. Naturforsch. B, Vol. 39*, **1984**, p. 1069.
- [149] S. Geller, R. E. Hughes, J. L. Hoard, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 380.
- [150] P. M. Kuznesof, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2308–2311.
- [151] G. Schmid, R. Boese, D. Blaeser, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, *37B*, 1230–1233.
- [152] H. Irmgartinger, N. Riegler, K. D. Malsch, K. A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 214–215.
- [153] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [154] W. Kirmse, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8798–8801.
- [155] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.
- [156] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 5304–5313.
- [157] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 179–190.
- [158] G. B. Butler, G. L. Statton, W. S. Brey, Jr., *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4194–4198.
- [159] G. B. Butler, G. L. Statton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 518.

- 
- [160] C. L. McCormick, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2803–2808.
- [161] R. M. Adams, F. D. Poholsky, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 640–641.
- [162] K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12411–12415.
- [163] J. Markov, R. Fischer, H. Wagner, N. Noormofidi, J. Baumgartner, C. Marschner, *Dalton Trans.* **2004**, 2166–2169.
- [164] M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 134–137.
- [165] D. Stalke, U. Pieper, S. Vollbrecht, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1513–1516.
- [166] R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C17–C21.
- [167] P. P. Samuel, R. Azhakar, R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, J. Matussek, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11049–11054.
- [168] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Proepper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [169] L.-B. Kong, C.-M. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 5738–5740.
- [170] T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1637–1645.
- [171] R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, K. Proepper, B. Dittrich, *Organometallics* **2013**, *32*, 358–361.
- [172] H. Cui, B. Ma, C. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 7339–7342.
- [173] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, *17*, 947–953.
- [174] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Mueller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 786–795.
- [175] Y. Lin, Q. Song, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3056–3059.
- [176] J. Sun, F. Wang, H. Hu, X. Wang, H. Wu, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3992–3998.
- [177] N. Okamoto, M. Ishikura, R. Yanada, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2571–2573.
- [178] C. Kloefkorn, M. Schmidt, T. Spaniol, T. Wagner, O. Costisor, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1037–1043.
-

- [179] F. Ruthe, G. Jones Peter, W. du Mont Wolf, P. Deplano, L. Mercuri Maria, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 1105–1111.
- [180] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, 42, 573–578.
- [181] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* **2008**, 64, 112–122.
- [182] K. J. Wallace, R. Hanes, E. Anslyn, J. Morey, K. V. Kilway, J. Siegel, *Synthesis* **2005**, 2080–2083.
- [183] B. Wrackmeyer, U. Doerfler, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, 48, 121–123.
- [184] S. Bruña, A. F. Garrido-Castro, J. Perles, M. M. Montero-Campillo, O. Mó, A. E. Kaifer, I. Cuadrado, *Organometallics* **2016**, 35, 3507–3519.
- [185] Dr. Justin Wolf, persönliche Mitteilung.
- [186] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, C63–C70.
- [187] H. J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 127–135.

## Danksagung

Bedanken möchte ich zuallererst bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Braunschweig für die Möglichkeit unter hervorragenden Bedingungen die Doktorarbeit anfertigen zu können. Danke für wissenschaftliche Freiheit, ein stets offenes Ohr, das große Vertrauen und deinen herzlichen Umgang mit allen Mitarbeitern. Vielen Dank! Ein herzliches Dankeschön für die gemeinsame Laborarbeit, die Schlagerfreitage mit denen wir den Rest des Arbeitskreises zur Weißglut gebracht haben und die zahlreichen sinnlosen Gespräche gehen an Marius, Felix W., Mörl und Brüggi (welche Farbe haben deine Addukte noch mal?). Danke für die schöne Zeit mit euch! Danke auch an Marius für das Einführen in die Iminoboranchemie. Vielen Dank auch an die Schreibraum-WG Juli, Julian, Schlonzi und Andrea und das gemeinsame Schwitzen in den Sommermonaten. Ein großes Dankeschön geht ebenfalls an meine Praktikanten Dominic Prieschl, Merlin Hess, Tobias Bischof und Sebastian Halupczok die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ferner geht ein Dankeschön an Dr. Krzysztof Radacki für die Messung von Einkristall- Röntgenstrukturanalysen und deinen unermüdlichen Einsatz an den Maschinen sowie an einige seiner X-Ray-Minions Dr. Marius Schäfer, Dr. Thomas Kupfer, Dr. Theresa Dellermann und alle die mir im X-Ray-Dschungel geholfen haben! Für diverse andere Messungen (NMR, CHN, HRMS) möchte ich mich bei Liselotte Michels, Sabine Timmroth, Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Christoph Maler bedanken. Für die Anfertigung quantenchemischer Rechnungen geht ein Dankeschön an Dr. Mehmet Ali Celik, Dr. William Ewing und Oscar Jimenez Halla. Vielen Dank auch für das Beitragen eines (fast) reibungslosen Ablaufes unseres Arbeitsalltags an die jetzigen oder ehemaligen Laboranten: Kaison (Vielen Dank für die Hilfe bei synthetischen Fragen, bei denen teilweise sogar halbwegs sinnvolle Antworten herauskamen und an die zahlreichen Youtube-Videos-Empfehlungen ;)), Marcel, Felix W. (Herzlichen Dank für deine synthetische Unterstützung und für die schöne gemeinsame Laborzeit!) und Sascha Stellwag-Konertz.

Für das gewissenhafte Korrekturlesen möchte ich mich bei Marco, Felix, Juli, Carsten und James bedanken! Ebenfalls ein großes Dankeschön an die Mitarbeiter des Instituts für die Reparaturarbeiten, das Anfertigen von Glasgeräten, die Versorgung mit diversen Gasbomben, die Hilfe bei Verwaltungsfragen usw.: Alfred Schertzer, Berhold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhard, Alois Ruf, Birgit Zepke, Sabine Timmeroth und Cornelia Walter. Für das

Anfertigen von Manuskripten möchte ich mich bei Dr. William Ewing, Rian Dewhurst, Thomas Kupfer und Guillaume Bélanger-Chabot bedanken!

Ferner möchte ich mich noch für die schönen Jahre in diesem Institut bei allen bedanken! Vielen Dank für die Partys im Kaffeeraum, die sommerlichen Runterlaufactions, die Biertümpel- und Loma-Abende (alle hier namentlich zu erwähnen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen). Vielen Dank für die schöne Atmosphäre und die lustige Zeit mit euch allen!

Vielen Dank auch an #DWF für den sportlichen Ausgleich oder auch andere Aktionen und mit dem ein oder anderen isotonischen After-Sport-Getränk in der Probierstube!

Ein ganz besonderes Dankeschön geht auch an meine Freunde außerhalb der Chemie, ich bin sehr froh, dass ich euch habe: Svenni, Lindi, Nini, Alu, Evi, Tini, Marie, Kristina, Lisi und an den ganzen Rest der Familie Blaue! Danke!!!!

Mein besonderer Dank gilt natürlich auch meiner Familie und Marco, eure Unterstützung und dass ihr so stolz auf mich seid!