

The background of the page features a large, faint watermark of the seal of Julius-Maximilians-Universität Würzburg. The seal is circular and contains a central figure holding a staff, surrounded by Latin text and decorative elements.

Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

**DIBORTETRAHALOGENIDE
FÜR DIE
DARSTELLUNG NEUER BORHALTIGER VERBINDUNGEN IN
NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Andrea Deißenberg

Würzburg 2019

**DIBORTETRAHALOGENIDE
FÜR DIE DARSTELLUNG
NEUER BORHALTIGER VERBINDUNGEN IN
NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN**

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

vorgelegt von

Andrea Deißberger

aus

Stetten

Würzburg 2019

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

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Engels

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels

3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

meiner Familie

„Den Wissenschaftlern geht es wie den Chaoten.
Es ist alles da, man muss es nur suchen“

(Franz Kern)

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2015 bis Dezember 2018 unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II des Instituts für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Simple Solution-Phase Syntheses of Tetrahalodiboranes(4) and their Labile Dimethylsulfide Adducts

Merle Arrowsmith, Julian Böhnke, Holger Braunschweig, Andrea Deisenberger, Rian D. Dewhurst, William C. Ewing, Christian Hörl, Jan Mies, Jonas H. Müssig

Chem. Commun. **2017**, 53, 8265–8267.

Reactivity of Tetrahalo- and Difluorodiboranes(4) toward Lewis Basic Platinum(0): Bis(boryl), Borylborato, and Doubly Boryl-Bridged Platinum Complexes

Jonas H. Müssig, Dominic Prieschl, Andrea Deisenberger, Rian D. Dewhurst, Maximilian Dietz, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Alexandra Trumpp, Sunewang R. Wang, Carina Brunecker, Alena Haefner, Annalena Gärtner, Torsten Thiess, Julian Böhnke, Krzysztof Radacki, Rüdiger Bertermann, Todd B. Marder, Holger Braunschweig

J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 13056–13063.

A New Class of Neutral Boron-Based Diradicals Spanned by a Two-Carbon Bridge

Andrea Deisenberger, Eileen Welz, Regina Drescher, Ivo Krummenacher, Rian D. Dewhurst, Bernd Engels, Holger Braunschweig

Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, 58, 1842–1846.

Stable Lewis Base Adducts of Tetrahalodiboranes: Synthetic Methods and Structural Diversity

Lukas Englert, Andreas Stoy, Merle Arrowsmith, Jonas H. Müssig, Melanie Thaler, Andrea Deisenberger, Alena Häfner, Julian Böhnke, Florian Hupp, Jens Seufert, Jan Mies, Alexander Damme, Theresa Dellermann, Kai Hammond, Thomas Kupfer, Krzysztof Radacki, Torsten Thiess, Holger Braunschweig

doi: 10.1002/chem.201901437

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, bedanken. Danke, Holger, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, deine stets offene Tür und die Möglichkeit meine Ergebnisse auf Tagungen und Konferenzen vorstellen zu dürfen.

Ein besonderer Dank geht an DR. IVO KRUMMENACHER für das Messen und Erklären diverser EPR-Spektren, das gemeinsame Bestreiten zahlreicher GRK-Veranstaltungen und nicht zuletzt das Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke auch für die Diskussionen über die Radikalchemie und das Erstellen der Publikation. Hierfür möchte ich mich auch bei DR. RIAN DEWHURST und DR. MERLE ARROWSMITH bedanken. Danke Merle für die gemeinsame Zeit im Labor im vierten Stock und dafür, dass du mir den Start im Arbeitskreis erleichtert hast.

Riesen Dank auch an meinen Laborkollegen DR. STEPHAN ULLRICH für sein stetiges Antreiben in chemischen Dingen („Jetzt reduzierts halt mal! KC_8 nei und fertig!“) und seine super lockere Art. Die Graphit-Aktion wird mir wohl ewig in Erinnerung bleiben, genauso wie unsere zahlreichen Diskussionen über so gut wie jede erdenkliche Sportart und die feierabendlichen Schafkopfrunden. Danke auch an mein „wandelndes Wörterbuch“ DR. TOM STENNETT, den ich nicht nur einmal mit Übersetzungsfragen genervt habe und der sich nach erheblicher Überzeugungsarbeit doch ab und an mal dazu überreden ließ das Labor aufzuräumen ;-)) Danke für all die Hilfe im Labor, wenn ich mal partout nicht weiterkam und für die vielen Unterhaltungen abseits der Chemie.

Meinen ehemaligen Praktikanten ALENA HÄFNER, REGINA DRESCHER, ANDREAS EISENHUT und ANGELA MÜNCH möchte ich ebenfalls ein riesengroßes Dankeschön für den Beitrag zu dieser Arbeit aussprechen. Regi, ich bin froh, dass du nach unserem Praktikum in der AC geblieben bist. Deine großartige Laune ist einfach ansteckend und ich danke dir für deine Hilfsbereitschaft, auch noch weit über dein Praktikum hinaus! Meiner allerbestesten Bachelorandin Alena möchte ich auch noch einmal besonders für die Weiterführung meines Themas danken. Danke auch, dass du meine Überbleibsel im Abzug noch so lange geduldet hast und dass du einfach für jeden Quatsch zu haben bist, seien es sehr spezielle Adventskalender oder der TGIF. Du warst mir in der finalen Schreibphase eine unbezahlbare Unterstützung, gerade bei der Erstellung von gefühlt 38 Versionen unseres GRK-Posters.

In diesem Zuge möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des GRK 2112 für die tolle Zusammenarbeit und die hilfreichen Tipps bedanken. Hier möchte ich besonders DR. EILEEN WELZ aus dem Arbeitskreis von PROF. DR. BERND ENGELS hervorheben. Danke für die unendliche Zeit, die du mit Rechnungen zu meinen Systemen verbracht hast und danke, dass du mir das dann auch alles noch so verständlich erklärt hast.

DR. JULIAN BÖHNKE, MERLIN HEß und DR. WILLIAM EWING möchte ich ebenfalls für durchgeführte Rechnungen danken. Bill, danke für deine Vorarbeiten zum Dibortetrachlorid. Auch wenn wir noch immer nicht „rich and famous“ sind, war deine unglaubliche Begeisterungsfähigkeit an dieser Chemie einfach ansteckend! Danke an DR. KRZYSZTOF RADACKI, DR. JULIA SCHUSTER, DR. THERESA DELLERMANN, DR. JULIAN BÖHNKE und DR. JONAS MÜSSIG für eure Hilfe rund um das Thema X-Ray. Vielen Dank an das komplette Office-Team, dass ihr das Schreiben immer ein wenig angenehmer gemacht habt. Liebe Juli, danke für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit und deine Hilfe bei meinen unzähligen Fragen.

Vielen Dank auch an den kompletten AK B und AK Bi für die schöne Zeit und für die stetige Hilfe sowie das Überlassen von diversen Chemikalien. Hier ein besonderer Dank an KAI HAMMOND und MARCEL MÜLLER für den Nachschub mit CAAC-Salz.

Danke auch DR. RÜDIGER BERTERMANN, MARIE-LUISE SCHÄFER und LAURA WOLZ für die Durchführung von NMR-Experimenten, LISELOTTE MICHELS und SABINE TIMMROTH für die Messung von Elementaranalysen und CHRISTOPH MAHLER für die HRMS-Messungen. Außerdem ein herzliches Dankeschön an alle Mitarbeiter der Werkstätten und Serviceabteilungen für ihre unproblematische Hilfe. Ein riesiger Dank geht weiterhin an BIRGIT ZEPKE und CORNELIA WALTER die einem bei allen bürokratischen Problemen zur Seite standen und immer ein offenes Ohr hatten.

Dem AK Marder danke ich, dass ich euch als „Ehrenmitglied“ erhalten bleiben durfte und für die schönen Mittagspausen mit den Unterhaltungen zu den wirklich wichtigen Dingen im Leben. DR. STEFANIE GRIESBECK und DR. CHRISTINA KAUFMANN: Danke für eure Freundschaft all die Jahre seit dem ersten Semester!

Ein riesiger Dank geht auch an meine Freunde von daheim, mein Männerballett und insbesondere VANESSA DEIßENBERGER: Ohne euch wäre es einfach nicht gegangen! Ihr habt immer wieder für die notwendige Ablenkung gesorgt, auch wenn ihr meine nächtlichen Schreibaktionen gerne als Taxiservice ausgenutzt habt. Jetzt seid ihr wieder dran mit fahren!

Meiner Familie möchte ich für die Unterstützung und das Ertragen all meiner Launen gerade in der Schreibphase danken.

Zuletzt möchte ich mich noch bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben. Vielen Dank für die großartige Zeit!

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström = 10^{-10} m
a. u.	arbitrary units
Äq.	Äquivalente
arom.	aromatisch
Ar	Aryl
bdcpe	Bis(dichlorphosphino)ethan
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
br	breit (NMR)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CAAC	cyclisches Alkyl(amino)carben
^B CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-2-methoxy-3,3-bis(trimethylsilyl)-3,4-dihydro-1,3-azaborol-2-yliden
^{Cy} CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-cyclohexyl-5,5-dimethylpyrrolidin-2-yliden
^{Me} CAAC	1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Center
CIF	Crystallographic Information File
<i>cis</i>	auf der gleichen Seite liegend
cm	Zentimeter
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
Dipp	Diisopropylphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dpp-bian	1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthen
Dur	Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl)
E	Hauptgruppenelement
EPR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl

<i>et al.</i>	et alii (lat. und andere)
g	Gramm
°	Grad
GIAO	Gauge Independent Atomic Orbital
GOF	Goodness of Fit
h	Stunde(n)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IDipp	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
I ⁱ Pr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
IMe	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMe ^{Me}	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
k. A.	keine Angabe
kcal	Kilokalorien
L	Neutralligand
LB	Lewis-Base
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionization
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol

NBO	Natural Bond Order
NGA	Nonseparable Gradient Approximation
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NS	Number of Scans
o.	oder
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ⁱ Pr	<i>Isopropyl</i>
R	beliebiger organischer Substituent (sofern nicht anders angegeben)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept.	Septett (NMR)
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
SF	Spin-Flip
t	Triplett (NMR)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEP	<i>Tolman</i> elektronischer Parameter
THF	Tetrahydrofuran
<i>trans</i>	auf der entgegengesetzten Seite liegend
ÜS.	Überschuss
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
vs.	<i>versus</i>
VT	Variable Temperature
z. B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung.....	1
1	Borylradikale.....	5
1.1	Ionische Borylradikale.....	5
1.2	Neutrale Borylradikale.....	9
1.2.1	Amin- und Phosphan-stabilisierte Borylradikale.....	9
1.2.2	<i>N</i> -Heteroaryl-stabilisierte Borylradikale.....	11
1.2.3	Borylradikale mit Bor und Lewis-Base in einem konjugierten Rückgrat	12
1.2.4	Carben-stabilisierte Borylradikale.....	15
2	Dibortetrahalogenide.....	23
2.1	Synthese – Stand der Forschung.....	23
2.2	Reaktivität gegenüber Lewis-Basen.....	25
2.3	Reaktivität gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen.....	29
II	Ergebnisse und Diskussion.....	33
1	Darstellung von Dibortetrahalogeniden.....	33
1.1	Darstellung von Dibortetrafluorid.....	34
1.2	Darstellung von Dibortetrachlorid.....	35
2	Reaktivität der Dibortetrahalogenide gegenüber Lewis-Basen.....	39
2.1	Reaktivität von Dibortetrafluorid gegenüber Lewis-Basen.....	40
2.2	Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Lewis-Basen.....	42
2.2.1	Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Phosphanen.....	42
2.2.2	Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber <i>tert</i> -Butylisocyanid.....	46
2.2.3	Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Singulett-Carbenen.....	51
2.2.4	Versuche zur Darstellung von unsymmetrisch stabilisierten Diboranen	55
3	Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen.....	59
4	Darstellung von Diboreten.....	63
4.1	Darstellung von Diboreten mit B–B-Einfachbindung.....	65
4.2	Versuche zur Darstellung von Diboreten mit B=B-Doppelbindung.....	68
5	Reaktivität der Diborylalkene gegenüber Lewis-Basen.....	71
5.1	Einsatz von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen.....	71
5.2	Einsatz von Phosphanen.....	76
5.3	Einsatz von cyclischen Alkyl(amino)carbenen.....	77
6	Verhalten der Lewis-Basen-stabilisierten Diborylalkene gegenüber Reduktionsmitteln.....	81

6.1	Diboryldiradikale.....	82
6.1.1	Synthese und strukturelle Charakterisierung	82
6.1.2	Spektroskopische und theoretische Untersuchung.....	85
6.1.3	Reaktivität.....	92
6.2	Variation der verbrückenden Einheit.....	94
7	Metallfreie Borylene.....	101
7.1	<i>para</i> -Phenylene-verbrückte metallfreie Diborylene.....	103
7.2	Versuchte Darstellung einer Akzeptor- π -Borylen-Verbindung	108
III	Zusammenfassung	111
IV	Summary.....	117
V	Experimenteller Teil.....	123
1	Allgemeines.....	123
1.1	Arbeitstechniken.....	123
1.2	Analysemethoden.....	123
1.3	Ausgangsverbindungen.....	124
1.4	Übersicht aller nummerierter Verbindungen des experimentellen Teils	127
2	Synthese und Charakterisierung.....	129
2.1	Synthese von Dibortetrahalogeniden	129
2.2	Synthese von Lewis-Basen-Addukten des Dibortetrachlorids	130
2.3	Addition von Dibortetrachlorid an Dreifachbindungen	135
2.4	Versuche zur Darstellung von Diboreten mit B=B-Doppelbindung.....	138
2.5	Reaktivität der Diborylalkene gegenüber Lewis-Basen	140
2.6	Reduktion der Lewis-Basen-stabilisierten Diborylalkene.....	145
2.7	Synthese metallfreier Borylene.....	147
3	Anhang zur Kristallstrukturanalyse.....	153
VI	Literaturverzeichnis.....	161

I Einleitung

Spätestens seit der bedeutsamen Forschung von *Gomberg* zur Synthese von organischen Triarylmethyl-Radikalen zu Beginn des 20. Jahrhunderts waren Chemiker fasziniert von radikalischen Systemen.^[1] Radikale sind *per definitionem* Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Valenzelektron. Dieser Umstand führt im Allgemeinen zu einer hohen Reaktivität und einer dementsprechend kurzlebigen Natur dieser Substanzklasse. Häufig sind Dimerisierung, Wasserstoffabstraktion und Disproportionierung thermodynamisch einfach zugängliche Reaktionspfade.^[2] Dennoch finden sich neben kleinen anorganischen Radikalen, wie O₂ und NO, auch weitaus komplexere Strukturen, welche z. B. auf Tyrosyl- oder Flavin-Radikalen beruhen, als wichtige Intermediate in biologischen Prozessen wieder.^[3-5]

Eine Klassifizierung von Radikalen erfolgt oftmals nach deren Stabilität. Die Begriffe „persistent“ und „stabil“ werden in diesem Zusammenhang häufig genannt, jedoch nur selten streng definiert. Eine mögliche Einteilung lieferten *Ingold et al.* im Jahr 1976,^[6] welche auch von *Power* 2003^[7] sowie *Hicks* 2007^[8] in deren jeweiligen Übersichtsartikeln zu großen Teilen übernommen wurde. Demnach handelt es sich bei stabilen Radikalen um Verbindungen, die in reiner Form isoliert und gehandhabt werden können. Eine Lagerung unter inerten Bedingungen muss für einen längeren Zeitraum, ohne Zersetzung, möglich sein und die Struktur muss durch Röntgendiffraktometrie bestimmbar sein. Persistente Radikale besitzen relativ lange Lebenszeiten und können anhand von herkömmlichen spektroskopischen Methoden charakterisiert sowie durch konventionelle chemische Methoden hergestellt werden.

Während Radikale an Übergangsmetallen relativ einfach durch Besetzung von energetisch leicht erreichbaren, häufig sogar entarteten, nicht- bzw. antibindenden d-Orbitalen mit ungepaarten Elektronen dargestellt werden können, bieten Hauptgruppenelemente diesen Zugang nicht. Als Valenzorbitale stehen in Hauptgruppenverbindungen nur s- und p-Orbitale zur Verfügung, da die d-Orbitale energetisch nicht erreicht werden können.^[7] Entzieht man den Verbindungen ein Elektron, so sind diese anfällig für Dimerisierungsreaktionen oder Reaktionen mit der Lösungsmittelumgebung.

Zur Darstellung von Hauptgruppenelement-Radikalen wurden im Laufe der Jahre verschiedene Strategien zu deren Stabilisierung entwickelt. Die kinetische Stabilisierung

beruht auf dem Einsatz sterisch anspruchsvoller Gruppen, welche eine Oligomerisierung verhindern sollen.^[9] Eine thermodynamische Stabilisierung wird durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das System erreicht. Eine spezielle Art dieser Methode stellt die captodative Stabilisierung dar. Hierbei wird eine Stabilisierung des Radikals durch den synergistischen Effekt einer elektronenziehenden (*captor*) und einer elektronenschiebenden Gruppe (*donor*) erreicht. In **Abbildung 1** ist die Stabilisierung verschiedener Kohlenstoffverbindungen schematisch dargestellt. Im Falle eines Carbokations (**A**) liegt ein Elektronenmangel vor, weshalb eine Stabilisierung durch einen elektronenschiebenden Donor gewährleistet wird. Der gegensätzliche Effekt einer elektronenziehenden Akzeptorgruppe wird im Fall der Carbanionen (**C**) ausgenutzt. Bei Radikalen (**B**) werden beide Gruppen zugleich eingesetzt.

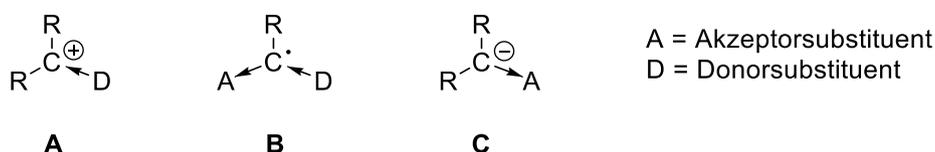


Abbildung 1 Stabilisierung von Carbokationen (**A**), Radikalen (**B**) und Carbanionen (**C**).^[10]

Bereits 1952 wurde von *Dewar* theoretisch beschrieben, dass der gleichzeitige Einsatz von Akzeptoren und Donoren an einem Atom zu einem verstärkten stabilisierenden Effekt führt.^[11] Die Gruppe um *von Ragué Schleyer* beschreibt diese Stabilisierung als stärker, als die Addition der Beiträge von Donor- und Akzeptorstabilisation.^[12] **Abbildung 2a** zeigt die Wechselwirkung eines SOMOs (*engl. singly occupied molecular orbital*) mit dem freien Orbital des Akzeptors (**A**). Bei der captodativen Stabilisierung wird nun zunächst durch die Interaktion des doppelt besetzten Orbitals der Donorgruppe (**D**) mit dem SOMO, das SOMO energetisch angehoben und ein neues, einfach besetztes Orbital Ψ_2 gebildet (**Abbildung 2c**). Dieses kann nun durch die ähnlichere energetische Lage besser mit dem freien Orbital des Akzeptors wechselwirken, woraus sich eine effektive Stabilisierung ergibt, welche in Kombination einen höheren Energiegewinn als die einzelnen Beiträge liefert (**Abbildung 2b**).

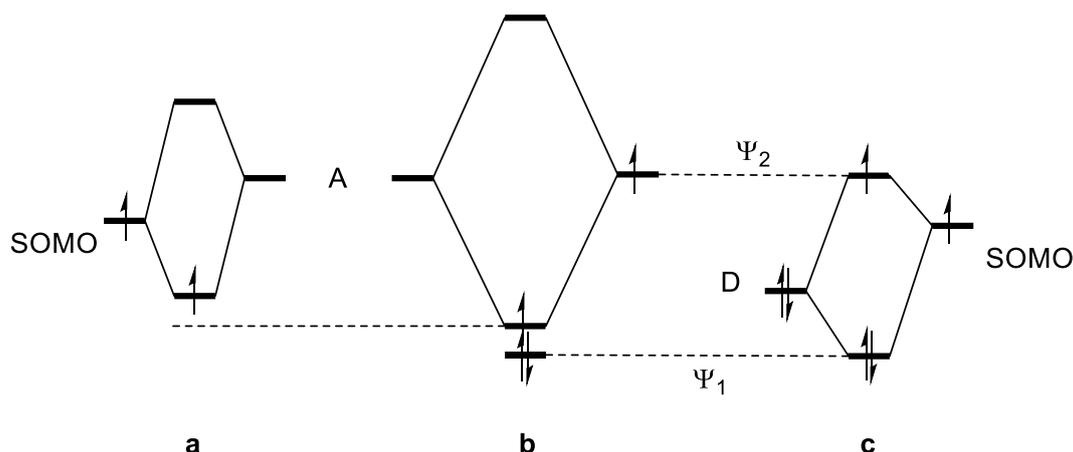


Abbildung 2 Wechselwirkung eines einfach besetzten Orbitals (SOMO) mit dem unbesetzten Akzeptororbital (a) bzw. einem doppelt besetzten Donororbital (c) und die daraus resultierende captodative Stabilisierung (b).^[12]

Die Gruppe um *Katritzky* führte im Jahr 1974 das Konzept der *mero*-Stabilisation als neues Prinzip, sowohl zur Erklärung der Stabilität bereits bekannter Radikale, als auch zur Vorhersage neuer vielversprechender Substitutionsmuster, ein.^[13] *Stella* und *Viehe* prägten später, für denselben Effekt, den Begriff der captodativen Stabilisation in ihren praktischen und theoretischen Arbeiten zu Substituenteneffekten in der Radikalchemie.^[10, 14-15] Ein anschauliches Beispiel zur Darstellung der Elektronenverteilung in radikalischen Systemen bietet die Betrachtung der Resonanzstrukturen der von den Autoren dargestellten Verbindung **1** (**Abbildung 3**).

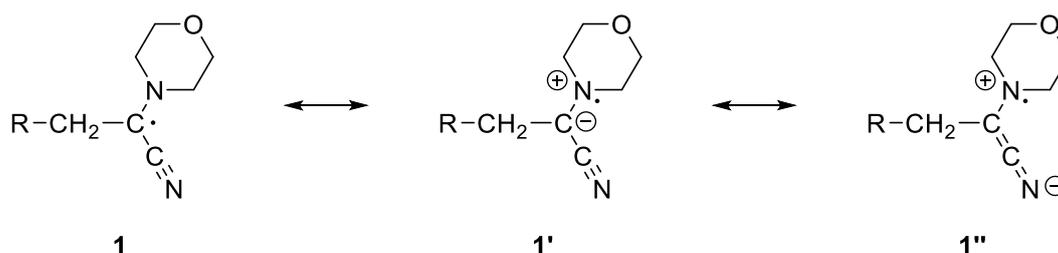


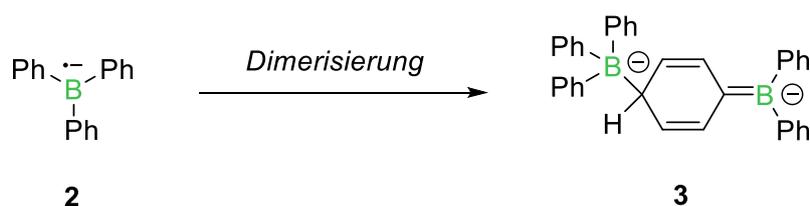
Abbildung 3 Captodative Stabilisierung von **1** veranschaulicht durch Resonanzstrukturen.^[10]

1 Borylradikale

Bor besitzt als Element der Gruppe 13 nur drei Valenzelektronen und in trivalenten Verbindungen ein Elektronensextett, welches häufig durch π -Bindungen, wie z.B. in Bortrifluorid (BF_3), oder Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen, wie z.B. in Diboran (B_2H_6), kompensiert wird.^[16] Des Weiteren kann bei BX_3 -Verbindungen (z. B. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots$) das Elektronenoktett auch durch intermolekulare Adduktbildung erreicht werden. Hierbei fungiert ein Zweielektronendonator als Lewis-Base und die Borverbindung als Lewis-Säure. Demnach ist Bor in diesen Verbindungen hauptsächlich als Elektronenpaarakzeptor bekannt. Deutlich weniger Verbindungen, in denen Bor einen Einzelektronenspin trägt, sogenannte Borylradikale, konnten bis dato realisiert werden. Bor eignet sich jedoch gut zur Untersuchung derartiger paramagnetischer Verbindungen und insbesondere deren Spinverteilung, da beide stabilen Isotope ^{11}B (80.2 %, $I = 3/2, g_n = 1.792$) und ^{10}B (19.8 %, $I = 3, g_n = 0.600$) einen Kernspin und ein kernmagnetisches Moment besitzen.

1.1 Ionische Borylradikale

Aufgrund der isoelektronischen Beziehung zwischen neutralen Trimethylarylradikalen $\text{Ar}_3\text{C}^\bullet$, wie z.B. das *Gomberg*-Radikal ($\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$),^[1] und den anionischen Triarylboranradikalen der Form $\text{Ar}_3\text{B}^{\ominus}$ wurden bereits vor über 100 Jahren Versuche zur Reduktion von Triarylboranen unternommen. *Krause* berichtete erstmals 1924 von der Reduktion von Triphenylboran mit elementarem Natrium in Diethylether, welche in einer hellorangenen Substanz der Zusammensetzung NaBPh_3 resultierte.^[17] Erst 30 Jahre später zeigte *Chu*, dass diese Verbindung diamagnetischer Natur ist^[18] und *Eisch et al.* konnten mittels NMR-Spektroskopie die Dimerisierung analog zum *Gomberg*-Radikal ($\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$) beobachten (**Schema 1**).^[19-20]



Schema 1 Dimerisierung des anionischen Triphenylborylradikals.^[20]

Leffler und Mitarbeitern gelang es 1970, durch die Wahl von 1,2-Dimethoxyethan (DME) als Lösungsmittel, das anionische Triphenylborylradikal **2** zu synthetisieren und EPR-spektroskopisch zu charakterisieren.^[21] Die Hyperfeinkopplungen zum Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 7.84 \text{ G}$) und zu den Wasserstoffatomen ($a(\textit{para}\text{-}^1\text{H}) = 2.73 \text{ G}$, $a(\textit{ortho}\text{-}^1\text{H}) = 1.99 \text{ G}$ und $a(\textit{meta}\text{-}^1\text{H}) = 0.67 \text{ G}$) zeigen die Delokalisierung der Spindichte über das gesamte System.

Kinetische Stabilisierung mittels sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten, wie Mesityl,^[22-24] β -Methylnaphthyl,^[25] und α -Naphthyl,^[26] führte im Laufe der Jahre zu stabileren Triarylborylradikalanionen. Diese erhöhte Stabilität ermöglichte die erste strukturelle Charakterisierung eines borzentrierten Radikals $[\text{BMes}_3]^\bullet$ im Jahr 1986 durch *Power* und Mitarbeiter.^[27] Der Einsatz von perfluorierten,^[28] als auch perchlorierten^[29] Phenylsubstituenten zur thermodynamischen Stabilisierung führte nur bedingt zum Erfolg mit Halbwertszeiten von zwei bzw. 112 Minuten.

Den besonderen sterischen Anspruch der Mesitylsubstituenten durch ihre propellerartige Anordnung am Boratom machten sich 1984 *Kaim* und Mitarbeiter zu Nutze.^[30-32] Die Verknüpfung zweier BMes_2 -Einheiten durch eine *para*-Phenylen-Brücke (**4a**) bzw. eine 4,4'-Biphenylen-Brücke (**4b**) und anschließende Ein-Elektronen-Reduktion resultierte in den Radikalanionen **5a** und **5b** mit zwei Borzentren, deren zentrale Einheit isoelektronisch zu den Diaminradikalkationen **6a** (*Wursters Salz*) und **6b** sind (**Schema 2**).^[33] EPR- und ENDOR-spektroskopische Untersuchungen konnten zeigen, dass die Spindichte über das gesamte B- π -B-System delokalisiert ist, jedoch hauptsächlich auf den Borzentren zu finden ist. Weitere Reduktion dieser $\bullet\text{B}^{\text{II}}/\text{B}^{\text{III}}$ -gemischtvalenten Zwischenstufen führte nicht zur Darstellung dianionischer Diradikale, sondern zur Ausbildung der Dianionen **7a** und **7b** mit chinoider Struktur.

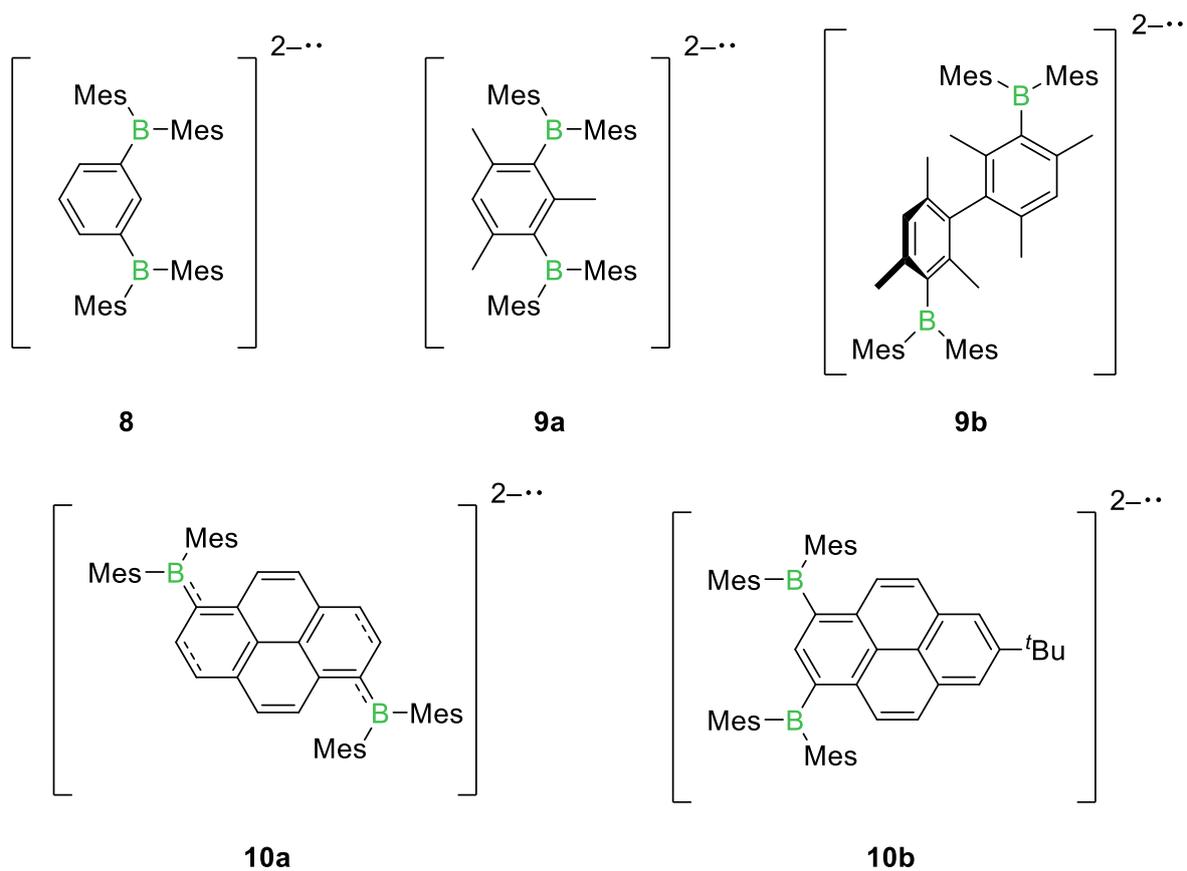


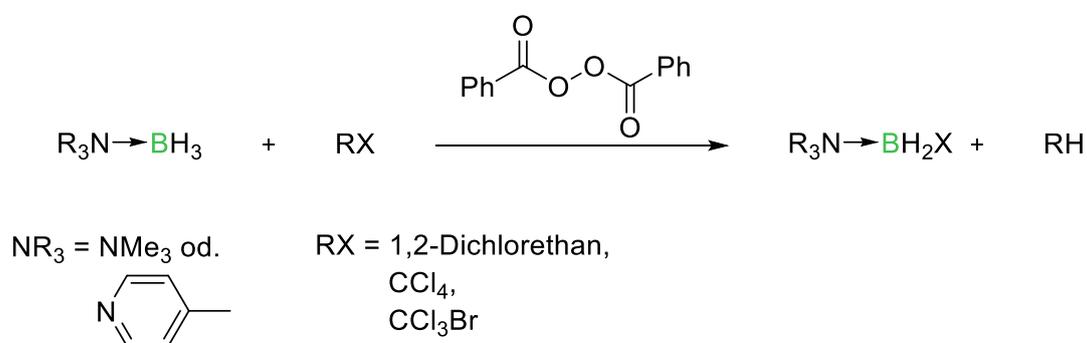
Abbildung 4 Borzentrierte Diradikaldianionen.^[34-36]

1.2 Neutrale Borylradikale

Neutrale Borylradikale der allgemeinen Form BR_2^\bullet sind deutlich weniger stark untersucht als die ionischen Vertreter. Sie benötigen aufgrund des starken Elektronenmangels eine Stabilisierung durch das freie Elektronenpaar einer Lewis-Base (LB), weshalb auch die allgemeine Form $\text{LB} \rightarrow \text{BR}_2^\bullet$ angenommen werden kann.

1.2.1 Amin- und Phosphan-stabilisierte Borylradikale

Eine Klasse von Lewis-Basen, die sich für eine derartige Stabilisierung eignet, ist die der Amine und Phosphane. Erste Anhaltspunkte für die Existenz dieser Verbindungsklasse gab es bereits 1973. *Ryschkewitsch* und *Miller* konnten zeigen, dass bei der Umsetzung von Amminboran mit einem halogenierten Kohlenwasserstoff in Anwesenheit von Benzoylperoxid ein Wasserstoff-Halogen-Austausch stattfindet (**Schema 3**).^[37] Die Reaktion verläuft über die radikalische Zwischenstufe $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet$, die durch Wasserstoffabstraktion aus dem entsprechenden Amminboran gebildet wird.

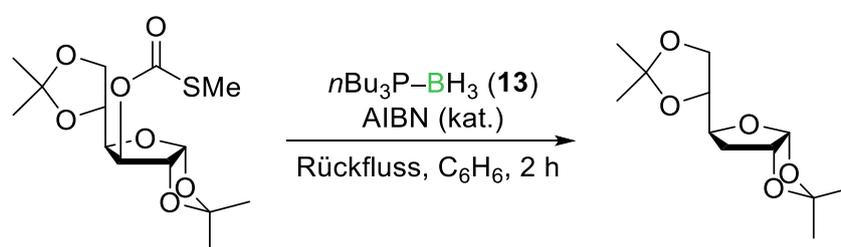


Schema 3 Wasserstoff-Halogen-Austausch zwischen Amminboranen und halogenierten Kohlenwasserstoffen.^[37]

Zehn Jahre später unterzogen die Gruppe um *Roberts* diese Verbindungsklasse intensiver EPR-Untersuchungen.^[38] So zeigt das EPR-Spektrum von $\text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet$ (**11**) eine große Hyperfeinkopplung mit Bor und eine geringe mit Stickstoff ($a(^{11}\text{B}) = 47.5 \text{ G}$, $a(2\text{H}) = 12.9 \text{ G}$, $a(\text{N}) = 2.2 \text{ G}$, $a(6\text{H}) = 2.2 \text{ G}$). Aus den erhaltenen Daten wurde errechnet, dass das ungepaarte Elektron zu 7 % im 2s-Orbital des Boratoms lokalisiert ist. Sie folgerten daraus, dass es sich um ein σ -artiges Radikal handelt und die Verbindung eine pyramidale Struktur aufweist.

Substitution des Aminliganden mit seinem höheren Homologen, dem Phosphan, resultiert in konträren Beobachtungen.^[39] Die Hyperfeinkopplungen von Bor und Phosphor ($a(^{11}\text{B}) = 17.6 \text{ G}$, $a(^{31}\text{P}) = 43.6 \text{ G}$, $a(2\text{H}) = 16.8 \text{ G}$) in $\text{Et}_3\text{P} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet$ (**12**) implizieren eine stärkere Delokalisierung der Spindichte auf den Liganden und demnach ein π -artiges Radikal mit planarer Geometrie am Boratom.

Wie bereits beschrieben, konnten diese Amin- und Phosphan-stabilisierten Borylradikale erfolgreich zur Reduktion von Alkylhalogeniden eingesetzt werden.^[37-41] Als weniger toxische Alternative konnte der Einsatz von Phosphanboranen bei der reduktiven Desoxygenierung von Xanthaten die klassische *Barton-McCombie*-Reaktion, bei der Trialkylstannane Verwendung finden, ablösen (**Schema 4**).^[42-43]



Schema 4 Reduktive Desoxygenierung von Xanthaten mit Phosphanboranen katalysiert durch AIBN.^[43]

Durch theoretische Betrachtung der homolytischen B–H-Bindungsspaltung diverser Donor-Akzeptor-Komplexe von Boranen konnte *Rablen* die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) in Korrelation mit der verwendeten Lewis-Base bringen.^[44] Die Stärke der Koordination des Donors hat demnach keinen Einfluss auf die BDE der B–H-Bindung, wohl aber die Delokalisierung der Spindichte auf die Lewis-Base. Niedrige Energien konnten für Systeme mit Basen gefunden werden, die ein π -System oder ein Element der zweiten Periode enthielten (**Abbildung 5**).

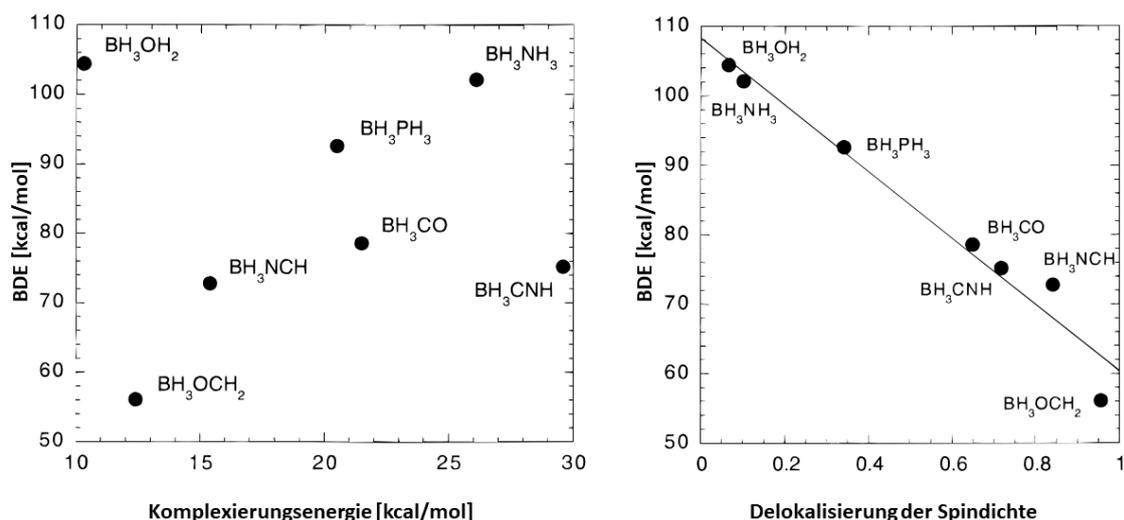


Abbildung 5 Berechnete homolytische BDE (B–H) gegen die heterolytische Dissoziationsenergie (LB→B) (links) bzw. gegen die Spindichteverteilung (rechts). Die Delokalisierung der Spindichte ist definiert als der Wert der Spindichte auf allen Atomen außer dem BH_2 -Fragment.^[44]
Reprinted (adapted) with permission from P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350-8360. Copyright 2019 American Chemical Society.

1.2.2 N-Heteroaryl-stabilisierte Borylradikale

Eng verwandt mit den Aminen, bieten N-Heteroaryle zum einen vergleichbare Donorfähigkeiten, des Weiteren ist eine Delokalisierung der Spindichte über das aromatische Rückgrat des Liganden möglich, wie die theoretische Arbeit der Gruppe um Zipse darlegen konnte.^[45-46] Die Bindungsdissoziationsenergien der B–H-Bindung in diesen Boran-Addukten liegen bei 70–90 kcal/mol und sind somit signifikant geringer als die der Amin- bzw. Phosphan-stabilisierten Vertreter (z.B. $\text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet$ (**11**): BDE (B–H) = 101 kcal/mol). 2009 gelang es Lalevée *et al.* eine Vielzahl dieser Borylradikale zu synthetisieren (**Abbildung 6**).^[47-48] Spindichten von 0.37 bzw. 0.35 für das Boratom konnten für Borylradikale mit Pyridinbasen, mit Pyrrolidyl (**14a**)- bzw. Dimethylaminogruppe (**14b**) in *para*-Position, erreicht werden. Durch Substitution in 4-Position mit Morpholin sinkt die Spindichte für Bor in Verbindung **15** auf 0.32. Pyrazol-, Oxazol- und Triazol-basierte Lewis-Basen konnten ebenfalls zur Stabilisierung von Borylradikalen eingesetzt werden (**16–18**).

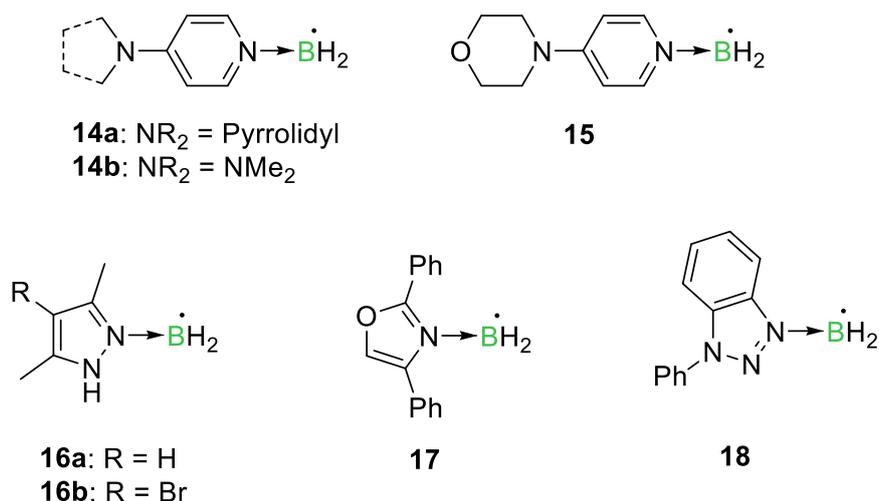
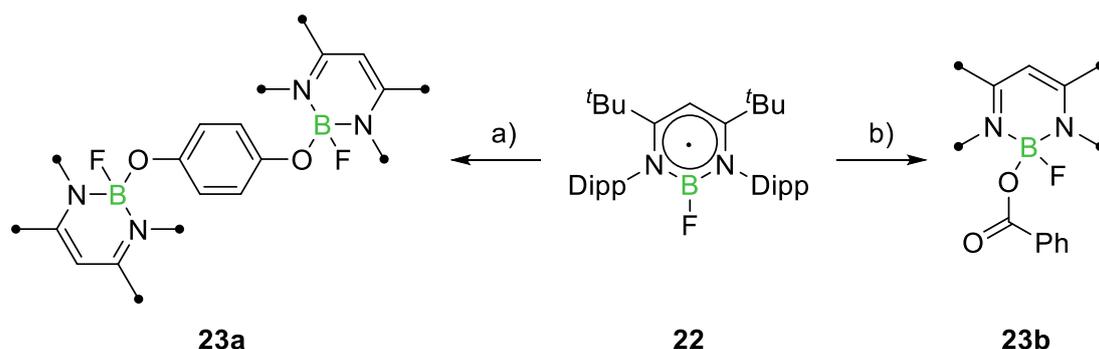


Abbildung 6 Borylradikale stabilisiert durch *N*-Heteroaryl-Lewis-Basen.^[47-48]

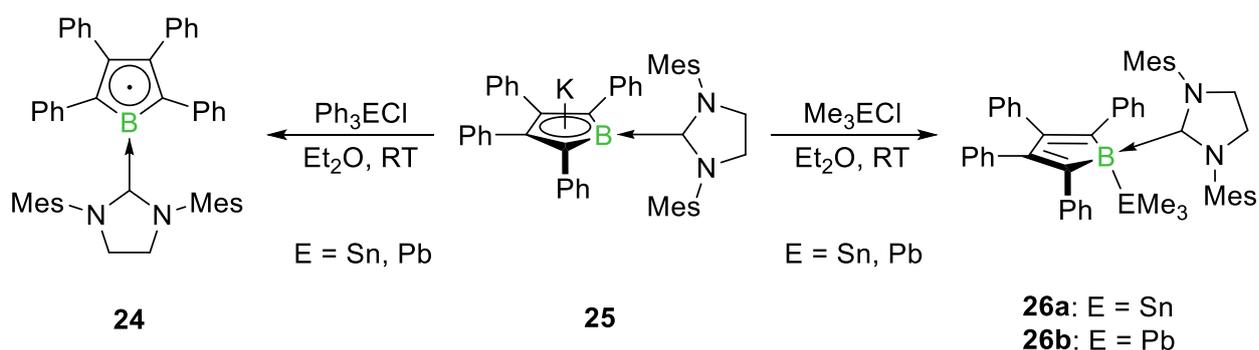
1.2.3 Borylradikale mit Bor und Lewis-Base in einem konjugierten Rückgrat

Durch Kombination der Lewis-Base und des Boratoms in einem konjugierten Rückgrat konnten diverse stabile, borhaltige Radikale erzeugt werden. Während *Mair et al.* das Radikal $[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{NCPPh})_2\text{BCl}_2]\cdot$ (**19**) als Nebenprodukt bei der Darstellung des entsprechenden Diazaborols durch reduktive Kupplung des Diiminrückgrats mit BCl_3 erhielten,^[49] konnte die Gruppe um *Fedushkin* diese Route zur selektiven Darstellung des Radikals $[(\text{dpp-bian})\text{BCl}_2]\cdot$ (**20**, dpp-bian = 1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-acenaphthen) nutzen (**Abbildung 7**).^[50] Das ungepaarte Elektron in Verbindung **19** zeigt EPR-Hyperfeinkopplungen mit dem Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 4.0$ G, $a(^{10}\text{B}) = 1.34$ G) und den Stickstoff- und Chloratomen ($a(^{14}\text{N}) = 5.5$ G, $a(^{35}\text{Cl}) = 4.5$ G, $a(^{37}\text{Cl}) = 4.0$ G). DFT-Rechnungen zeigen jedoch, dass die Spindichte über das Diazadien-Fragment delokalisiert ist und nur eine geringe Spindichte am Boratom verbleibt. Die EPR-spektroskopischen Daten für Verbindung **20** zeigen leicht höhere Kopplungen mit dem Boratom, sowie geringere für die Stickstoffatome ($a(^{11}\text{B}) = 5.0$ G, $a(^{10}\text{B}) = 1.67$ G, $a(^{14}\text{N}) = 4.0$ G, $a(^{35}\text{Cl}) = 4.5$ G, $a(^{37}\text{Cl}) = 3.75$ G). Die zusätzliche Kopplung zu vier Wasserstoffatomen ($a(^1\text{H}) = 1.08$ G) zeigt jedoch ebenfalls die gute Delokalisierung der Spindichte auf den Liganden. Einen weiteren Syntheseweg erforschte die Gruppe um *Piers* 2009, indem durch Reduktion von Boroniumkationen mit Kaliumgraphit die



Schema 5 Borzentrierte Reaktivität des neutralen cyclischen Radikals **22** gegenüber a) *para*-Benzochinon und b) Dibenzoylperoxid. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *t*Bu- bzw. Dipp-Substituenten in den Produkten nicht abgebildet.^[52]

Das erste neutrale, Borol-basierte Radikal **24** wurde von *Braunschweig* und Mitarbeitern 2014 durch ein-Elektronen-Übertragung (single-electron-transfer = SET) zwischen einem Borol-basierten Borolyanion **25** und Triorganotetrelhalogeniden synthetisiert (**Schema 6**).^[53] Während die Reaktion mit Triphenyltetrelchloriden selektiv zu Radikal **24** führt, konnte bei den Methyl-substituierten Vertretern eine Folgereaktion zu den Boroladdukten **26a** und **26b** beobachtet werden. Ein EPR-Experiment, welches ein Signal mit vier Linien bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ zeigt, bestätigt die radikalische Natur von **24**. Hyperfeinkopplungen für beide Borisotope ($a(^{11}\text{B}) = 3.02 \text{ G}$, $a(^{10}\text{B}) = 1.02 \text{ G}$) indizieren die Delokalisierung der Spindichte über den fünfgliedrigen Borolring. Im Einklang mit diesen Ergebnissen zeigt eine Mulliken-Populationsanalyse Spindichten von 0.47 für das Boratom und je 0.17 für die Kohlenstoffatome in 3- und 4-Position des Borolrings.



Schema 6 Synthese und Reaktivität des ersten neutralen, Borol-basierten Radikals **24**.^[53]

1.2.4 Carben-stabilisierte Borylradikale

Seit 1991 *Arduengo et al.* das erste *N*-heterocyclische Carben (NHC) mit Adamantyl-Substituenten isolieren und strukturell charakterisieren konnte, finden derartige Singulett-Carbene häufig Anwendung als Lewis-basische Liganden, sowohl für Übergangsmetallkomplexe, als auch in der Hauptgruppenchemie.^[54] Singulett-Carbene besitzen ein freies Elektronenpaar und ein unbesetztes p_z -Orbital und zeigen somit neben σ -Basizität auch ein gewisses Maß an π -Acidität, was sie zu perfekten Kandidaten für die Stabilisierung von Borylradikalen macht (**Abbildung 9**). Theoretische Rechnungen zeigen, dass die B–H-Bindung in NHC-Boranen (BDE (B–H) = 70–90 kcal/mol) vergleichbar mit der in *N*-Heteroaryl-Boranen und schwächer als in Ammin- bzw. Phosphanboranen ist.^[55–57] *Lacôte* und *Curran et al.* konnten eine Vielzahl dieser NHC-stabilisierten Borylradikale als persistente Intermediate durch Wasserstoffabstraktion mittels *tert*-Butoxyradikalen darstellen.^[55–65] EPR-spektroskopische Untersuchungen ergaben im Einklang mit theoretischen Studien eine planare Geometrie um das Borzentrum. Die Spindichte ist, wie bei π -artigen Radikalen üblich, über den Carbenliganden und das Boratom delokalisiert. Wird ein Wasserstoffatom des Borans mit einem Arylrest substituiert, so zeigen die EPR-Spektren auch eine Delokalisierung über eben diesen Substituenten.^[62] Eine experimentelle Strukturaufklärung mittels Röntgendiffraktometrie gelang aufgrund der hohen Reaktivität der Verbindungen bislang nicht. Die Dimerisierung von $\text{NHC} \rightarrow \text{BHAr}^\bullet$ (Ar = Ph, *p*-C₆H₄OMe, *p*-C₆H₄CF₃) verläuft erheblich langsamer als von $\text{NHC} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet$, was vermutlich sowohl auf den höheren sterischen Anspruch um das Borzentrum und die damit einhergehende kinetische Stabilisierung, als auch auf die bessere Delokalisierung der Spindichte, also thermodynamische Stabilisierung, zurückzuführen ist. Der vielseitige synthetische Nutzen der Borylradikale konnte durch die NHC-stabilisierten Vertreter, z.B. für die radikalische Photopolymerisation, radikalische Substitutionsreaktionen von Xanthaten und Alkylhalogeniden sowie homolytische Radikalketten-Substitutionen, bestätigt und teilweise noch ausgebaut werden.^[58]

Im Jahr 2007 konnte die Gruppe um *Gabbaï* das erste Carben-stabilisierte neutrale Borylradikal isolieren und strukturell charakterisieren.^[66–67] Durch Reduktion des entsprechenden Boreniumkations mit elementarem Magnesium konnte das Acridinyl-substituierte Borylradikal **27** dargestellt werden (**Abbildung 8**). Anhand des EPR-Spektrums konnte gezeigt werden, dass die Spindichte neben dem Boratom

($a(^{11}\text{B}) = 2.55 \text{ G}$) hauptsächlich über die Acridinyleinheit delokalisiert ist. Die Festkörperstruktur von **27** zeigt, dass die Bindung zwischen dem Boratom und dem Acridinylkohlenstoffatom mit einer Bindungslänge von $1.559(5) \text{ \AA}$ zwischen einer B–C-Einfach- und einer B=C-Doppelbindung ($d(\text{B–C}) = 1.59 \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{B=C}) = 1.48 \text{ \AA}$) liegt, was für eine partielle Besetzung des π -Orbitals spricht. Theoretische Betrachtungen bestätigen die Polarisierung der π -Bindung in Richtung des Carbenkohlenstoffes.



Abbildung 8 Carben-stabilisierte Borylradikale durch *Gabbai et al.*^[66-68]

Die Substitution der Acridinyleinheit durch ein NHC führte zwei Jahre später zur Synthese eines weiteren Carben-stabilisierten Borylradikals $\text{IMe} \rightarrow \text{BMes}_2 \cdot$ (**28**, **Abbildung 8**), dessen Struktur jedoch nicht röntgenkristallografisch aufgeklärt werden konnte.^[68] Die Spindichte ist über die Mesitylsubstituenten und das komplette Carbenfragment delokalisiert. Die deutlich stärker ausgeprägte Hyperfeinkopplung mit dem Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 7.90 \text{ G}$) als in **27** zeigt, dass das freie Elektron im NHC-stabilisierten Radikal **28** deutlich stärker am Boratom zentriert ist, was auf die schlechteren π -Akzeptoreigenschaften des 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden-Liganden (IME) gegenüber der Acridinyleinheit zurückzuführen ist.

Um also stabile Borylradikale mit einer hohen Spindichte am Boratom darstellen zu können, bedarf es Lewis-Basen, welche neben guten σ -Donorfähigkeiten auch gute π -Akzeptorfähigkeiten aufweisen. Der Gruppe um *Bertrand* gelang es 2005, einen derartigen Liganden in Form der cyclischen Alkyl(amino)carbene (CAACs) darzustellen.^[69] Während im NHC die beiden Aminogruppen in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom σ -Elektronendichte von eben jenem abziehen und π -Elektronen donieren, wirkt das quartäre Kohlenstoffatom im CAAC als σ -Elektronendonator und kann keine π -Elektronendichte aufnehmen, wodurch das CAAC im Vergleich zum NHC gleichzeitig nukleophileren, als auch elektrophileren Charakter aufweist. Die energetischen Lagen des höchsten besetzten (HOMO) und des niedrigsten

unbesetzten Orbitals (LUMO) bestätigen die guten σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten (**Abbildung 9**).

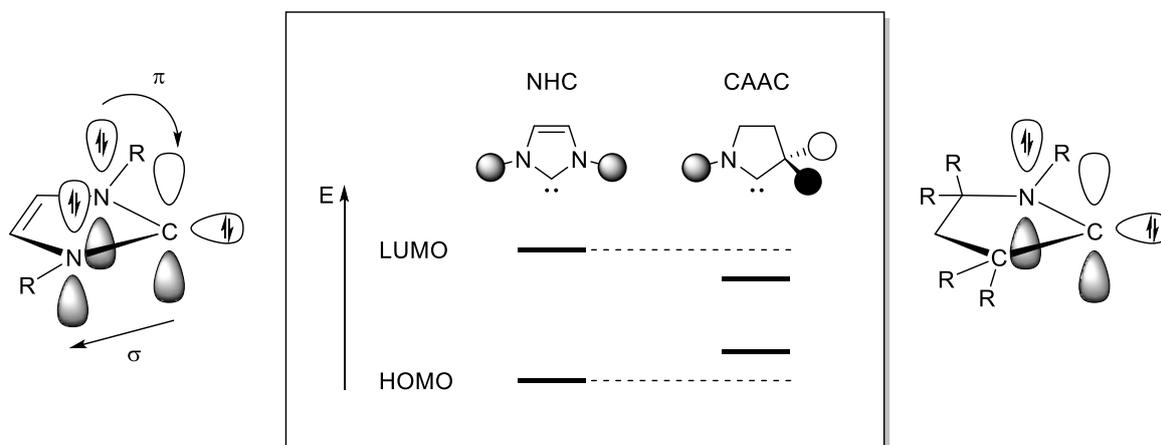


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines NHCs (links) und eines CAACs (rechts). Vergleich der berechneten Grenzorbitalenergien (mitte).^[70]

Diverse Arbeitsgruppen machten sich diese besonderen Eigenschaften der CAACs zu Nutze, um niedervalente Verbindungen oder auch Verbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu synthetisieren, welche in Übersichtsartikeln von *Roesky et al.* bzw. *Bertrand et al.* ausführlich beschrieben sind.^[70-72] Auch zur Stabilisierung von Hauptgruppenelementradikalen wurden CAACs bereits eingesetzt, wie in **Abbildung 10** anhand ausgewählter kürzlich publizierter Vertreter der Gruppen 13, 14 und 15 demonstriert ist.^[73-75]

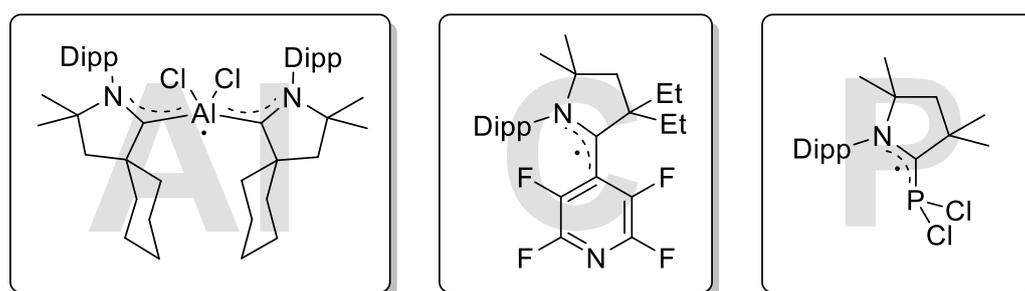


Abbildung 10 Ausgewählte CAAC-stabilisierte Radikale der Gruppen 13, 14 und 15.^[73-75]

Im Jahr 2014 konnte die Gruppe um *Braunschweig* durch Reduktion der CAAC-stabilisierten Aryldihalogenborane mittels Decamethylchromocen die borhaltigen Radikale **29a** und **29b** synthetisieren (**Abbildung 11**).^[76] Für die Duryl-substituierte Variante **29a** war es möglich, röntgenkristallografische Daten zu erhalten, welche eine planare Umgebung um das Borzentrum und somit auch den π -artigen Charakter des

Radikals bestätigen. Weitere strukturelle Daten zeigen, dass die B–C-Bindung zum Carbenkohlenstoff mit 1.508(3) Å signifikant kürzer ist als im Addukt CAAC→BCl₂Dur ($d(\text{B}-\text{C}) = 1.658(2)$ Å), und somit zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung liegt ($d(\text{B}=\text{C}) = 1.48$ Å bzw. $d(\text{B}-\text{C}) = 1.59$ Å).^[77] Neben der Verlängerung der N–C-Bindung im CAAC, ist dies ein Hinweis auf die Delokalisierung der Spindichte über den Carbenliganden aufgrund der starken π -Akzeptorfähigkeit des Liganden. EPR-spektroskopische Untersuchungen ergaben ein 1:1:1-Triplett ($g_{\text{iso}} = 2.004$) mit einer starken Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons zum Stickstoffatom ($a(^{14}\text{N}) = 6.78$ G). Die ¹¹B-Hyperfeinkopplung konnte nur anhand der Linienbreite geschätzt werden ($a(^{11}\text{B}) = 0.96$ G). Theoretische Rechnungen auf UB3LYP/6-311+G*-Niveau beziffern die Spindichten auf 0.496 am Carbenkohlenstoffatom, 0.277 am Boratom und 0.241 am Stickstoffatom. Trotz der Delokalisierung der Spindichte über die Lewis-Base, verbleibt demnach noch signifikante Spindichte auf dem Boratom.

Parallel hierzu gelang *Bertrand* und *Stephan et al.* die Synthese des Amino(chlor)borylradikals **30** (**Abbildung 11**).^[78] Strukturelle und elektronische Parameter sind vergleichbar mit den Aryl(chlor)borylradikalen **29a** und **29b**.

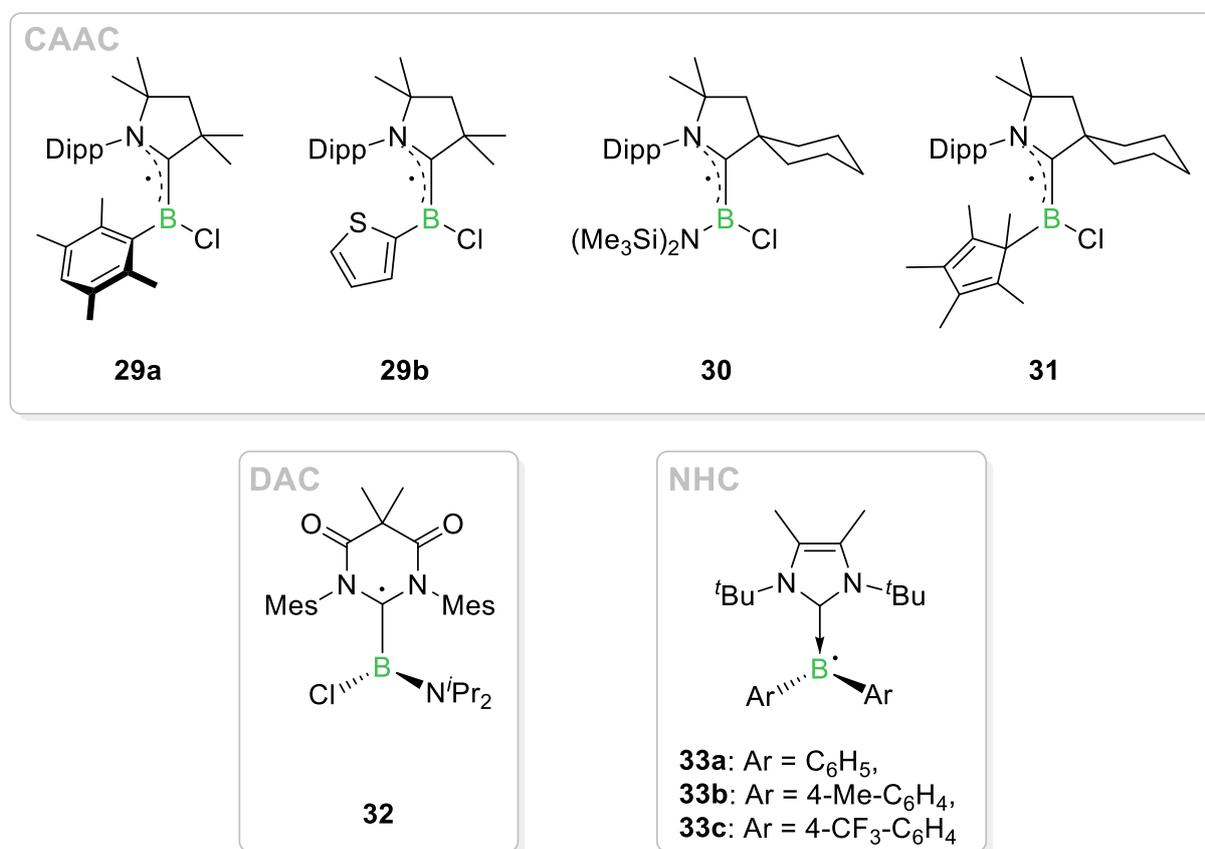


Abbildung 11 CAAC-, DAC- und NHC-stabilisierte borhaltige Radikale.^[76, 78-81]

Zwei Jahre später konnten *Chiu* und Mitarbeiter ein weiteres persistentes, neutrales, borhaltiges Radikal **31** darstellen (**Abbildung 11**).^[79] Aufgrund der relativ geringen Hyperfeinkopplung zum Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 1.60 \text{ G}$ bzw. $a(^{10}\text{B}) = 0.54 \text{ G}$) und zum Chloratom ($a(^{35}\text{Cl}) = 1.50 \text{ G}$ bzw. $a(^{37}\text{Cl}) = 1.25 \text{ G}$) und der starken Kopplung mit dem Stickstoffatom ($a(^{14}\text{N}) = 6.50 \text{ G}$), präferieren die Autoren die Beschreibung von **31** als Kohlenstoff-zentriertes Radikal.

Durch Reduktion eines Diamidocarbon-stabilisierten Borenumkations mit Cobaltocen konnten *Hudnall* und Mitarbeiter das borhaltige Radikal **32** synthetisieren (**Abbildung 11**).^[80] Die Festkörperstruktur zeigt, dass das Diamidocarbon (DAC), welches stärkere π -Akzeptorfähigkeiten aufweist als das CAAC,^[82] orthogonal zum Borfragment steht. Theoretische Untersuchungen zeigen, im Einklang mit EPR-spektroskopischen Messungen, dass eine vernachlässigbare π -Konjugation zwischen DAC und dem freiem p_z -Orbital am Boratom besteht, weshalb nur ein sehr geringer Anteil der Spindichte (0.078) auf dem Boratom verbleibt, während über 90 % auf dem Carbenkohlenstoffatom lokalisiert sind. Aus diesem Grund wird Radikal **32** als borylsubstituiertes DAC-zentriertes Radikal bezeichnet.

Im Jahr 2017 gelang es *Tamm et al.* drei weitere NHC-stabilisierte Borylradikale **33a–c**, zu synthetisieren und erstmalig, im Fall von **33c**, auch strukturell zu charakterisieren (**Abbildung 11**).^[81] Vergleichbar mit **32** liegt auch hier die Carbenebene, verursacht durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylsubstituenten, orthogonal zum Borfragment vor. Die Spindichte verbleibt in diesem Fall jedoch, aufgrund der schlechten π -Akzeptoreigenschaften des NHCs, auf dem Boratom. Die starken EPR-Hyperfeinkopplungen mit dem Boratom ($a(^{11}\text{B}) = 8.0\text{--}8.5 \text{ G}$ bzw. $a(^{10}\text{B}) = 2.0\text{--}2.4 \text{ G}$) indizieren ebenfalls eine minimale Delokalisierung der Spindichte auf den Carbenliganden und sind höher als für die vorangehenden neutralen Borylradikale **29–32** und vergleichbar mit dem ebenfalls NHC-stabilisierten Borylradikal $\text{IME} \rightarrow \text{BMes}_2^*$ (**28**).

Der Gruppe um *Braunschweig* gelang im Jahr 2016 die erste Darstellung eines neutralen, borhaltigen Diradikals **34** durch Umsetzung des Diboracumulens ($\text{CAAC} \equiv \text{B} \equiv \text{B} \equiv \text{CAAC}$) mit Propin (**Abbildung 12**).^[83] Für das 1,3-Diboret **34** wurde ein EPR-Spektrum in gefrorener 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung angefertigt, das ein Halbfeldsignal und ein Vierlinien-Spektrum in der $g = 2$ -Region zeigt, welche charakteristisch für ein Triplett-Diradikal sind. Auch durch die Addition von organischen Disulfiden bzw. -seleniden zum Diboracumulen konnten die diradikalischen Systeme **35a–c** dargestellt werden.^[84] Für

Verbindungen **35a** und **35b** konnten im EPR-Spektrum bei tiefen Temperaturen Halbfeldsignale detektiert werden. Theoretische Betrachtungen, im Einklang mit SQUID-Messungen, bestätigen den elektronischen Grundzustand mit parallelen Spins. Ein weiteres neutrales Triplett-Diradikal konnte in derselben Gruppe synthetisiert werden.^[85] Das Dikaliumsalz der aktivierten Distickstoffverbindung $[\text{CAAC}=\text{B}(\text{Dur})=\text{N}=\text{N}=\text{B}(\text{Dur})=\text{CAAC}]\text{K}_2$ konnte mittels destilliertem Wasser zum Hydrazino-Diradikal **36** protoniert werden, welches laut EPR- und theoretischen Untersuchungen, ebenfalls einen Triplett-Grundzustand aufweist (**Abbildung 12**).

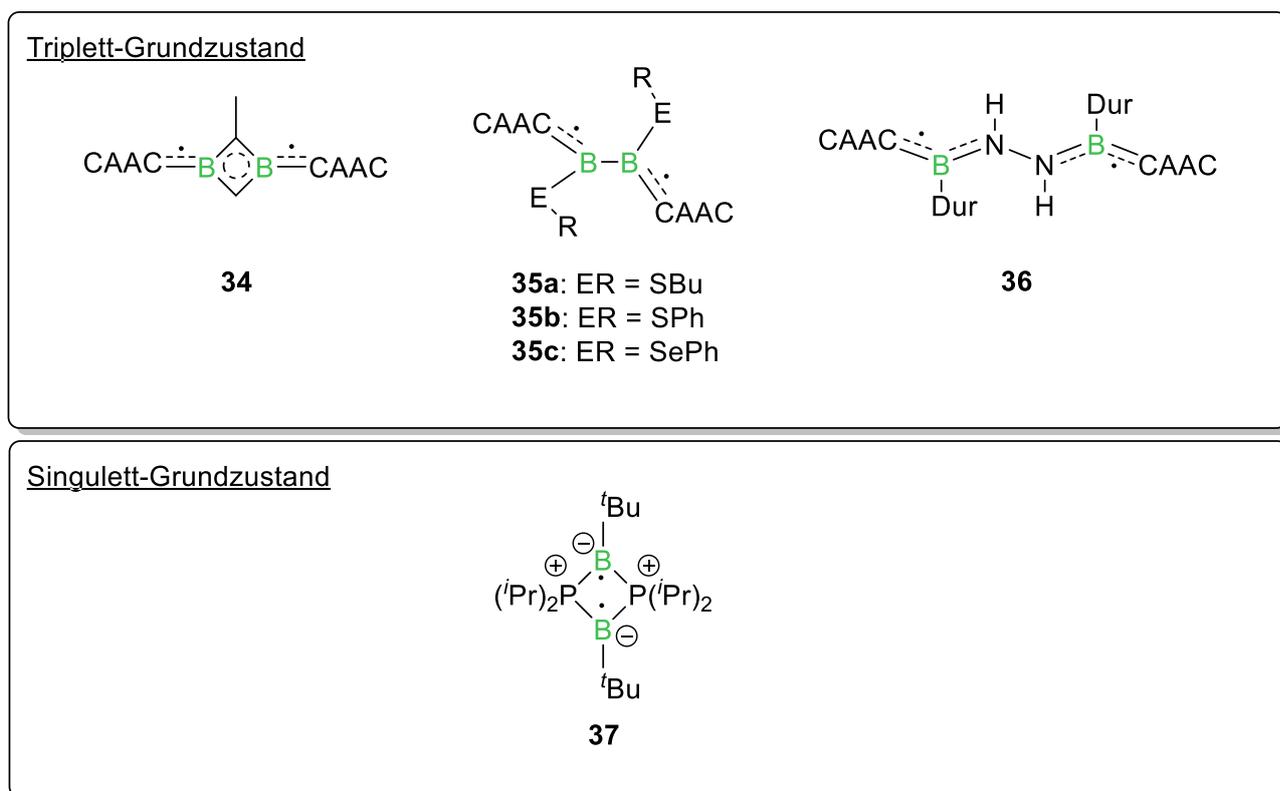


Abbildung 12 Neutrale, borhaltige Diradikale mit Triplett- (oben) und Singulett-Grundzustand (unten).^[83-86]

Im Jahr 2002 berichteten *Bertrand* und Mitarbeiter von der Synthese eines borhaltigen Singulett-Diradikals **37**, welches durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-di(*tert*butyl)-diboran(4) mit zwei Äquivalenten Lithiumdiisopropylphosphid dargestellt werden konnte (**Abbildung 12**).^[86] Der B_2P_2 -Vierring **37** zeigt ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Resonanzen bei $\delta(^{11}\text{B}) = 25$ ppm bzw. $\delta(^{31}\text{P}) = 3$ ppm. Bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen können weder im Festkörper noch in Lösung EPR-Signale detektiert werden. Strukturelle Daten im Festkörper zeigen einen B–B-Abstand von 2.75 Å, welcher weitaus größer ist, als klassische B–B-Einfachbindungen (ca. 1.7 Å),^[87] weshalb eine σ -

Bindung ausgeschlossen wird. Theoretische Betrachtungen auf UB3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau zeigen jedoch für das HOMO eine „*through-space*“- π -Wechselwirkung der 2p-Orbitale des Bors. Aufgrund der energetischen Lage des Singulett-Zustands von 17.6 kcal/mol unter dem Triplett-Zustand, werden für den Grundzustand gepaarte Spins ($S = 0$) angenommen. Die Autoren sprechen daher von einem Singulett-Diradikal.

2 Dibortetrahalogenide

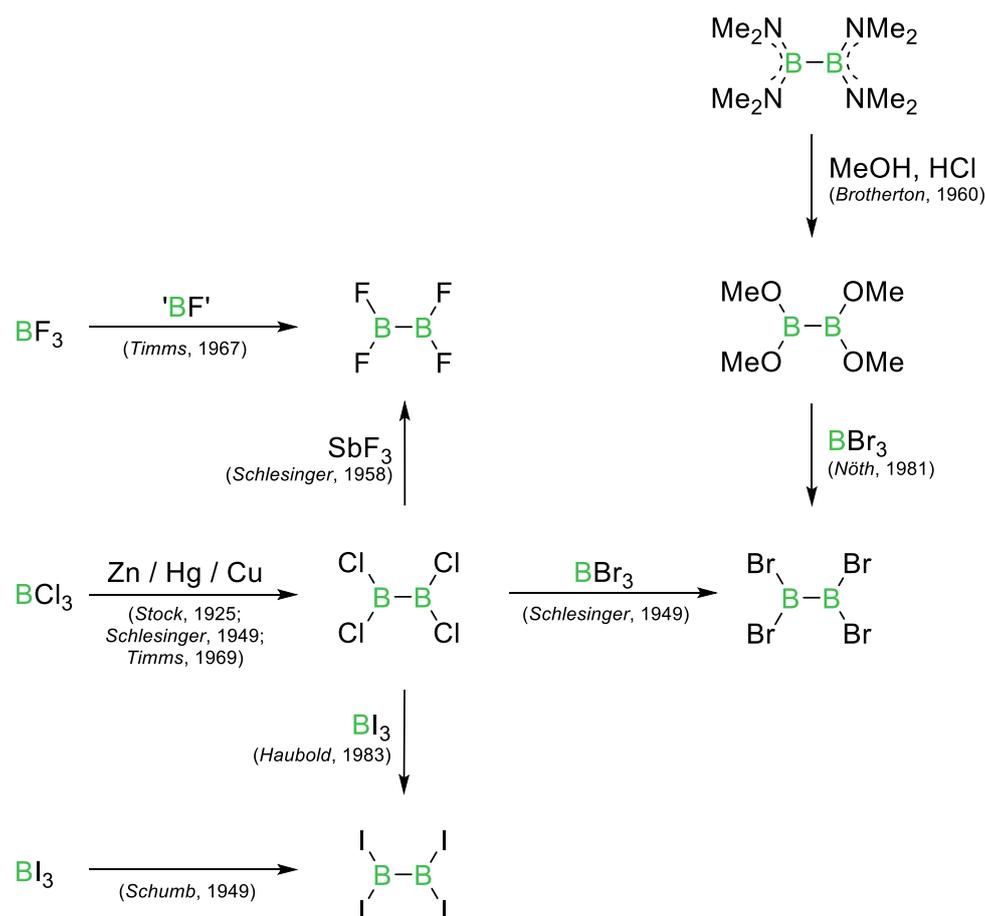
2.1 Synthese – Stand der Forschung

Die Geschichte der Diborane(4) hat ihren Ursprung in der ersten Synthese von Dibortetrachlorid durch *Stock et al.* im Jahr 1925.^[88] Durch Reduktion von flüssigem Bortrichlorid im Lichtbogen zwischen einer Zink-Anode und einer Aluminium-Kathode konnte B_2Cl_4 in einer Ausbeute von 1 % und einer Reinheit von 90 % dargestellt werden. Erste Untersuchungen der Verbindung zeigten eine hohe Reaktivität gegenüber Luft und Feuchtigkeit sowie eine thermische Instabilität bereits bei 0 °C. Über 20 Jahre später entwickelten *Schlesinger* und Mitarbeiter eine verbesserte Syntheseroute, welche auf der reduktiven Wirkung einer Glimmentladung zwischen Quecksilber-Elektroden auf gasförmiges BCl_3 beruht.^[89] B_2Cl_4 konnte bei tiefen Temperaturen abgefangen werden, während unreaktiertes Bortrichlorid wieder der Synthese zugeführt wurde. Auf diese Weise konnten Ausbeuten von ca. 50 % erzielt werden. Zur Steigerung der Ausbeute und Reinheit wurden über die Jahre diverse Verbesserungen an der Syntheseapparatur durchgeführt.^[90-93] Auch die Darstellung von Dibortetrachlorid mittels Mikrowellenbestrahlung von gasförmigem BCl_3 bei tiefen Temperaturen wurde 1958 von *Frazer* und *Holzmann* realisiert.^[94] Im Jahr 1969 konnte *Timms* zeigen, dass die Synthese von B_2Cl_4 durch Cokondensation von Kupferdampf und Bortrichlorid im Hochvakuum in Ausbeuten von 70 % möglich ist.^[95] Drei Jahre später gelang es, den Reaktionsumsatz auf bis zu 10 g pro Woche zu steigern.^[96] Eine weitere interessante Darstellungsmethode von Dibortetrachlorid ist die Reaktion von Bortrichlorid mit Bormonoxid, $x(BO)_x$, bei 200 °C.^[97-98] Das Bormonoxid wurde hierbei durch Dehydrierung von Dibortetrahydroxid, $B_2(OH)_4$, hergestellt, welches wiederum das Hydrolyseprodukt von $B_2(NMe_2)_4$ darstellt.

Dibortetrafluorid konnte von *Timms* im Jahr 1967, durch die Insertion von Bormonofluorid (BF) in die B–F-Bindung von Bortrifluorid (BF_3), dargestellt werden.^[99] Hierbei wurde das hochreaktive Bormonofluorid durch Reaktion von elementarem Bor mit Bortrifluorid bei Temperaturen von 2000 °C im Vakuum dargestellt und anschließend wiederum mit Bortrifluorid zur Cokondensation gebracht. Eine alternative Syntheseroute

zu B_2F_4 stellten *Schlesinger et al.* bereits im Jahr 1958 vor, welche auf dem vollständigen Halogenaustausch zwischen Dibortetrachlorid und Antimontrifluorid beruht.^[100]

Die iodierte Verbindung (B_2I_4) konnte erstmals im Jahr 1949 von *Schumb* und Mitarbeitern durch elektrodenfreie Radiofrequenzentladung aus Bortriiodid synthetisiert werden.^[101] Auch diese Verbindung konnte alternativ durch Halogenaustauschreaktion zwischen B_2Cl_4 und BI_3 dargestellt werden.^[102]



Schema 7 Darstellung von Dibortetrahalogeniden.^[88-89, 95-96, 99-104]

Die erstmalige Darstellung von Dibortetrabromid wurde bereits 1949 von *Schlesinger* und Mitarbeitern beschrieben. Auch hier erfolgte ein vollständiger Austausch aller Halogenide zwischen B_2Cl_4 und BBr_3 .^[89] Durch die erschöpfende Halogenierung von $B_2(OMe)_4$ mittels BBr_3 konnten *Nöth* und Mitarbeiter im Jahr 1981 eine alternative Route zur Darstellung von Dibortetrabromid anbieten.^[104] Es handelt sich um die erste nasschemische Synthese eines Dibortetrahalogenids, welche ohne spezielle Apparaturen, mittels einfacher Schlenktechnik, dargestellt werden kann und Ausbeuten von 49 % liefert. Die Darstellung der Ausgangsverbindung $B_2(OMe)_4$ gelang durch säurekatalysierte

Alkoholyse von $B_2(NMe_2)_4$, welches aufgrund der Stabilisation durch die π -Donorliganden an Luft handhabbar ist.^[103] Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) kann wiederum aus $B(NMe_2)_2X$ ($X = Cl$ oder Br) durch eine anorganische Wurtz-Kupplung mittels Reduktion mit elementarem Natrium dargestellt werden.^[105]

2.2 Reaktivität gegenüber Lewis-Basen

Dibortetrahalogenide besitzen freie p_z -Orbitale an beiden Boratomen und fungieren daher als bidentate Lewis-Säuren. Die Reaktivität dieser Verbindungsklasse gegenüber Lewis-Basen wurde bereits in den anfänglichen Arbeiten zu deren Synthese beschrieben und hier in **Tabelle 1** zusammengefasst. So berichteten beispielsweise *Schlesinger* und Mitarbeiter im Jahr 1949 bei der Umsetzung von Dibortetrachlorid mit Dimethyl- bzw. Diethylether von der Bildung eines flüssigen Monoetherates und eines festen Dietherates.^[89] Fünf Jahre später untersuchte dieselbe Gruppe erneut die Adduktbildung mit Diethylether und konnte feststellen, dass der Einsatz eines Überschusses Ether zum Dietherat führte, welches bis zu 45 °C stabil ist und in Gegenwart von weiterem Diethylether über mehrere Wochen bei Raumtemperatur ohne Zersetzung gelagert werden kann.^[92] In Abwesenheit von weiterem Diethylether zersetzt sich die Verbindung bereits bei -23 °C zu dem flüssigen Monoetherat.

Die Umsetzung von Dibortetrafluorid mit Trimethylamin führte zur Bildung eines sp^2 - sp^3 -Diborans durch Koordination von lediglich einem Äquivalent Base.^[106] Sowohl im ^{11}B - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum sind zwei Resonanzen für die unterschiedlich koordinierten Fragmente detektierbar ($\delta(^{11}B) = 30.0, 7.1$ ppm; $\delta(^{19}F) = 27.6, -80.6$ ppm). Eine Zersetzung konnte erst ab einer Temperatur von 80 °C beobachtet werden. Im Fall von B_2Cl_4 und NMe_3 bildete sich ein 2:1-Addukt, welches bezüglich seiner molaren Masse untersucht wurde und Anzeichen auf die Bildung eines Tetramers ergab.^[92] Spätere röntgenografische und massenspektrometrische Untersuchungen ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine Oligomerisierung und die Festkörperstruktur zeigt nur eine monomere Einheit, weshalb die Autoren davon ausgingen, dass auch in flüssiger oder gasförmiger Phase keine komplexeren Oligomere vorliegen.^[107] Auch spätere Arbeiten von *Holliday*, *Mardsen* und *Massey*, die die Adduktbildung einer Vielzahl von Stickstoff-basierten Lewis-

Basen mit Dibortetrachlorid untersuchten, sahen keinen Hinweis auf das Vorliegen einer tetrameren Struktur, wobei eine aussagekräftige Messung der molaren Masse in ihrem Fall nicht möglich war.^[108]

Tabelle 1 Lewis-Basen-Addukte der Dibortetrahalogenide, deren Stabilität und ¹¹B-NMR-Verschiebungen.

B ₂ X ₄	LB	Addukte	Thermische Stabilität	¹¹ B-NMR [ppm]	Lit.
B ₂ Cl ₄	OEt ₂	B ₂ Cl ₄ (OEt ₂)	Zersetzung bei RT	k. A.	[92]
		B ₂ Cl ₄ (OEt ₂) ₂	bis 45 °C (in Ggw. von OEt ₂)	k. A.	[92]
B ₂ F ₄	NMe ₃	B ₂ F ₄ (NMe ₃)	bis 80 °C	30.0, 7.1	[106]
B ₂ Cl ₄	NMe ₃	B ₂ Cl ₄ (NMe ₃) ₂	Smp: 228 °C	k. A.	[92]
B ₂ Cl ₄	TMEDA	B ₂ Cl ₄ (TMEDA) Polymer	k. A.	k. A.	[108]
B ₂ Cl ₄	H ₂ S	B ₂ Cl ₄ (SH ₂) ₂	bis -78 °C	k. A.	[109]
B ₂ Cl ₄	SMe ₂	B ₂ Cl ₄ (SMe ₂)	Zersetzung bei RT	k. A.	[109]
		B ₂ Cl ₄ (SMe ₂) ₂	stabil bei RT	7.3	[109-110]
B ₂ Br ₄	SMe ₂	B ₂ Br ₄ (SMe ₂) ₂	stabil bei RT	-0.3	[110]
B ₂ I ₄	SMe ₂	B ₂ I ₄ (SMe ₂) ₂	stabil bei RT	-20	[110]
B ₂ Cl ₄	PH ₃	B ₂ Cl ₄ (PH ₃) ₂	bis 65 °C	k. A.	[109]
B ₂ Cl ₄	PCl ₃	B ₂ Cl ₄ (PCl ₃) ₂	Dissoziation i. d. Gasphase	k. A.	[111]
B ₂ Cl ₄	P ₂ Me ₄	B ₂ Cl ₄ (P ₂ Me ₄)	bis 150 °C	k. A.	[111]
B ₂ Br ₄	PBr ₃	B ₂ Br ₄ (PBr ₃) ₂	Dissoziation i. d. Gasphase	40.6	[112]
B ₂ Cl ₄	bdcpe	B ₂ Cl ₄ (bdcpe)	k. A.	57.9	[112]
B ₂ Cl ₄	P(TMS) ₃	B ₂ Cl ₄ (PTMS ₃)	Zersetzung bei RT	69.7, -0.9	[112]
B ₂ Br ₄	IDipp	B ₂ Br ₄ (IDipp) ₂	stabil bei RT	-4.8	[113]

Neben monodentaten Liganden betrachteten die Autoren ebenfalls bidentate Liganden und deren verschiedene Möglichkeiten an Dibortetrachlorid zu addieren. So ist es denkbar, dass ein bidentater Ligand mit einer bidentaten Lewis-Säure ein 1:1-Addukt bildet und als monomere Einheit vorliegt (**Abbildung 13, A**). Es ist jedoch in diesem Fall außerdem möglich, dass die bidentate Lewis-Base mit zwei verschiedenen Säuren interagiert und sich hierdurch polymere Ketten (**B**) oder durch einen Ringschluss Oligomere (**C**) bilden. Die Reaktion von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit B₂Cl₄ ergab ein Produkt in dem die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 vorlagen, was auf die Koordination beider Stickstoffatome hindeutet. Die Autoren schlossen aufgrund

der geringen Flüchtigkeit und der schlechten Löslichkeit des Produktes in Benzol die Bildung eines monomeren Produktes aus.

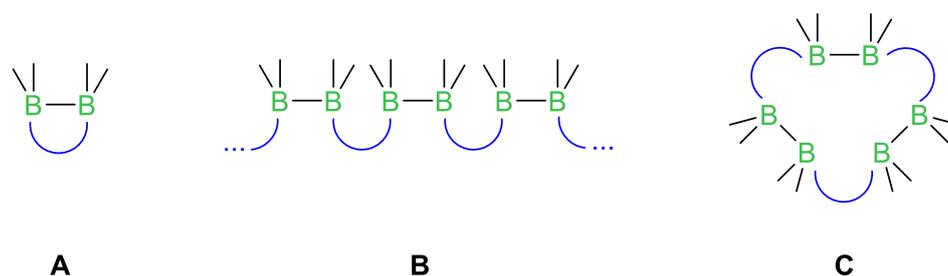


Abbildung 13 Schematische Darstellung der Additionsmöglichkeiten von bidentaten Lewis-Säuren und Basen.^[108]

Während bei der Reaktion von B_2Cl_4 mit Wasser bzw. Ammoniak hauptsächlich die Dehydrohalogenierungsprodukte gebildet wurden,^[88, 92, 114] konnte für die Umsetzung mit H_2S eine Adduktbildung bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.^[109] Bei Temperaturen über -78 °C setzte Zersetzung ein, was in einem B–B-Bindungsbruch resultierte. Die Autoren berichten außerdem die Bildung eines Monothioetherates bei der äquimolaren Umsetzung von B_2Cl_4 mit SMe_2 . Mit einem Überschuss SMe_2 bildet sich das Dithioetherat. Letzteres konnte von der Gruppe um *Braunschweig* reproduziert und vollständig charakterisiert werden.^[110] Weiterhin gelang die Darstellung von $B_2Br_4(SMe_2)_2$ und $B_2I_4(SMe_2)_2$ sowie die strukturelle Aufklärung dieser drei Lewis-Addukte mittels Röntgenstrukturanalyse. Die beiden Addukte $B_2Cl_4(SMe_2)_2$ und $B_2Br_4(SMe_2)_2$ konnten sowohl durch direkte Reaktion der Dibortetrahalogenide mit der Lewis-Base SMe_2 , als auch durch Umsetzung von $B_2(NMe_2)_4$ mit $BX_3 \cdot SMe_2$ ($X = Cl$ oder Br), dargestellt werden (**Tabelle 1**).

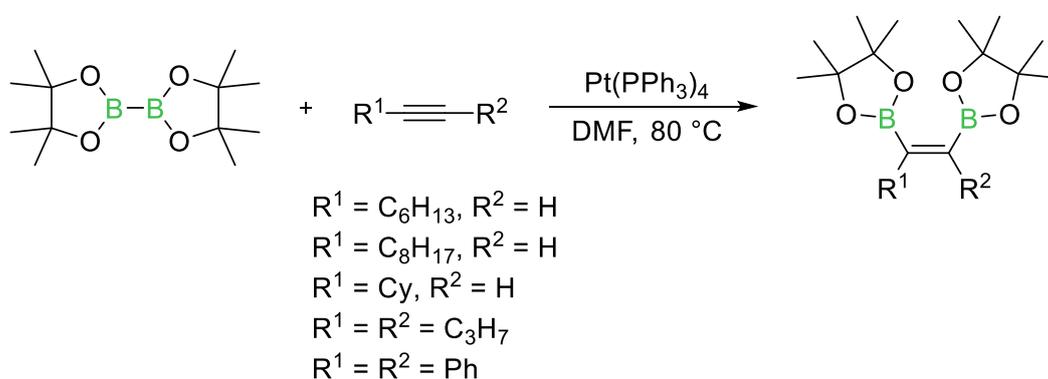
Die Reaktivität gegenüber Phosphanen wurde zunächst anhand der Umsetzung der Stammverbindung PH_3 mit B_2Cl_4 getestet.^[109] Hierbei ergab sich ein Produkt der Form $B_2Cl_4(PH_3)_2$, welches sich über längere Zeit unter Sauerstoff- und Wasserausschluss als lagerungsfähig erwies. Durch Umsetzung von Dibortetrachlorid mit Phosphortrichlorid gelang der Gruppe um *Urry* im Jahr 1962 die Darstellung von $B_2Cl_4(PCl_3)_2$.^[111] Die Verbindung schmilzt in einem Bereich von -16.3 °C bis -15.8 °C und liegt in der Gasphase vollständig dissoziiert vor, kann jedoch bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss sowie inerten Bedingungen für mindestens acht Wochen gelagert werden. Mit Diphosphortetrachlorid konnte keine Adduktbildung beobachtet werden, was vermutlich auf die geringere Basizität der Verbindung zurückzuführen ist. Substitution der Chloride

durch Methylgruppen führt zu einer Erhöhung der Lewis-Basenstärke und folglich konnte auch eine Adduktbildung mit B_2Cl_4 verzeichnet werden. Bereits bei tiefen Temperaturen bildet sich ein 1:1-Addukt der Form $B_2Cl_4(P_2Me_4)$ dessen Zersetzungstemperatur über 150 °C liegt. Durch Zugabe eines Überschusses Trimethylamin zu diesem Addukt konnte die gemischte Verbindung $B_2Cl_4(P_2Me_4)(NMe_3)$ mit einem Schmelzpunkt von 180 °C dargestellt werden. Weitere Phosphan-Dibortetrahalogenid-Addukte konnten von der Gruppe um *Keller* im Jahr 1992 synthetisiert werden.^[112] Neben $B_2Br_4(PBr_3)_2$ konnte auch ein Addukt zwischen der ethanverbrückten bidentaten Base $Cl_2P-C_2H_4-PCl_2$ (bdcpe) und B_2Cl_4 beobachtet werden, welches in monomerer Form vorliegt (**A, Abbildung 13**). Des Weiteren gelang die Darstellung eines sp^2 - sp^3 -Diborans durch die Umsetzung von $P(SiMe_3)_3$ mit B_2Cl_4 , da in diesem Fall nur eine Phosphan-Base eine dative Bindung zu einem Boratom ausbildet, während das andere Borzentrum unverändert vorliegt. Dies konnte durch die Existenz zweier ^{11}B -NMR-Resonanzen ($\delta(^{11}B) = 69.5, -0.9\text{ ppm}$) untermauert werden.

Theoretische Arbeiten der Gruppe um *Frenking* aus dem Jahr 2011 zeigten, dass auch *N*-heterocyclische Carbene geeignete Lewis-Basen zur Stabilisierung von Dibortetrahalogeniden darstellen.^[115] Rechnungen zeigten, dass durch schrittweise reduktive Enthalogenerung dieser Addukte Bor-Bor-Doppel- bzw. Dreifachbindungen gebildet werden können. Der Gruppe um *Braunschweig* gelang im Jahr 2012 der synthetische Nachweis dieser Diborene bzw. Diborine, welche durch Addition von IDipp (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) an B_2Br_4 und anschließende Reduktion mit zwei bzw. vier Äquivalenten Natriumnaphthalid dargestellt werden konnten.^[113] Im Zuge dieser Untersuchungen konnten in ebendieser Arbeitsgruppe diverse weitere Addukte von B_2Br_4 und Singulett-Carbenen dargestellt werden.^[87]

2.3 Reaktivität gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen

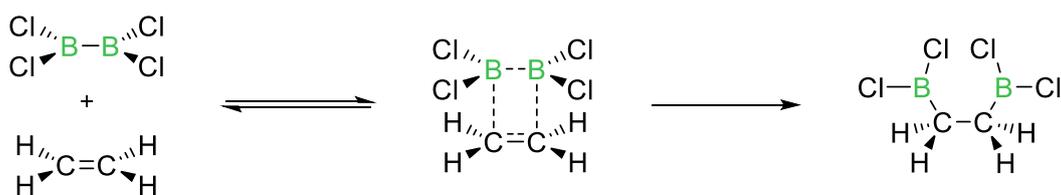
Bereits zwei Jahre bevor *Brown et al.* ihre Arbeiten zur Hydroborierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen darlegen konnten,^[116] gelang *Schlesinger* und Mitarbeitern im Jahr 1954 die erste Addition eines Diborans an ein Olefin.^[117] Dibortetrachlorid reagiert hierbei schon bei tiefen Temperaturen von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Ethylen zu einer Verbindung der Formel $\text{Cl}_2\text{B}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{BCl}_2$. Im Gegensatz zur Diborylierung von Dreifachbindungen mit B_2Pin_2 von *Miyaura* und *Suzuki et al.* aus dem Jahr 1993 (**Schema 8**),^[118] verläuft die Borylierung aufgrund der hohen Reaktivität von B_2Cl_4 katalysatorfrei.



Schema 8 Pt-katalysierte Diborylierung von Dreifachbindungen.^[118]

Der Gruppe um *Schlesinger* gelang es in den folgenden Jahren, die Diborylierung mit Dibortetrachlorid auf weitere Substrate wie Propen, Cyclopropan, 2-Buten, Butadien, Allylhalogenide und 4-Chlorbuten zu übertragen.^[119] Analoge Reaktivitäten konnten mit B_2F_4 beobachtet werden, wobei die Addition in diesem Fall deutlich langsamer verläuft, die Reaktionsprodukte jedoch erheblich stabiler sind als die chlorierten Vertreter.

Die Addition von Dibortetrachlorid an Acetylen ergibt ein Reaktionsprodukt der Form $\text{Cl}_2\text{B}-\text{HC}=\text{CH}-\text{BCl}_2$, wobei die Autoren berichten, dass auch beim Einsatz eines Überschusses B_2Cl_4 keine erneute Addition stattfindet. Die resultierende Doppelbindung scheint demnach durch die Borylsubstituenten derart deaktiviert, dass die Reaktion auf dieser Stufe verbleibt. Spätere Arbeiten von *Siebert et al.* zeigen, dass eine weitere Addition erst bei erhöhten Temperaturen von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ stattfindet.^[120] Weitere Untersuchungen zeigten, dass bei der 1,2-Addition regioselektiv die *cis*-Verbindung entsteht. Theoretische Arbeiten gehen daher, analog zu der Addition an Ethylen, von einem konzertierten Mechanismus aus, welcher über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft (**Schema 9**).^[121]



Schema 9 Schematische Darstellung des Mechanismus der Diborylierung von Ethylen.^[121]

Ebendiese konzertierte Mechanismen können durch die *Woodward-Hoffmann-Regeln*, für welche *Hoffmann* 1981 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, erklärt werden.^[122-123] Die essenzielle Kernaussage dieser Regeln besagt, dass die Orbitalsymmetrie bei konzertiert verlaufenden Reaktionen erhalten bleiben muss. Für das Beispiel der Addition von B_2Cl_4 an die Doppelbindung von Ethylen sind die für die Reaktion relevanten Grenzorbitale von gleicher Symmetrie (**Abbildung 14**).^[124]

Bei näherer Betrachtung des MO-Schemas wird deutlich, dass es sich bei HOMO und LUMO der unterschiedlichen Reaktionspartner jeweils um ein Orbital gleicher Symmetrie handelt. Im Fall von Ethylen ist dieses besetzt und stellt somit das HOMO der Reaktion dar, während es für das Diboran(4) aufgrund der zwei fehlenden Elektronen, durch die Substitution der beiden Kohlenstoffatome durch Boratome, unbesetzt ist und somit das LUMO widerspiegelt.

Bereits im Jahr 1954 konnten *Schlesinger* und Mitarbeiter beobachten, dass die Lewis-Basen-Addukte der Dibortetrahalogenide nicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren.^[92] Eine mögliche Erklärung hierfür liefert ebenfalls die Betrachtung der beteiligten Grenzorbitale. Die Lewis-Base interagiert im entsprechenden Addukt bereits mit dem LUMO des Diborans(4) und doniert Elektronendichte in dieses Orbital, welches somit für eine weitere Reaktion mit einem ungesättigten Substrat nicht zur Verfügung steht.^[124]

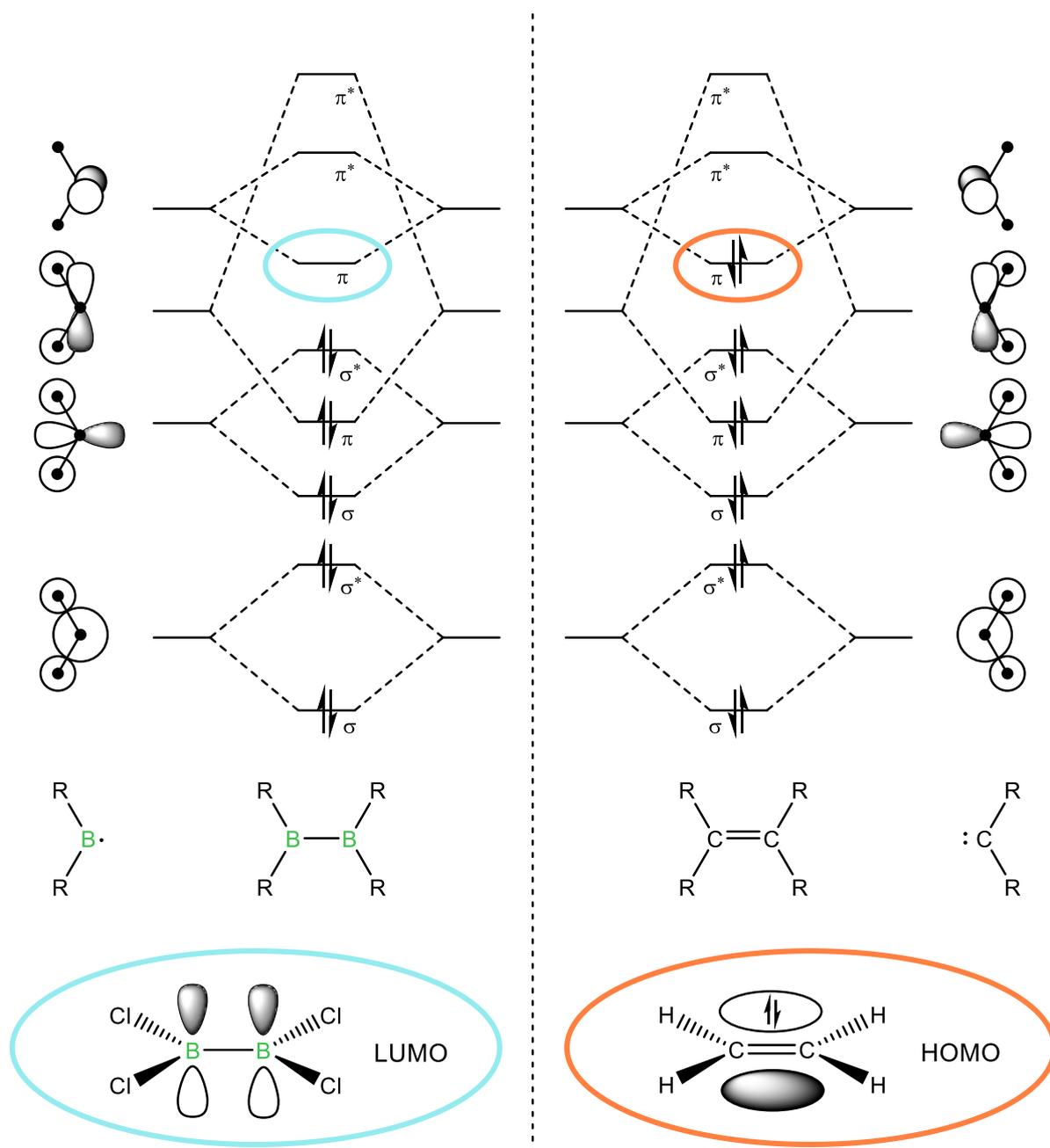
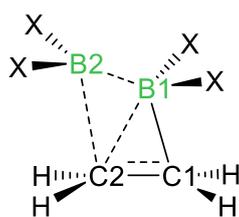


Abbildung 14 Qualitatives MO-Schema eines Diborans(4) (links) und eines Alkens (rechts) mit D_{2h} -Symmetrie sowie die für die Reaktion von Dibortetrachlorid und Ethylen relevanten Grenzorbitale (unten).^[124]

Neuere theoretische Arbeiten von *Bo* und *Brown et al.* gehen von einem stufenweise ablaufenden Mechanismus aus.^[125] Dieser verläuft über eine Zwischenstufe, in der B_2X_4 ($X = F, Cl, Br$) asymmetrisch an das ungesättigte Substrat anlagert (**Abbildung 15**). Die an der Reaktion beteiligten zwei Kohlenstoffatome und die beiden Boratome liegen hierbei in einer Ebene, wobei ein Boratom (B1) mit beiden Kohlenstoffatomen wechselwirkt, jedoch eine kürzere Distanz zu einem Kohlenstoffatom (C1) ausbildet als zum anderen (C2). Das zweite Boratom interagiert deutlich schwächer und ausschließlich mit dem

Kohlenstoffatom C2. Durch die stärkere Wechselwirkung von B1 mit dem Substrat ist dieses tetraedrisch umgeben, wohingegen B2 weitgehend die trigonale Geometrie beibehält, was mit einer sp^3 -Hybridisierung für B1 und einer sp^2 -Hybridisierung für B2 einhergeht. Eine vergleichbare Aktivierung von Diboranen, beispielsweise durch Lewis-Basen, ist in der Literatur hinlänglich beschrieben.^[126]



	B₂F₄	B₂Cl₄	B₂Br₄
B1–B2 [Å]	1.81	1.85	1.85
B1–C1 [Å]	1.77	1.72	1.70
B1–C2 [Å]	1.83	1.83	1.82
C1–C2 [Å]	1.40	1.41	1.42
B2–C2 [Å]	2.14	2.13	2.11
ΔG_0^\ddagger [kcal/mol]	22.2	12.0	11.6

Abbildung 15 Schematische Darstellung des berechneten Übergangszustandes der Addition von B_2X_4 an Ethylen (links) und ausgewählte Bindungslängen und Energien der berechneten Übergangszustände für $X = F, Cl$ und Br (rechts).^[125]

Aus dem Vergleich der Energien der berechneten Übergangszustände wird deutlich, weshalb die Additionen der bromierten und chlorierten Diborane ($\Delta G_0^\ddagger = 11.6$ bzw. 12.0 kcal/mol) einfacher ablaufen, als die mit Dibortetrafluorid ($\Delta G_0^\ddagger = 22.2$ kcal/mol). Die berechneten Bindungslängen im Übergangszustand folgen demselben Trend und sind für die zu bildenden Bindungen B1–C1 und B2–C2 kürzer und die zu brechende Bindung B1–B2 länger für $X = Cl$ und Br , als für $X = F$.

II Ergebnisse und Diskussion

1 Darstellung von Dibortetrahalogeniden

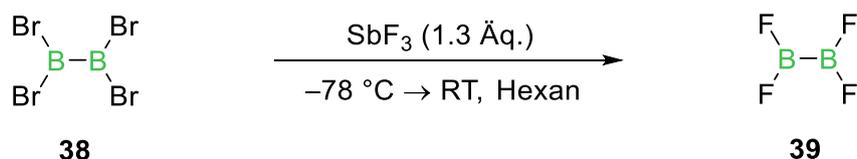
Wie in Kapitel I beschrieben, gelang die Darstellung aller vier Dibortetrahalogenide im vergangenen Jahrhundert durch reduktive Kupplung der entsprechenden Bortrihalogenide bzw. durch Konvertierung der Dibortetrahalogenide untereinander mittels Halogenaustausch. All diese Varianten haben jedoch gemein, dass zum Aufbau der Bor-Bor-Bindung ein aus apparativer Sicht besonders aufwendiger Schritt nötig war.

Erst die nasschemische Synthese von B_2Br_4 (**38**)^[104] öffnete die Türen zu einer breiteren Anwendung und führte zu innovativen Fortschritten z. B. im Bereich der Bor-Bor-Mehrfachbindungschemie.^[87, 127] Dieser Zugang war jedoch bislang leider nur auf die bromierte Variante beschränkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun die Darstellung weiterer Verbindungen des Typs B_2X_4 ($X = F$ (**39**), Cl (**40**)) ausgehend von B_2Br_4 untersucht, um aufbauend darauf die Reaktivität dieser zu untersuchen. Die Synthese von Dibortetraiodid (**41**) konnte von *Dr. Jonas Müssig* in diesem Arbeitskreis durch die Umsetzung von B_2Br_4 (**38**) mit BI_3 in Anlehnung an die Literaturvorschrift von *Haubold et al.* realisiert werden.^[102, 110]

1.1 Darstellung von Dibortetrafluorid

In Anlehnung an die von *Schlesinger* und Mitarbeitern beschriebene Synthese für B_2F_4 (**39**) wurde für den Halogenaustausch Antimontrifluorid als Fluoridquelle genutzt (**Schema 10**).^[100] In diesem Fall wurde direkt von B_2Br_4 (**38**) ausgegangen, welches durch die Methode von *Nöth* und *Pommerening* dargestellt werden konnte.^[104]



Schema 10 Darstellung von Dibortetrafluorid (**39**).

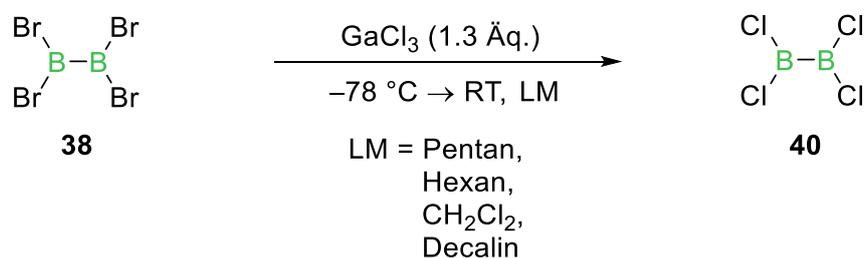
Der Einsatz von 1.3 Äquivalenten SbF_3 garantiert hierbei den vollständigen Reaktionsumsatz, welcher mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Ein Signal bei $\delta = 22$ ppm indiziert die Bildung der gewünschten Verbindung und steht im Einklang mit literaturbekannten Werten (B_2F_4 : $\delta(^{11}B) = 23$ ppm).^[102] Die Resonanz des Eduktes (B_2Br_4 : $\delta(^{11}B) = 69.6$ ppm) kann nicht mehr detektiert werden, was auf einen quantitativen Reaktionsverlauf schließen lässt. Die starke Hochfeld-Verschiebung der ^{11}B -NMR-Resonanz folgt dem Trend der sich bereits bei den Bortrihalogeniden erkennen lässt (BBr_3 : $\delta(^{11}B) = 39$ ppm bzw. BF_3 : $\delta(^{11}B) = 9$ ppm)^[128-129] und ist vermutlich auf die Stabilisierung der B–F-Bindung durch die Ausbildung von π -Bindungen zurückzuführen, was eine erhöhte Elektronendichte und somit stärkere Abschirmung am Borzentrum bewirkt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei $\delta = -55$ ppm welches gut mit Literaturdaten (B_2F_4 : $\delta(^{19}F) = -55$ ppm) übereinstimmt.^[99] B_2F_4 (**39**) und Hexan konnten durch Kurzwegdestillation von den Antimonsalzen getrennt werden und, unter Annahme quantitativer Umsetzung, als Stammlösung eingesetzt werden.

Durch Betrachtung der Thermodynamik dieser Reaktion, lediglich anhand der Bindungsdissoziationsenergien (BDE), lässt sich auf einfachem Wege die Triebkraft darlegen. Im Laufe der Reaktion werden die Sb–F-Bindungen von Antimontrifluorid und die B–Br-Bindungen von Dibortetrabromid (**38**) gebrochen sowie die Sb–Br-Bindungen von Antimontribromid und die B–F-Bindungen von Dibortetrafluorid (**39**) geknüpft. Insgesamt werden durch den einfachen Halogenaustausch ebenso viele Bindungen aufgebrochen, wie sie anschließend wieder geknüpft werden. Die BDE die hierbei

aufzubringen sind, betragen demnach $BDE(\text{Sb-F}) = 439(96)$ kJ/mol und $BDE(\text{B-Br}) = 435(21)$ kJ/mol. Die freiwerdende Energie durch die Knüpfung der neuen Bindungen ist jedoch höher und beträgt $BDE(\text{Sb-Br}) = 314(59)$ kJ/mol und $BDE(\text{B-F}) = 766(13)$ kJ/mol.^[130] Somit ist es wahrscheinlich, dass zumindest ein Teil der Triebkraft der Reaktion auf die Bildung von B-F-Bindungen, welche, aufgrund der starken Elektronegativitätsdifferenzen, zu den stärksten σ -Bindungen zählen, zurückzuführen ist.

1.2 Darstellung von Dibortetrachlorid

Auch für die Darstellung des Dibortetrachlorids (**40**) wurde eine einfache Umhalogenierungsreaktion ausgehend von Dibortetrabromid (**38**) genutzt. Die Wahl fiel in diesem Fall auf Galliumtrichlorid als Chloridquelle und auf Hexan als Lösungsmittel (**Schema 11**).



Schema 11 Darstellung von Dibortetrachlorid (**40**).

Auch hier konnte der vollständige Reaktionsumsatz durch den Einsatz von 1.3 Äquivalenten Galliumtrichlorid erzielt werden. Die Verfolgung der Reaktion mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt, dass nach einer Reaktionsdauer von einer halben Stunde bei -78 °C und einer Stunde bei Raumtemperatur kein Eduktsignal (B_2Br_4 : $\delta(^{11}\text{B}) = 69.6$ ppm) detektiert werden kann. Eine neue Resonanz bei $\delta = 61.9$ ppm bestätigt die Bildung von Dibortetrachlorid (**40**) und steht im Einklang mit literaturbekannten Werten (B_2Cl_4 : $\delta(^{11}\text{B}) = 62$ ppm).^[102] Mittels Kurzwegdestillation konnten B_2Cl_4 und Hexan von den Galliumsalzen abgetrennt werden und, unter Annahme vollständiger Umsetzung, als Stammlösung eingesetzt werden. Diese erwies sich für mehrere Wochen bei -30 °C als lagerstabil. Um eine mögliche Separierung von B_2Cl_4 und dem Lösungsmittel zu untersuchen, wurde die Reaktion in niedrig siedenden Lösungsmitteln wiederholt. Die

Reaktion verlief auch in Pentan und Dichlormethan erfolgreich, jedoch konnte auch hier das Lösungsmittel nicht destillativ von B_2Cl_4 getrennt werden.

Ebenfalls wurde der Einsatz eines höher siedenden Lösungsmittels getestet, wobei die Wahl zunächst auf Toluol fiel. In diesem Fall zeigte die Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie keine quantitative Reaktion zu einem Produkt, sondern eine Vielzahl von Signalen im Bereich von $\delta = 60\text{--}70$ ppm. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Reaktion der Diboranspezies mit dem aromatischen Lösungsmittel, wie sie schon von *Fox* und *Wartik* im Jahr 1961 beschrieben wurde.^[131] Die Autoren postulieren hierbei eine langsame Adduktbildung von B_2Cl_4 und Benzol und anschließende Reaktion unter Bildung von Dichlorborylbenzol, Bortrichlorid und diverser unidentifizierbarer Nebenprodukte. Die Reaktionsdauer betrug jedoch mehrere Wochen. Im Gegensatz hierzu war die beschriebene Reaktion bereits nach einer Stunde abgeschlossen und es zeigte sich keine Veränderung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Eine Isolierung der Produkte gelang nicht. Ferner konnte zwischen der B_2Cl_4 -Hexan-Stammlösung und Benzol auch nach mehreren Wochen keine Reaktion beobachtet werden.

Um eine Reaktion mit dem Aromaten zu vermeiden, wurde ein aliphatisches Lösungsmittel gesucht, welches im Bereich von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $150\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssiger Phase vorliegt, um eine ausreichende Kühlung der Reaktion zu ermöglichen und eine anschließende Abtrennung von B_2Cl_4 zu realisieren. Die Wahl fiel hierbei auf das Isomerengemisch von Decalin (Decahydronaphthalin), dessen Schmelz- und Siedepunkt im gewünschten Bereich liegt (Smp: $-30.4\text{ }^\circ\text{C}$ (*trans*-Isomer), $-42.9\text{ }^\circ\text{C}$ (*cis*-Isomer); Sdp: $187.3\text{ }^\circ\text{C}$ (*trans*-Isomer), $195.8\text{ }^\circ\text{C}$ (*cis*-Isomer)).^[132] Die Reaktion wurde bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und für eine halbe Stunde bei dieser Temperatur und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Reaktionsdauer konnte der vollständige Umsatz ^{11}B -NMR-spektroskopisch festgestellt werden und reines B_2Cl_4 konnte mittels Kurzwegdestillation von den Galliumsalzen und vom Lösungsmittel abgetrennt und mit einer Ausbeute von 84 % erhalten werden. Die reine Verbindung erwies sich selbst bei tiefen Temperaturen als höchst pyrophor und konnte somit nur schwerlich gehandhabt werden. Durch Wiederaufnahme der Verbindung in CD_2Cl_2 konnten dennoch NMR-Spektren aufgenommen werden, welche im ^{11}B -NMR-Spektrum eine minimale Verunreinigung mit BCl_3 , jedoch keine Signale im 1H -NMR-Spektrum zeigten, was auf eine erfolgreiche Trennung vom Lösungsmittel schließen lässt.

Aufgrund der hohen Reaktivität der reinen Verbindung und der einfacheren Handhabung und Lagerung wurde für alle folgenden Versuche die Stammlösung von **40** in Hexan präferiert.

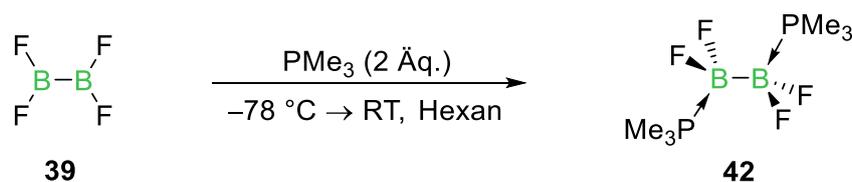
Auch in diesem Fall gelingt durch eine Analyse der Bindungsstärken eine Aussage über die Triebkraft der Reaktion. Die zu brechende Ga–Cl-Bindung (BDE = 481(13) kJ/mol) ist schwächer als die zu bildende B–Cl-Bindung (BDE = 536(29) kJ/mol) und die zu bildende Ga–Br-Bindung (BDE = 444(17) kJ/mol) im gleichen Zug stärker als die zu brechende B–Br-Bindung (BDE = 435(21) kJ/mol).^[130]

2 Reaktivität der Dibortetrahalogenide gegenüber Lewis-Basen

Während die elektrophile Natur des Bors viele Borverbindungen zu hervorragenden Kreuzkupplungsreagenzien macht, was seit Jahren in der organischen Synthese exzessiv genutzt wird, so ist sie auch der Grund für die relative Instabilität einer Vielzahl von Diboran(4)-Reagenzien (B_2X_4). Die meisten kommerziell erhältlichen Verbindungen, die gerade zur Synthese von Eduktbausteinen für Suzuki-Miyaura-Kupplungen herangezogen werden, sind durch Donorsubstituenten (z. B. $B_2(NMe_2)_4$, B_2Pin_2 und B_2Cat_2) derart thermodynamisch stabilisiert, dass sie eine Lagerung unter nicht-inerten Bedingungen über einen längeren Zeitraum tolerieren. Im Gegensatz hierzu bieten die Halogensubstituenten in Dibortetrahalogeniden diese Stabilisierung nicht und besitzen gerade mit den hochreaktiven Bor-Halogenbindungen eine Schwachstelle im Molekül, weshalb eine Lagerung nur unter inerten Bedingungen und bei tiefen Temperaturen (z. B. bei -40 °C für B_2Br_4) oder unter Lichtausschluss (für B_2I_4) erfolgen kann. Dies macht die Handhabung dieser Reagenzien zu einer Herausforderung, welche, wie in Kapitel 12.2 bereits beschrieben, häufig durch die Adduktbildung mit Lewis-Basen angegangen wurde.

2.1 Reaktivität von Dibortetrafluorid gegenüber Lewis-Basen

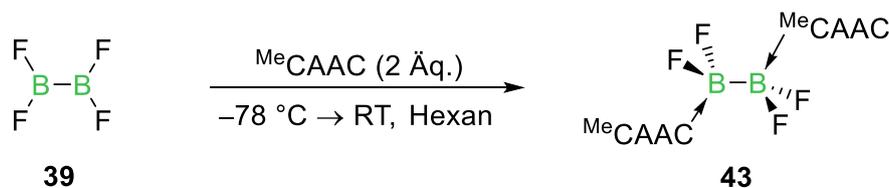
Im Jahr 2012 konnte *Dr. Jan Mies* im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass sich Phosphane zur Stabilisation von Dibortetrabromid eignen.^[133] Auch für die Stabilisierung und bessere Handhabbarkeit von B_2F_4 wurde deshalb zunächst die Lewis-Adduktbildung mit Trimethylphosphan getestet (**Schema 12**). Hierzu wurden zwei Äquivalente des Phosphans in Hexan vorgelegt und gekühlt. Dibortetrafluorid wurde mittels Vakuumtransfer direkt aus der Reaktionsmischung auf die Lewis-Base kondensiert.



Schema 12 Reaktivität von Dibortetrafluorid gegenüber Trimethylphosphan.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aufgenommen, welches eine Resonanz bei $\delta = -1.8$ ppm zeigt. Dieses liegt im Bereich für vierfach koordinierte Borzentren und ist im Vergleich zu dem von *Dr. Jan Mies* dargestellten $B_2Br_4(PMe_3)_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -7.3$ ppm) zu höherem Feld verschoben, was jedoch auch bei Austausch der Halogensubstituenten zu erwarten ist.^[134] Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine weniger selektive Reaktion, da hier drei Signale bei $\delta = -4.3$ ppm, $\delta = -10.0$ ppm und $\delta = -15.1$ ppm detektiert werden können. Diese liegen im Bereich des $B_2Br_4(PMe_3)_2$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -8.0$ ppm), weshalb kein Signal zweifelsfrei dem Produkt zugeordnet werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Wiederaufnahme in einem deuterierten Lösungsmittel (C_6D_6) konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen registriert werden, die auf eine Zersetzung des Produktes schließen lassen. Eine analysenreine Isolierung eines Produktes gelang nicht.

Weiterhin wurde die Stabilisierung des gasförmigen B_2F_4 mit einem σ -Donor und π -Akzeptor untersucht. Hierzu wurden zwei Äquivalente des cyclischen Alkyl(amino)carbans ($^{\text{Me}}\text{CAAC} = 1\text{-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden}$) in Hexan vorgelegt und wiederum das Diboran aus der Reaktionsmischung transferiert (**Schema 13**).



Schema 13 Reaktivit\u00e4t von Dibortetrafluorid gegen\u00fcber MeCAAC .

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte wiederum ein Signal im Bereich f\u00fcr vierfach koordinierte Borzentren ($\delta(^{11}\text{B}) = 0.1 \text{ ppm}$), welches ebenfalls tieffeldverschoben zu dem des bekannten $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{CAAC})_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -2.3 \text{ ppm}$)^[135] vorliegt. Auch hier wurde anschlie\u00dfend das L\u00f6sungsmittel entfernt und der farblose Feststoff zur weiteren Charakterisierung wieder in C_6D_6 aufgenommen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigten sich diverse neue Signale, die auf eine Zersetzung der Ausgangsverbindung hindeuten. Auch das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale, die dem protonierten Carben zugeordnet werden k\u00f6nnen und ebenfalls auf Zersetzung hinweisen.

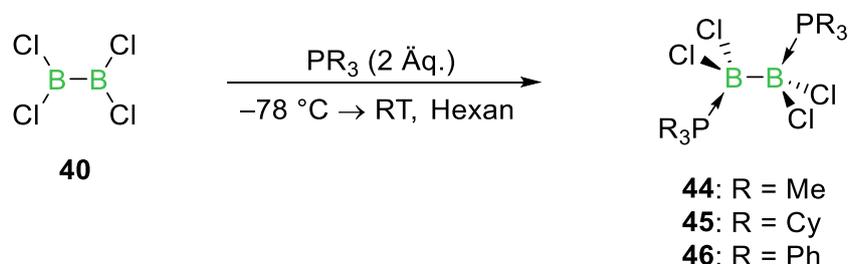
Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass beide Verbindungen eine gewisse Labilit\u00e4t im Vakuum aufweisen. Aus diesem Grund wurde weiterhin versucht, die Reaktionsmischung auf eine ges\u00e4ttigte L\u00f6sung einzuengen, um hierdurch eine Kristallisation der Addukte zu erreichen. Die Isolierung einer analysenreinen Verbindung schlug allerdings fehl.

2.2 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Lewis-Basen

2.2.1 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Phosphanen

Zur Stabilisierung von Dibortetrachlorid wurden zunächst zwei Trialkylphosphane und ein Triarylphosphan getestet, die jeweils einen unterschiedlichen sterischen Anspruch, als auch elektronische Eigenschaften besitzen. Diese Parameter können gerade bei Phosphan-Liganden hervorragend durch die von *Tolman* entwickelte Methode beschrieben werden, wobei der Kegelwinkel die Sterik und die CO-Streckschwingung in einem Nickelcarbonyl-Komplex die Donorfähigkeiten eines Liganden widerspiegeln.^[136] Die Kegelwinkel reichen hierbei bei den verwendeten Phosphanen von 118° für Trimethylphosphan (PMe₃), über 145° für Triphenylphosphan (PPh₃), bis 170° für Tricyclohexylphosphan (PCy₃). Für den elektronischen Parameter (TEP) kann der Zusammenhang zwischen der Schwächung der CO-Streckschwingung durch Population des antibindenden π^* -Orbitals und der Donorstärke des Liganden hergestellt werden. Die ausgewählten Phosphane können somit von PCy₃ ($\nu(\text{CO}) = 2056.4 \text{ cm}^{-1}$) über PMe₃ ($\nu(\text{CO}) = 2064.1 \text{ cm}^{-1}$) zu PPh₃ ($\nu(\text{CO}) = 2068.9 \text{ cm}^{-1}$) absteigend gereiht werden.

Zur Synthese der Addukte wurden die freien Phosphane jeweils in Hexan gelöst und bei tiefen Temperaturen zu einer B₂Cl₄-Hexan-Lösung zugegeben. Die Addukte fielen instantan aus der Reaktionsmischung aus, welche zur Vervollständigung der Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt wurde und die flüchtigen Bestandteile abgetrennt wurden. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan zur Abtrennung von freiem Phosphan konnten die Produkte als farblose Feststoffe in guten (**45**: 79 %) bis moderaten Ausbeuten (**44**: 59 % und **46**: 51 %) analysenrein isoliert werden.



Schema 14 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Phosphanen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **44** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 1.79 \text{ ppm}$ als virtuelles Triplett mit *Harris*-Struktur durch die Kopplung mit den magnetisch inäquivalenten

Phosphoratomen.^[137] Der Betrag von $^2J_{\text{P-H}}$ - und $^5J_{\text{P-H}}$ -Kopplung beträgt 11.60 Hz. Ein vergleichbares Signal kann im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 7.60$ ppm beobachtet werden, wobei sich hier der Betrag aus $^1J_{\text{P-C}}$ - und $^4J_{\text{P-C}}$ -Kopplung auf 41.81 Hz beläuft. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei $\delta = 0.3$ ppm detektiert werden, was auf ein vierfach koordiniertes Borzentrum hindeutet. Im Vergleich zur bromierten Variante $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -7.3$ ppm)^[134] und iodierten Variante $\text{B}_2\text{I}_4(\text{PMe}_3)_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -27$ ppm)^[138] ist das Signal tieffeldverschoben, was auch in der Reihe der SMe_2 -Addukte $\text{B}_2\text{X}_4(\text{SMe}_2)_2$ (X = Cl, Br, I) beobachtet werden konnte.^[110] Die Substitution der Halogenide des Dibortetrahalogenids zeigt hier eine Verschiebung des Signals von $\delta = -20$ ppm für $\text{B}_2\text{I}_4(\text{SMe}_2)_2$, über $\delta = -0.3$ ppm für die bromierte, bis hin zu $\delta = 7.3$ ppm für die chlorierte Verbindung. Das breite Signal von **44** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -8.5$ ppm ist hingegen kaum gegenüber dem des $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PMe}_3)_2$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -8.0$ ppm) verschoben.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen von **45** liegen im erwarteten aliphatischen Bereich. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal bei $\delta = 4.8$ ppm, welches zu dem Signal von **44** ($\delta(^{11}\text{B}) = 0.3$ ppm) tieffeldverschoben ist. Im Vergleich mit dem von $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = -4.3$ ppm)^[134] zeigt sich wiederum die bereits beschriebene Tieffeld-Verschiebung bei Substitution der Halogenide von Bromid zu Chlorid. Die ^{31}P -NMR-Resonanz von **45** liegt mit $\delta = 1.9$ ppm im erwarteten Bereich und zeigt eine leichte Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{PCy}_3)_2$ ($\delta(^{31}\text{P}) = -1.8$ ppm).

Für das Triphenylphosphan-Addukt finden sich im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls Signale im erwarteten aromatischen Bereich. Die ^{11}B -NMR-Resonanz liegt ebenfalls im Bereich für vierfach koordinierte Boratome und befindet sich mit $\delta = 3.4$ ppm zwischen den Resonanzen für **44** ($\delta(^{11}\text{B}) = 0.3$ ppm) und **45** ($\delta(^{11}\text{B}) = 4.8$ ppm).

Der Vergleich diverser Dibortetrahalogenid-Addukte zeigte, dass bei gegebenem Halogenid die Veränderung des ^{11}B -NMR-Signals Rückschluss auf die Donorstärke des jeweiligen Liganden gibt.^[134] Die so erhaltene Reihung der Donorstärken der eingesetzten Phosphanliganden ist konträr zu den TEP-Werten (*vide supra*). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der sterischen Ausdehnung der Liganden liegen, die im Weiteren anhand der Röntgenstrukturanalysen von **44** und **45** betrachtet werden sollen (**Abbildung 16**). Geeignete Kristalle von **44** und **45** konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Dichlormethan- bzw. Benzollösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Struktur von Verbindung **44** besitzt ein Inversionszentrum zwischen den beiden Boratomen und die asymmetrische Einheit beinhaltet ein BCl_2PMe_3 -Fragment.

Auch die Bindungslängen und Winkel der BCl_2PCy_3 -Fragmente in Verbindung **45** sind annähernd gleich, weshalb diese bei beiden Verbindungen nur für eine Molekülhälfte diskutiert werden. Die Bor-Bor-Bindungslängen befinden sich mit $d(\text{B1}-\text{B1}') = 1.718(2) \text{ \AA}$ (**44**) bzw. $d(\text{B1}-\text{B2}) = 1.735(8) \text{ \AA}$ (**45**) im Bereich von Einfachbindungen ($d(\text{B}-\text{B}) = 1.7 \text{ \AA}$).^[87] Die Bindungen der Boratome zu den Chloratomen sind annähernd gleich lang (**44**: $d(\text{B1}-\text{Cl1}) = 1.900(1) \text{ \AA}$, $d(\text{B1}-\text{Cl2}) = 1.889(1) \text{ \AA}$ und **45**: $d(\text{B1}-\text{Cl1}) = 1.891(5) \text{ \AA}$, $d(\text{B1}-\text{Cl2}) = 1.893(5) \text{ \AA}$) und sind im Vergleich zu B-Cl-Einfachbindungen in sp^2 -hybridisierten Borverbindungen, wie z. B. BCl_3 , deutlich verlängert ($d(\text{B}-\text{Cl}) = 1.72(1) \text{ \AA}$).^[130] Die Bindungen zwischen den Borzentren und den Phosphanliganden liegen mit $d(\text{B1}-\text{P1}) = 1.963(1) \text{ \AA}$ (**44**) und $d(\text{B1}-\text{P1}) = 2.035(5) \text{ \AA}$ (**45**) im Bereich leicht verlängerter Einfachbindungen ($d(\text{B}-\text{P}) = 1.93 \text{ \AA}$).^[139] was auf die dative Natur dieser Bindungen hindeutet. Die B-P-Bindung in **45** ist im Vergleich zu **44** um 4 % verlängert, was auf den größeren sterischen Einfluss des Tricyclohexylphosphanliganden zurückzuführen ist. Die $\text{B1}'/\text{B2}-\text{B1}-\text{P1}$ -Winkel (**44**: $116.07(8)^\circ$ bzw. **45**: $117.2(3)^\circ$) sind aufgrund der Sterik der Liganden im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von 109.5° aufgeweitet. Infolgedessen weichen auch die übrigen Bindungswinkel um das Boratom (**44**: $112.78(8)^\circ$ – $102.52(6)^\circ$; **45**: $115.1(3)^\circ$ – $103.2(2)^\circ$) von einer ideal tetraedrischen Umgebung, wie sie für ein sp^3 -hybridisiertes Borzentrum zu erwarten wäre, geringfügig ab. Während die Liganden im PMe_3 -Addukt **44** mit einem $\text{P1}-\text{B1}-\text{B1}'-\text{P1}'$ -Torsionswinkel von exakt 180.00° perfekt gestaffelt angeordnet sind, kann für den sterisch anspruchsvolleren PCy_3 -Liganden eine Anordnung festgestellt werden, die mit einem $\text{P1}-\text{B1}-\text{B2}-\text{P2}$ -Torsionswinkel von $162.2(2)^\circ$, leicht von der gestaffelten Konformation abweicht. Durch den Vergleich weiterer Dibortetrahalogenid-Lewis-Basen-Addukte konnte in dieser Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass eine direkte Abhängigkeit zwischen dem sterischen Anspruch der Lewis-Base und der Abweichung von der ideal gestaffelten Konformation besteht.^[134]

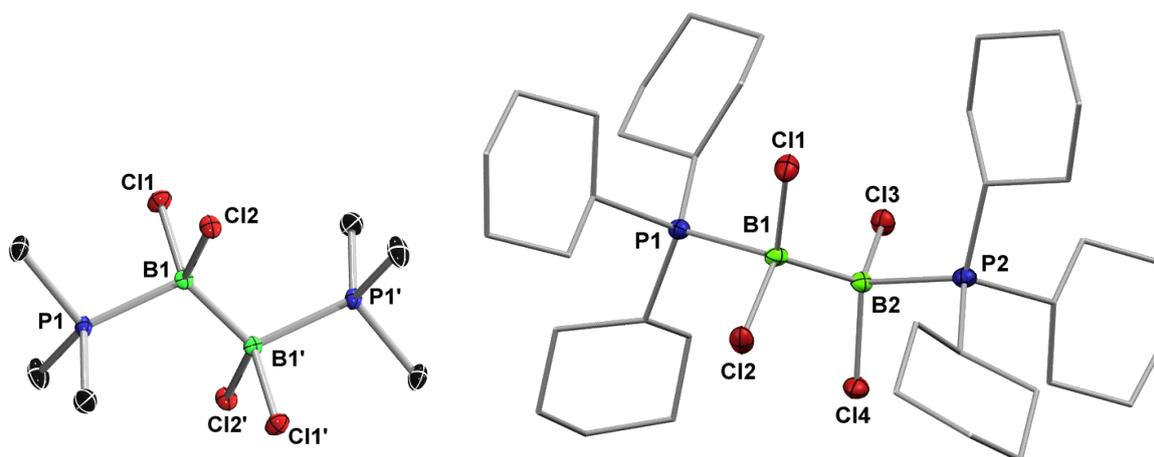
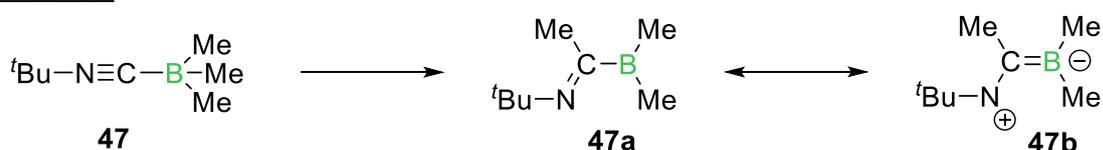


Abbildung 16 Molekülstrukturen von **44** (links) und **45** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der Cyclohexylsubstituenten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **44**: B1–B1' 1.718(2), B1–Cl1 1.900(1), B1–Cl2 1.889(1), B1–P1 1.963(1); P1–B1–B1' 116.07(8), Cl1–B1–B1' 112.73(8), Cl2–B1–B1' 112.49(8), Cl1–B1–Cl2 109.26(6), P1–B1–Cl1 102.87(6), P1–B1–Cl2 102.52(6), P1–B1–B1'–P1' 180.00. **45**: B1–B2 1.735(8), B1–Cl1 1.891(5), B1–Cl2 1.893(5), B1–P1 2.035(5); P1–B1–B2 117.2(3), Cl1–B1–B2 115.1(3), Cl2–B1–B2 110.0(3), Cl1–B1–Cl2 106.8(3), P1–B1–Cl1 103.5(2), P1–B1–Cl2 103.2(2), P1–B1–B2–P2 162.2(2).

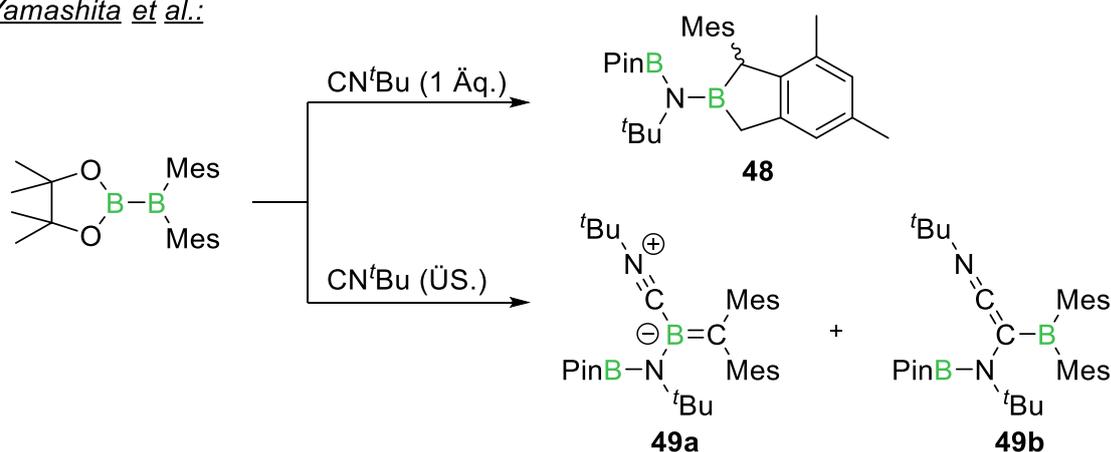
2.2.2 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber *tert*-Butylisocyanid

Isocyanide, welche isoster zu Kohlenstoffmonoxid sind, sind als gute Komplexliganden aufgrund ihrer starken σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten bekannt. Das erste Lewis-Basen-Addukt mit einem Boran (**47**) konnte im Jahr 1964 von *Casanova* und *Schuster* durch Umsetzung von *tert*-Butylisocyanid mit Trimethylboran dargestellt werden (**Schema 15**, oben).^[140]

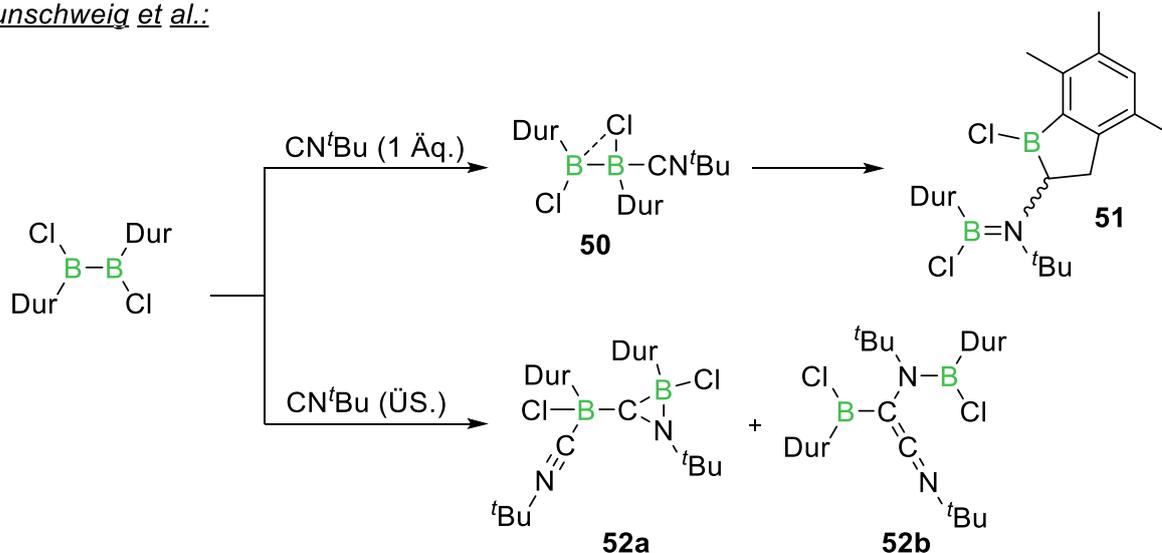
Casanova:



Yamashita et al.:



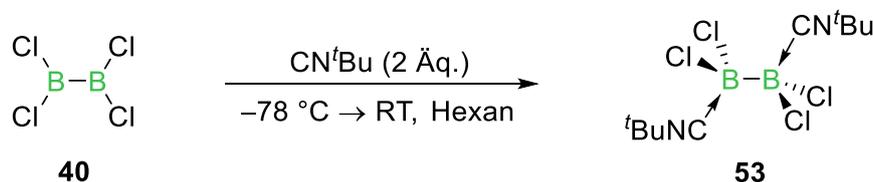
Braunschweig et al.:



Schema 15 Umlagerung des *tert*-Butylisocyanid-Trimethylboran-Adduktes von *Casanova* und *Schuster* (oben).^[140] Umlagerung von Isocyanid-Diboran-Addukten zur Darstellung von 2-Boraindanen durch *Yamashita* (Mitte) bzw. 1-Boraindanen anhand eines Beispiels durch *Braunschweig* (unten).^[141-142]

Für das resultierende Addukt konnte selbst im Festkörper die Migration eines Methylrestes (**47a** und **47b**) festgestellt werden, was ein erstes Beispiel für die Labilität dieser Substanzklasse darstellt (**Schema 15**, oben). Fünfzig Jahre später konnte zunächst die Gruppe um *Yamashita* und später *Braunschweig* und Mitarbeiter zeigen, dass derartige Umlagerungen von *Isocyanid*-Diboran-Addukten zur Darstellung von 2- bzw. 1-Borainanen (**48** bzw. **51**) genutzt werden können (**Schema 15**, Mitte und unten).^[141-142] In beiden Veröffentlichungen wurden auch mechanistische Untersuchungen, durch die Zugabe eines Überschusses *Isocyanid*, angestellt. Die erhaltenen Verbindungen **49a** und **49b** bzw. **52a** und **52b** stellen *Isocyanid*-stabilisierte Zwischenstufen der Reaktion dar (**Schema 15**, Mitte und unten). Der Reaktionsmechanismus wurde jeweils durch DFT-Rechnungen untermauert.

Für die Reaktion von Dibortetrachlorid mit *tert*-Butylisocyanid wurden zunächst äquimolare Mengen der Reagenzien eingesetzt und diese bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Hexan zur Reaktion gebracht. Die Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigte eine Resonanz bei $\delta = 62.0\text{ ppm}$, die der Ausgangsverbindung B_2Cl_4 (**40**: $\delta(^{11}\text{B}) = 61.9\text{ ppm}$) zugeordnet werden konnte sowie ein neues Signal bei $\delta = -5.2\text{ ppm}$. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalentes *Isocyanid* kann lediglich das Hochfeldsignal detektiert werden und keine Resonanz im Tieffeldbereich. Es ist davon auszugehen, dass sich auch bei der Umsetzung mit einem Äquivalent kein Monoaddukt, vergleichbar zu der instabilen Zwischenstufe **50** (**Schema 15**, unten), gebildet hat, sondern direkt eine Addition von zwei *Isocyanid*-Molekülen stattfindet. Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten *Isocyanid* konnte direkt eine selektive Reaktion zu dem Bisaddukt **53** beobachtet werden, welches als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 47 % isoliert werden konnte (**Schema 16**).



Schema 16 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber *tert*-Butylisocyanid.

Die ^{11}B -NMR-Resonanz zeigt die typische Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Bis(*tert*-butylisocyanid)-Dibortetrahalogenid-Addukten von $\delta = -43.1\text{ ppm}$ für $\text{B}_2\text{I}_4(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ ^[134] über $\delta = -16.5\text{ ppm}$ für $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ ^[143] bis hin zu $\delta = -5.2\text{ ppm}$ für $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CN}^t\text{Bu})_2$. Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei $\delta = 1.62\text{ ppm}$ der

Zielverbindung **53** zugeordnet werden. Während für die bromierte bzw. iodierte Variante Kristalle für eine Strukturaufklärung erhalten werden konnten und sich die Verbindungen in Lösung als stabil erwiesen,^[134] konnte für **53** bereits nach einem Tag in C₆D₆ (**Abbildung 18**) neue Resonanzen im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 7.3$ ppm und $\delta = -7.0$ ppm beobachtet werden. Auch in CD₂Cl₂ zeigten sich nach zwei Tagen vergleichbare Signale sowie weitere Resonanzen bei $\delta = 33.0$ ppm und $\delta = 50.5$ ppm, welche nach vier Tagen auch in C₆D₆ detektiert werden konnten. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Yamashita et al.* und *Braunschweig et al.* kann in diesem Fall eine finale Umlagerung zu einem Boraindan aufgrund der fehlenden Arylsubstituenten und somit fehlenden Möglichkeit zur C–H-Aktivierung ausgeschlossen werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit zur Bildung analoger Intermediate wie **49a** und **49b** bzw. **52a** und **52b** (**Schema 15**, Mitte und unten). In **Abbildung 17** sind die entsprechenden Möglichkeiten zur Umlagerung für Verbindung **53** dargestellt. Für Verbindungen **53a–c** wurden DFT/GIAO-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d)-Niveau) zur Bestimmung der ¹¹B-NMR-Verschiebungen von *Merlin Heß* und *Dr. William C. Ewing* durchgeführt. Für Struktur **53a** würde die Resonanz bei $\delta = 33.0$ ppm gut mit dem berechneten Wert für die endständige BCl₂-Einheit ($\delta = 34.5$ ppm) übereinstimmen. Die berechnete Resonanz für das interne Boratom ($\delta = 12.0$ ppm) könnte mit dem Signal bei $\delta = 7.3$ ppm übereinstimmen, jedoch wäre für die Umlagerung zu Verbindung **53a** die Wanderung von zwei Chloratomen von einem Boratom zu einem Kohlenstoffatom nötig. Dies ist aufgrund der stärkeren B–Cl-Bindung im Vergleich zur C–Cl-Bindung (BDE(B–Cl) = 536(29) kJ/mol vs. BDE(C–Cl) = 397(29) kJ/mol)^[130] energetisch ungünstig und sollte dementsprechend nicht ablaufen. Für die wahrscheinlichere Umlagerung zu Verbindung **53b** stimmen die berechneten ($\delta = 35.9$ und 53.4 ppm) und die experimentell gefundenen ¹¹B-NMR-Resonanzen ($\delta = 33.0$ und 50.5 ppm) gut überein. Auch für die Insertion des Isocyanid-Kohlenstoffes in die B–B-Bindung und interne Ausbildung eines Azaborirans (BCN-Dreiring) wie in Verbindung **53c** liegt das experimentell gefundene Signal ($\delta = -7.0$ ppm) im Bereich der berechneten Verschiebungen ($\delta = -8.1$ und -8.6 ppm). Hier könnte es aufgrund der sehr ähnlichen Werte zu einer Signalüberlagerung kommen, weshalb experimentell nur ein Signal detektiert werden kann. Das zusätzlich gefundene Signal bei $\delta = 7.3$ ppm deutet auf das Vorliegen des Tetrachloroborat-Anions hin, welches häufig als Zersetzungsprodukt bei Reaktionen von Bor-Chlor-Verbindungen auftritt.

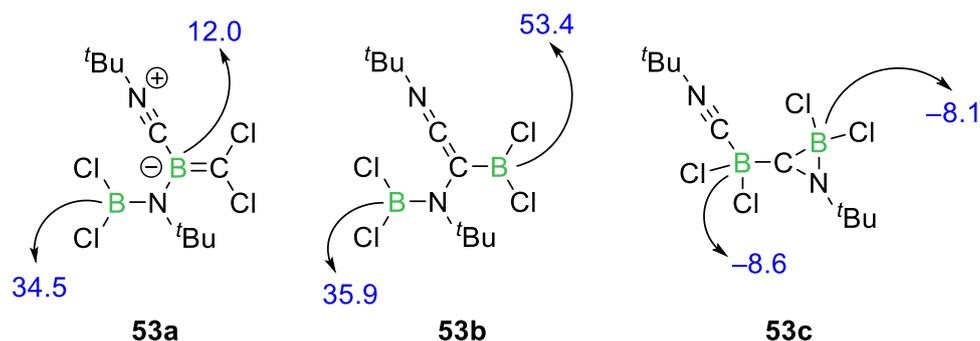


Abbildung 17 Möglichkeiten zur Umlagerung des Bis(*tert*-butylisocyanid)-Dibortetrachlorid-Addukts (**53**) und deren berechnete ^{11}B -NMR-Verschiebungen (blau).

Zur Vervollständigung der Umlagerungen wurden die Reaktionsmischungen zunächst für eine Stunde, dann für einen Tag auf 60 °C geheizt. Für beide Lösungsmittel konnte zunächst eine unvollständige Reaktion und anschließend lediglich Zersetzung beobachtet werden (**Abbildung 18**). Selbst nach acht Wochen bei Raumtemperatur kann keine vollständige Reaktion beobachtet werden. Die Zugabe weiterer Äquivalente Isocyanid führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Isolierung einzelner Reaktionsprodukte bzw. Kristallisation zur strukturellen Charakterisierung gelang nicht.

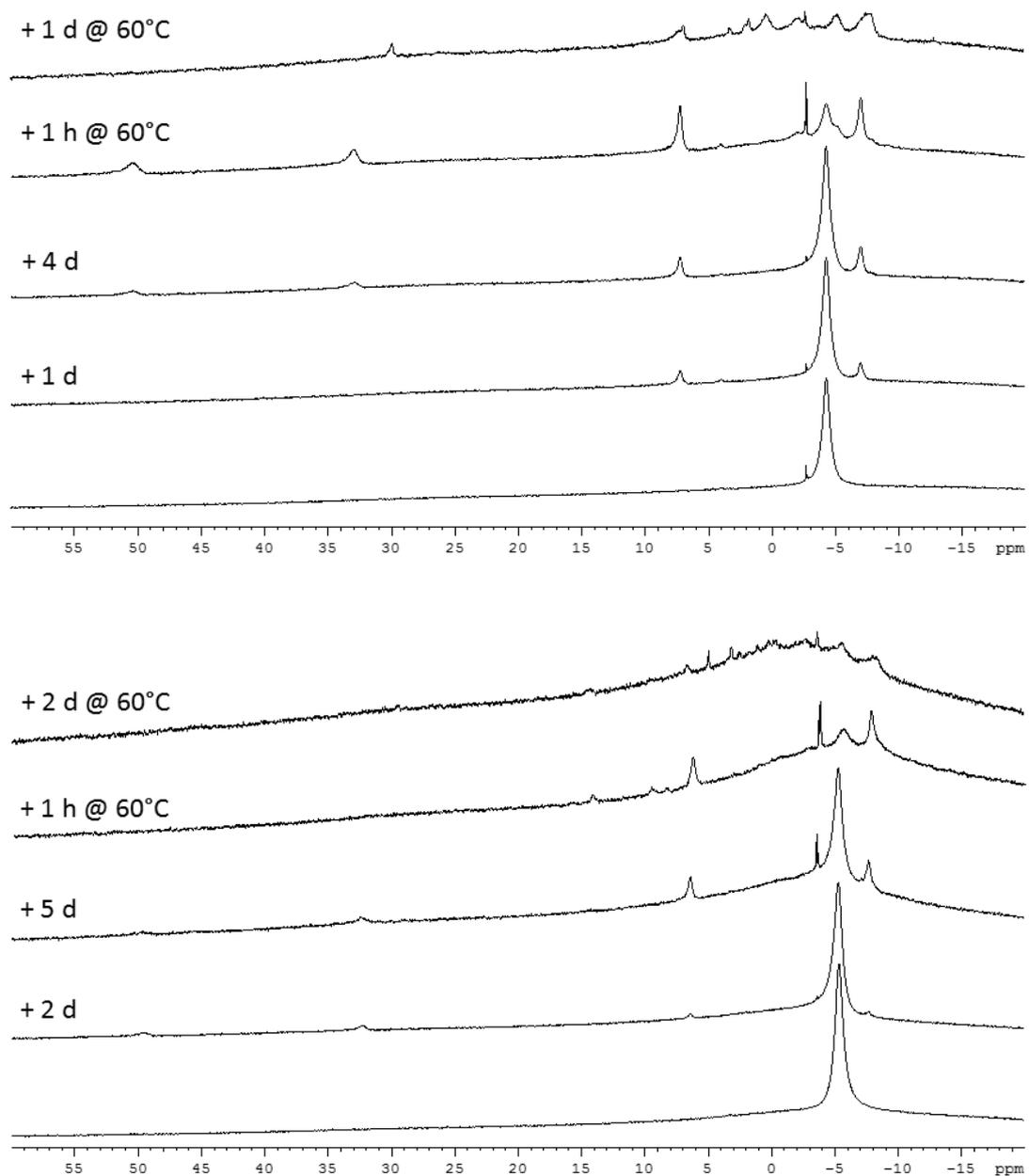
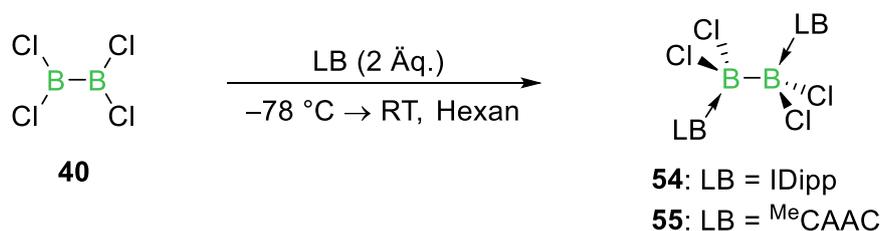


Abbildung 18 Zersetzung des Bis(*tert*-butylisocyanid)-Dibortetrachlorid-Addukts (**53**) in C_6D_6 (oben) und CD_2Cl_2 (unten).

2.2.3 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Singulett-Carbenen

Gerade der Einsatz von Singulett-Carbenen, wie NHCs und CAACs, zur Stabilisierung von Dibortetrabromid und dessen anschließende Reduktion führte in den vergangenen Jahren zu bemerkenswerten Durchbrüchen in der Chemie der Bor-Bor-Mehrfachbindungen.^[87] Zur Stabilisierung von Dibortetrachlorid wurden nun als Vertreter der Klasse der NHCs das häufig verwendete IDipp (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) und als Vertreter der Klasse der CAACs das frei isolierbare ^{Me}CAAC ausgewählt. Zur Synthese der entsprechenden Addukte wurden die freien Carbene in Hexan gelöst und bei tiefen Temperaturen zu einer B₂Cl₄-Hexan-Lösung zugetropft. Auch diese Addukte stellten sich als sehr schwer löslich in Hexan dar, weshalb **54** und **55** einfach von den flüchtigen Bestandteilen getrennt werden konnten und durch mehrmaliges Waschen mit Hexan in Ausbeuten von 72 % bzw. 76 % als analysenreine, farblose Feststoffe erhalten werden konnten.



Schema 17 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Singulett-Carbenen.

Wie bereits bei den vorangegangenen Addukten, wird auch hier eine deutliche Hochfeld-Verschiebung des ¹¹B-NMR-Signals vom freien B₂Cl₄ ($\delta(^{11}\text{B}) = 61.9 \text{ ppm}$) zum B₂Cl₄(IDipp)₂ (**54**: $\delta(^{11}\text{B}) = 1.5 \text{ ppm}$) festgestellt. Der Vergleich mit B₂Br₄(IDipp)₂ ($\delta(^{11}\text{B}) = -4.8 \text{ ppm}$)^[113] zeigt wiederum die typische ¹¹B-NMR-Verschiebung der Resonanzen, die mit dem Halogenaustausch eines Dibortetrahalogenid-Addukts einhergeht. Das ¹H-NMR-Spektrum von **54** ist hochsymmetrisch, was auf eine schnelle Rotation der Liganden bezüglich der NMR-Zeitskala hinweist. Die aromatischen Protonen in *para*- und *meta*-Position der 2,6-Diisopropylphenylgruppen können als Triplet bei $\delta = 7.52 \text{ ppm}$ bzw. als Dublett bei $\delta = 7.31 \text{ ppm}$ in einem Verhältnis von 1:2 detektiert werden, deren ³J_{H-H}-Kopplung einen Betrag von 7.8 Hz aufweist. Bei $\delta = 7.16 \text{ ppm}$ kann eine Resonanz den olefinischen Protonen des NHC-Rückgrats zugeordnet werden. Für die Isopropyl-Gruppen kann ein Signalsatz bestehend aus einem Septett bei $\delta = 2.62 \text{ ppm}$ und

zwei Dubletts bei $\delta = 1.35$ und 1.14 ppm im Verhältnis 1:3:3 detektiert werden, wobei die Protonen über drei Bindungen mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz koppeln. Zur Bestätigung des Strukturvorschlags wurden außerdem ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei werden zwei Resonanzen bei $\delta = 145.9$ und 134.7 ppm für die quartären Kohlenstoffatome in *ipso*- und *ortho*-Stellung der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten detektiert. Die borgebundenen Kohlenstoffatome können aufgrund des ausgeprägten Quadrupolmoments der benachbarten Boratome nicht aufgelöst werden. Die Kohlenstoffatome des Imidazol-Yliden-Rückgrats finden sich als eine scharfe Resonanz bei $\delta = 125.3$ ppm. Die protonen tragenden Kohlenstoffatome in *para*- und *meta*-Position des Aromaten zeigen zwei Signale bei $\delta = 131.1$ ppm bzw. $\delta = 124.3$ ppm, welche mittels eines HSQC-Experiments zugeordnet werden konnten. Für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten können zwei Signale im Hochfeldbereich des ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bei $\delta = 25.8$ und 22.6 ppm gefunden werden. Auch die Resonanz für die Methineinheit befindet sich mit $\delta = 29.7$ ppm im Bereich für aliphatische Kohlenstoffatome.

Die Stabilisierung mit einem cyclischen Alkyl(amino)carben führt ebenfalls zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt mit zwei sp^3 -hybridisierten Borzentren, welche sich durch eine im Vergleich zum Edukt (B_2Cl_4 : $\delta({}^{11}\text{B}) = 61.9$ ppm) hochfeldverschobene Resonanz bei $\delta = 2.6$ ppm auszeichnen. Hier zeigt sich ebenfalls die in allen vorangegangenen Beispielen gezeigte Tieffeldverschiebung von ca. 5 ppm des ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signals für $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CAAC})_2$ gegenüber $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{CAAC})_2$ ($\delta({}^{11}\text{B}) = -2.3$ ppm).^[135] Auch für das CAAC-Addukt **55** kann aufgrund der symmetrischen Signalverteilung im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von einer freien Rotation der Liganden um die B–C-Bindungsachse ausgegangen werden. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich die Signale für die Protonen in *para*- und *meta*-Position des 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten, welche als Triplett bei $\delta = 7.43$ ppm bzw. als Dublett bei $\delta = 7.26$ ppm in einem Verhältnis von 1:2 detektiert werden können. Die Kopplungskonstante beträgt hierbei ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz. Für die Isopropyleinheiten der aromatischen Substituenten kann ein Signalsatz bestehend aus einem Septett bei $\delta = 2.73$ ppm für die Methineinheit, als auch zwei Dubletts bei $\delta = 1.32$ ppm und $\delta = 1.31$ ppm für die Methylgruppen im Verhältnis 1:3:3 registriert werden, welche über eine ${}^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung von 6.6 Hz wechselwirken. Die Protonen der direkt im Pyrrolidin-Ring befindlichen Methylengruppe zeigen ein Singulett bei $\delta = 2.19$ ppm. Die Pyrrolidin-gebundenen CH_3 -Gruppen in direkter Nachbarschaft zum

Carbenkohlenstoffatom werden als Singulett bei $\delta = 1.85$ ppm detektiert, während die Methylgruppen im Rückgrat als scharfes Signal bei $\delta = 1.43$ ppm registriert werden können. Zur Verifizierung des Strukturvorschlages wurden ebenfalls ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **55** aufgenommen. Hierbei können für die quartären Kohlenstoffatome in *ipso*- und *ortho*-Position der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten Resonanzen bei $\delta = 145.4$ ppm bzw. $\delta = 132.6$ ppm detektiert werden. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Methineinheiten in *meta*- und *para*-Position können bei $\delta = 125.3$ ppm bzw. $\delta = 130.2$ ppm registriert werden. Die borgebundenen Kohlenstoffatome können aufgrund der Quadrupolverbreiterung nicht detektiert werden. Die quartären Kohlenstoffatome des Pyrrolidinrings in α -Position zum Stickstoffatom, als auch in α -Position zum Carbenkohlenstoffatom zeigen Signale bei $\delta = 80.4$ ppm bzw. $\delta = 54.8$ ppm. Für die Methylengruppe kann ein Signal bei $\delta = 52.0$ ppm detektiert werden. Für die Methylgruppen am Pyrrolidinring können zwei Signale bei $\delta = 31.1$ ppm und $\delta = 29.1$ ppm registriert werden. Die Isopropylgruppen zeigen Signale für die Methingruppen bei $\delta = 29.5$ ppm und zwei Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 26.3$ ppm und $\delta = 24.8$ ppm. Aus einer gesättigten Hexanlösung der analysenreinen Verbindung **55** konnte bei Raumtemperatur kristallines Material zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 19**). Die B1–B2-Bindungslänge liegt mit $1.759(5)$ Å im Bereich einer Einfachbindung. Der Vergleich mit dem bromierten Derivat $\text{B}_2\text{Br}_4(\text{CAAC})_2$ ($d(\text{B1–B2}) = 1.754(5)$ Å)^[135] zeigt, dass für einen gegebenen Liganden die Bor-Bor-Bindungslängen nahezu identisch sind. Die Bindung zwischen Borzentrum und Carbenkohlenstoffatom kann mit $d(\text{B1–C1}) = 1.670(5)$ Å als koordinative Bindung beschrieben werden. Die π -Wechselwirkung zwischen Stickstoffatom und Carbenkohlenstoffatom innerhalb des Pyrrolidinrings des CAAC-Liganden kann anhand der C1–N1-Bindungslänge veranschaulicht werden (vgl. **Abbildung 9**). Diese entspricht mit $1.313(4)$ Å einer C=N-Doppelbindung ($d(\text{C=N}) = 1.32$ Å).^[130] Aufgrund der sterischen Ausdehnung des Carbenliganden weicht die Umgebung des Borzentrums deutlich von einem idealen Tetraeder ab, was sich vornehmlich im vergrößerten C1–B1–B2-Bindungswinkel von $120.9(3)^\circ$ manifestiert. Die Chloridatome weichen ebenfalls der Sterik des Liganden und insbesondere des Diisopropylphenylrestes, was an der Stauchung des C1–B1–Cl2-Winkels ($96.3(2)^\circ$) von 15 % gegenüber dem C1–B2–Cl1-Winkel ($110.9(2)^\circ$) deutlich ersichtlich wird. Trotz des hohen sterischen Anspruchs des CAAC-Liganden liegt $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CAAC})_2$, im Gegensatz zu

$B_2Cl_4(PCy_3)_2$ (**45**), in einer gestaffelten Konformation vor. Der C1-B1-B2-C2-Torsionswinkel weicht mit $178.0(3)^\circ$ nur geringfügig von der perfekten *trans*-Anordnung ab, was darauf hindeutet, dass die elektronischen Effekte für diesen Liganden die sterischen Wechselwirkungen überwiegen.^[134]

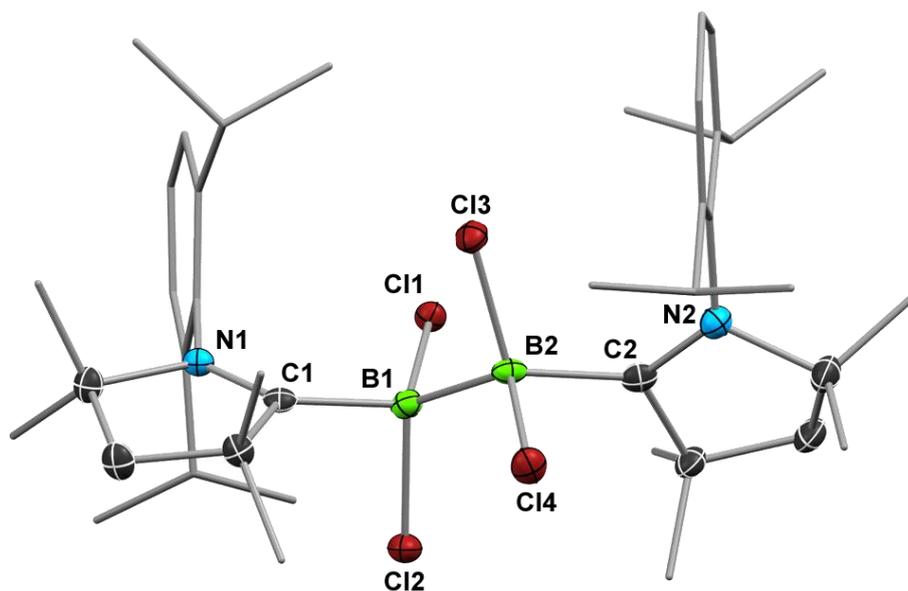


Abbildung 19 Molekülstruktur von **55** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten sowie ein Hexanmolekül nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.759(5), B1–Cl1 1.884(3), B1–Cl2 1.931(4), B1–C1 1.670(5), C1–N1 1.313(4); C1–B1–B2 120.9(3), Cl1–B1–B2 104.5(2), Cl2–B1–B2 116.3(2), Cl1–B1–Cl2 107.4(2), C1–B1–Cl1 110.9(2), C1–B1–Cl2 96.3(2), C1–B1–B2–C2 178.0(3).

gut mit den von *Keller et al.* bzw. *Kinjo et al.* synthetisierten $B_2Cl_4(PTMS_3)$ ($\delta(^{11}B) = 69.5$ und -0.9 ppm) bzw. $B_2Br_4(^B)CAAC$ ($\delta(^{11}B) = 67.3$ und -6.3 ppm) überein.^[112, 144] Zur Darstellung eines unsymmetrisch stabilisierten Diborans wurden die Reaktionsmischungen von **56** und **57** je mit einem weiteren Äquivalent einer Lewis-Base bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Für **56** wurden hierfür PCy_3 und die *N*-heterocyclischen Carbene *IMe*, *IⁱPr* und *IMes* eingesetzt, wobei bei **57** *IDipp* als zweite Base zum Einsatz kam. Die Reaktion verlief in allen Fällen unselektiv und im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte jeweils eine Vielzahl von Signalen detektiert werden, von denen keines einem Produkt zweifelsfrei zugeordnet werden konnte. Eine Isolierung eines Produktes durch Kristallisation oder Sublimation gelang ebenfalls nicht. Um mögliche Nebenreaktionen zu minimieren, sollten nun zunächst die Monoaddukte **56** und **57** isoliert werden. Hierzu wurde zunächst das Lösungsmittel bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum entfernt und eine gesättigte Lösung der farblosen Feststoffe in Chloroform langsam eingengt. Im Fall von $B_2Cl_4(IDipp)$ (**56**) konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche jedoch eine andere als die erwartete sp^2 - sp^3 -Diboran-Struktur zeigt (**Abbildung 20**). NMR-spektroskopische Untersuchungen der wieder gelösten Kristalle zeigen, dass sich eine kationische Spezies mit einem verbrückenden Chloridatom und einem BCl_4 -Gegenion **58** gebildet hat. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann nun eine Resonanz bei $\delta = 36.6$ ppm für die B_2 -Einheit, als auch ein scharfes Signal bei $\delta = 6.9$ ppm für das BCl_4 -Anion detektiert werden. Die Signale des 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums sind im Vergleich zum klassischen Bisaddukt $B_2Cl_4(IDipp)_2$ (**54**) nur geringfügig verschoben. In der hochaufgelösten Masse kann eine Spezies der Zusammensetzung $B_2Cl_3(IDipp)_2$ detektiert werden. Eine Kristallisation der ursprünglichen Verbindung **56** in der Kälte schlug fehl. Auch für $B_2Cl_4(PCy_3)$ (**57**) konnten keine Kristalle erhalten werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer gelösten Probe nach 24 h ergab jedoch ebenfalls Anzeichen für die Bildung einer neuen Spezies. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten ebenfalls zwei neue Signale bei $\delta = 36.5$ ppm für die B_2 -Einheit und bei $\delta = 6.9$ ppm für das BCl_4 -Anion registriert werden, jedoch zeigen sich hier auch weitere Signale, die für eine Zersetzung der Verbindung sprechen. Die Isolierung eines analysenreinen Produktes schlug fehl.

Aus der Struktur von Verbindung **58** geht hervor, dass es sich bei der Bor-Bor-Bindung ($d(B1-B2) = 1.676(6)$ Å) um eine Einfachbindung ($d(B-B) = 1.7$ Å)^[87] handelt, die von einem Chloratom verbrückt wird. Die Bindungslängen dieses verbrückenden Chloratoms

Cl2 zu den beiden Boratomen B1 und B2 ($d(\text{B1}-\text{Cl2}) = 1.988(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{B2}-\text{Cl2}) = 2.258(4) \text{ \AA}$) zeigen einen Unterschied von 14 % und somit eine unsymmetrische Verbrückung des Chloratoms. Die NMR-spektroskopischen Daten in gelöster Form zeigen jedoch für die beiden Boratome nur eine Resonanz, weshalb davon auszugehen ist, dass in Lösung eine Fluktuation des Chloratoms zwischen den beiden Boratomen möglich ist. Die Bindungslängen der jeweiligen Boratome zu den Carbenkohlenstoffatomen liegen mit $d(\text{B1}-\text{C1}) = 1.620(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{B2}-\text{C2}) = 1.617(5) \text{ \AA}$ im Bereich leicht verlängerter Einfachbindungen ($d(\text{B}-\text{C}) = 1.56(1) \text{ \AA}$),^[130] was ihre Beschreibung als dative Bindungen unterstützt. Im Vergleich mit dem klassischen Bisaddukt $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CAAC})_2$ ($d(\text{B1}-\text{C1}) = 1.670(5) \text{ \AA}$) zeigt sich jedoch eine deutliche Kontraktion der Bindungslänge, was möglicherweise auf die geringere sterische Überfrachtung und die positive Ladung des Moleküls zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist die beinahe trigonal planare Umgebung der beiden Boratome (Cl1, B2 und C1 um B1 bzw. Cl3, B1 und C2 um B2) mit Winkelsummen von 355° und 360° , was einen sehr geringen Einfluss des verbrückenden Chloratoms C2 auf die Geometrie der Verbindung nahelegt.

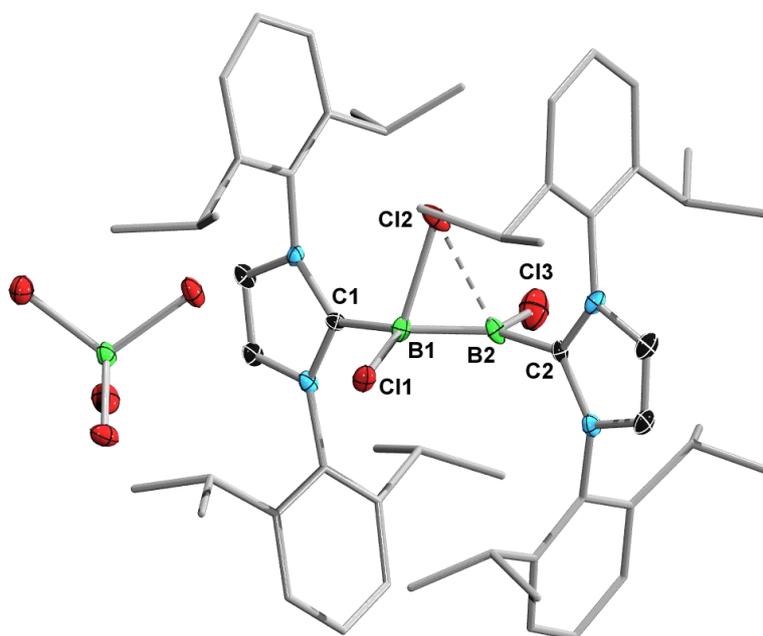
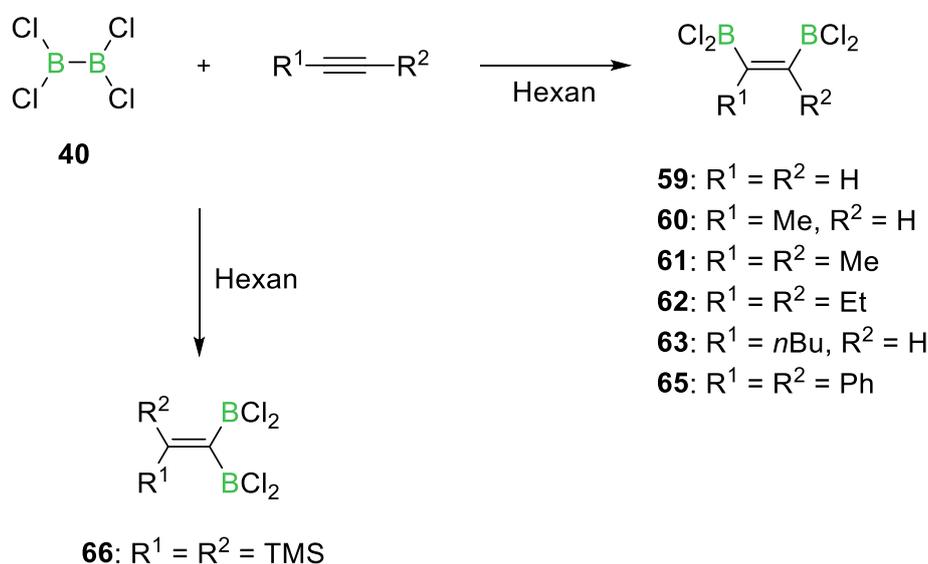


Abbildung 20 Molekülstruktur von **58** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten sowie ein Lösungsmittelmolekül nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1–B1 1.620(5), Cl1–B1 1.826(5), B1–B2 1.676(6), B2–C2 1.617(5), B2–Cl3 1.739(5), B2–Cl2 2.258(4), B1–Cl2 1.988(4); B1–Cl2–B2 45.9(2), Cl1–B1–B2–Cl3 163.0(2), C1–B1–B2–C2 170.5(3), Cl1–B1–B2–C2 17.0(5), C1–B1–B2–Cl3 9.5(5).

3 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Wie bereits in Kapitel I erwähnt, reagiert Dibortetrachlorid mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in einer Additionsreaktion zu Diborylalkenen. Diese Versuche wurden in Anlehnung an die Literaturvorschriften von *Siebert et al.* und *Welch et al.* durchgeführt.^[145-146] Neben den vier symmetrischen Alkinen (Acetylen, 2-Butin, 3-Hexin und Diphenylacetylen), wurde auch die Addition an zwei asymmetrische, terminale Alkine (Propin und 1-Hexin) getestet. Weiterhin wurde die ebenfalls von *Siebert et al.* im Jahr 1989 beschriebene Addition von Dibortetrachlorid an Bis(trimethylsilyl)acetylen nachvollzogen (**Schema 19, Tabelle 2**).^[146]



Schema 19 Reaktivität von Dibortetrachlorid gegenüber Alkinen. Die Reaktionsbedingungen sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2 Reaktionsbedingungen bei der Addition von Dibortetrachlorid an Alkine.

Eintrag	Alkin (Äquivalente)	Temperatur	Reaktionsdauer
1	Acetylen (ÜS)	-40 °C → RT	45 min
2	Propin (ÜS)	-40 °C → RT	30 min
3	2-Butin (1 Äq.)	-78 °C → -40 °C	1 h
4	3-Hexin (1 Äq.)	-78 °C → -40 °C	1 h
5	1-Hexin (1 Äq.)	-78 °C → -40 °C	1 h
6	Diphenylacetylen (0.95 Äq.)	-78 °C → 0 °C	15 h
7	Bis(TMS)acetylen (1 Äq.)	-78 °C → -40 °C	2 h

Im Fall der beiden Gase Acetylen und Propin wurde die Argonatmosphäre im Reaktionsgefäß über der B₂Cl₄-Hexan-Lösung vollständig durch das Reaktionsgas ausgetauscht und die Vollständigkeit der Reaktion mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie überprüft. Nach 45 min kann für das *cis*-Bis(dichlorboryl)ethen (**59**) eine Resonanz bei $\delta = 55.1$ ppm detektiert werden und dem *cis*-1,2-Bis(dichlorboryl)-1-propen (**60**) konnten nach einer Reaktionsdauer von 30 min zwei Signale derselben Intensität bei $\delta = 52.1$ und 56.9 ppm zugeordnet werden. Auch bei Zugabe von weiterem Propin bzw. B₂Cl₄ änderte sich das Verhältnis der beiden Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum nicht, weshalb davon auszugehen ist, dass die Detektierbarkeit von zwei Resonanzen auf die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Borzentren zurückzuführen ist.

1-Hexin, 2-Butin und 3-Hexin wurden jeweils im äquimolaren Verhältnis mit einer Hexan-Stammlösung von Dibortetrachlorid bei -78 °C zur Reaktion gebracht und für eine Stunde bei -40 °C gerührt. Es wurde darauf geachtet, dass die Reaktionstemperatur -40 °C nicht überschritt, da *Siebert* und Mitarbeiter von einer Polymerisation berichten, die oberhalb dieser Temperatur einsetzt.^[146] Aus diesem Grund wurde hierbei auf eine Aufarbeitung verzichtet und die entstandenen Diborylalkene **59–63** für die folgenden Schritte in Lösung eingesetzt. Für die Reaktionen mit 2-Butin und 3-Hexin konnte nach einer Stunde im ¹¹B-NMR-Spektrum kein Signal für Dibortetrachlorid ($\delta(^{11}\text{B}) = 61.9$ ppm) mehr detektiert werden und eine Resonanz bei $\delta = 53.3$ bzw. $\delta = 54.4$ ppm konnte dem *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**) bzw. dem *cis*-3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen (**62**) zugeordnet werden, welche gut mit bekannten Literaturdaten übereinstimmen (**61**: $\delta(^{11}\text{B}) = 51.8$ ppm, **62**: $\delta(^{11}\text{B}) = 52.3$ ppm).^[146] Die Reaktion von Dibortetrachlorid mit 1-Hexin lieferte wiederum zwei Signale bei $\delta = 52.2$ und 56.6 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum, welche dem *cis*-1,2-Bis(dichlorboryl)-1-hexen (**63**) zugeordnet werden konnten und wie bereits im Fall von **60** auf die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Boratome zurückzuführen sind. Der Vergleich mit dem literaturbekannten, ebenfalls unsymmetrischen 1,2-*cis*-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**64**: R¹ = H, R² = ^tBu) zeigt, dass hier ebenfalls zwei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 53.1$ und 59.2 ppm detektiert werden können, die vergleichbare chemische Verschiebungen wie **60** und **63** aufweisen.^[146]

Die Umsetzung von Dibortetrachlorid und Diphenylacetylen wurde ebenfalls in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[145] durchgeführt und lieferte nach einer Reaktionszeit von 15 h bei 0 °C 1,2-*cis*-Bis(dichlorboryl)-1,2-diphenylethen (**65**) als

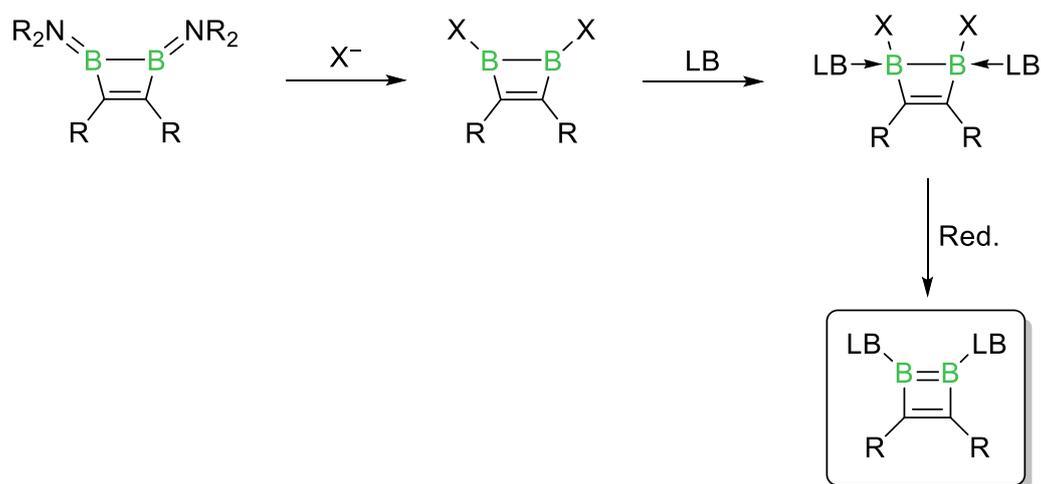
farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 63 %. Die ^{11}B -NMR-Resonanz liegt mit $\delta = 54.2$ ppm im Bereich der bereits beschriebenen Diborylalkene ($\delta(^{11}\text{B}) = 51.8\text{--}56.9$ ppm).

Im Fall der Addition von Dibortetrachlorid an Bis(trimethylsilyl)acetylen findet neben der Addition auch eine Umlagerung zum 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichlorboryl)ethen (**66**) statt. Nach einer Reaktionsdauer von 2 h kann auch hier im ^{11}B -NMR-Spektrum eine einzige Resonanz bei $\delta = 58.4$ ppm detektiert werden, welche gut mit den literaturbekannten Daten übereinstimmt (**66**: $\delta(^{11}\text{B}) = 58.2$ ppm).^[146] Nach erfolgreicher Sublimation bei 60 °C kann **66** mit einer Ausbeute von 70 % als analysenreiner farbloser Feststoff isoliert werden.

Die Addition von Dibortetrabromid (**38**) an Dreifachbindungen, wie Acetylen und 2-Butin, bei -78 °C liefert im ^{11}B -NMR-Spektrum diverse Signale im Tieffeldbereich zwischen $\delta = 70\text{--}50$ ppm. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur konnten weitere ^{11}B -NMR-Resonanzen im Hochfeldbereich detektiert werden, die auf Zersetzung schließen lassen. Die Reaktion von B_2Br_4 mit Alkinen konnte demnach nicht zur Darstellung von 1,2-Bis(dibromboryl)alkenen genutzt werden.

Umlagerung des entstandenen 2,4-Dibormethylcyclopropans **70e**^[153] erhalten werden konnte. Bereits ein Jahr zuvor konnte die Gruppe um *van der Kerk* das 1,3-Dihydro-1,3-diboret **68f** als Nebenprodukt bei der Synthese eines Borirans (BC₂-Dreiring) aus *tert*-Butylacetylen und Methylborylen, welches intermediär durch Reduktion von MeBBr₂ mittels Kaliumgraphit gebildet werden konnte, beobachten.^[154] Die erste Synthese des thermodynamisch ungünstigeren 1,2-Isomers **71**, und auch dessen strukturelle Aufklärung mittels Röntgendiffraktometrie, konnte im Jahr 1985 ebenfalls von *Siebert* und Mitarbeitern realisiert werden.^[155] Hierzu setzten sie zunächst *cis*-Bis(dichlorboryl)ethen (**59**) mit Diisopropylamin zu **67g** um, was anschließend mit Natrium-Kalium-Legierung zum entsprechenden Diboret **71g** reduziert werden konnte. Thermische Behandlung bei 120 °C des 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diborets (**71g**) führt zu einer Umlagerung in das thermodynamisch stabilere 1,3-Isomer **68g**.

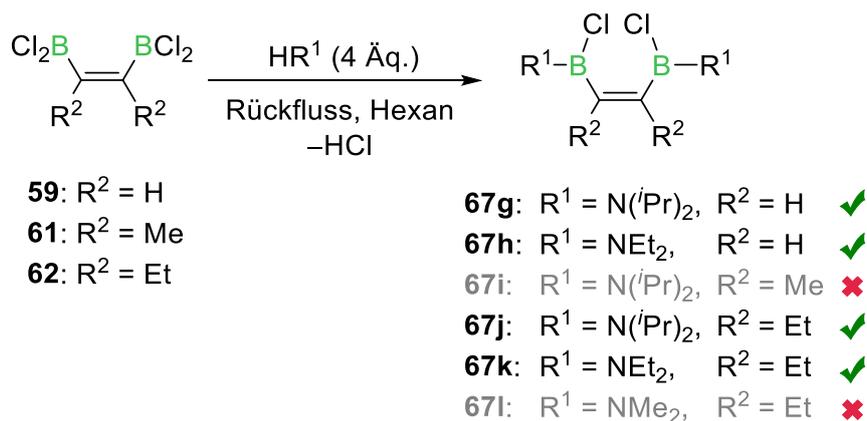
Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun verschiedene Synthesewege zur Darstellung eines Diborets mit B=B- und C=C-Doppelbindung untersucht, wobei zunächst eine Route über das bekannte 1,2-Dihydro-1,2-diboret **71g** mit anschließendem Austausch der Diisopropylamin-Liganden durch Halogenide und erneute Reduktion der Lewis-Basen-stabilisierten Verbindung getestet wurde (**Schema 21**).



Schema 21 Schematische Synthesestrategie zur Darstellung von 1,2-Diboreten mit B=B- und C=C-Doppelbindung.

4.1 Darstellung von Diboreten mit B–B-Einfachbindung

Das 1,2-Dihydro-1,2-diboret **71** konnte bisher nur mit einem spezifischen Substitutionsmuster dargestellt werden,^[155] weshalb diese Route zunächst nachvollzogen wurde. Weiterhin wurde außerdem der Einsatz kleiner Alkylreste (Methyl und Ethyl) an der C=C-Bindung, als auch verschiedene Dialkylamine (Dimethylamin, Diethylamin und Diisopropylamin) zur Stabilisierung der Borzentren getestet (**Schema 22**).

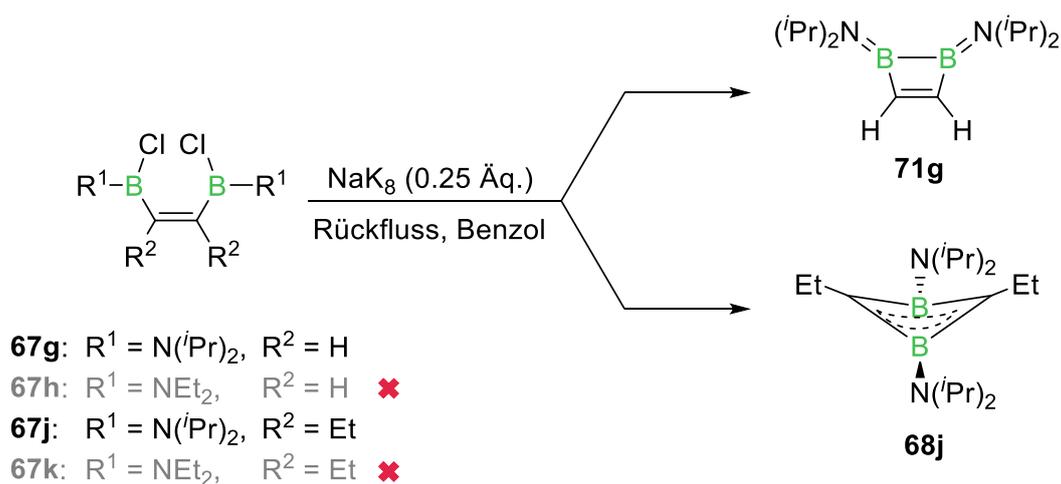


Schema 22 Darstellung der Bis(*N,N*-dialkylaminochlorboryl)alkene **67g–k**.

Bis(*N,N*-diisopropylaminochlorboryl)ethen (**67g**) konnte, analog zur in der Literatur beschriebenen Synthese, durch Umsetzung des *cis*-Bis(dichlorboryl)ethen (**59**) mit vier Äquivalenten Diisopropylamin unter Erhitzen am Rückfluss in einer Ausbeute von 70 % als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum kann die Resonanz bei $\delta = 35.4$ ppm eindeutig dem Produkt zugeordnet werden und entspricht dem literaturbekannten Wert (**67g**: $\delta(^{11}\text{B}) = 35.2$ ppm).^[155] Für die olefinischen Protonen konnte im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 6.63$ ppm ein Singulett detektiert werden. Zwei Septetts ($\delta(^1\text{H}) = 3.68$ und 3.51 ppm) sowie zwei Dubletts ($\delta(^1\text{H}) = 1.35$ und 1.07 ppm) im aliphatischen Bereich konnten jeweils den CH- bzw. CH₃-Gruppen der Isopropylaminsubstituenten zugeordnet werden und entsprechen somit ebenfalls den in der Literatur beschriebenen Daten. Die Darstellung von Bis(*N,N*-diethylaminochlorboryl)ethen (**67h**) gelang auf analoge Weise, wobei die NMR-spektroskopischen Daten sowohl für den ¹¹B-Kern ($\delta(^{11}\text{B}) = 35.6$ ppm), als auch den ¹H-Kern ($\delta(^1\text{H}) = 6.62$ ppm) mit denen von **67g** übereinstimmen. Lediglich die aliphatischen Protonen der Diethylaminsubstituenten zeigen in diesem Fall nur einen Signalsatz bestehend aus einem Quartett ($\delta(^1\text{H}) = 3.06$ ppm) und einem Triplet ($\delta(^1\text{H}) = 1.06$ ppm)

für die CH₂- bzw. CH₃-Gruppen. Bei der Umsetzung von *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**) mit Diisopropylamin konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum mehrere Signale zwischen $\delta = 38.4\text{--}30.7$ ppm und im ¹H-NMR-Spektrum, neben weiteren Signalen im aliphatischen Bereich, mehrere Septetts zwischen $\delta = 4.03\text{--}3.11$ ppm beobachtet werden, die zwar im erwarteten Bereich für das 2,3-Bis(*N,N*-diisopropylaminochlorboryl)-2-buten (**67i**) liegen, eine Trennung der diversen Reaktionsprodukte gelang allerdings nicht. Eine mögliche Erklärung für die unselektive Reaktion könnte in der bereits oben erwähnten Polymerisierung von **61** bei erhöhten Temperaturen liegen.^[146] Auch bei milderer Bedingungen von 40 °C konnte nur ein vergleichbares Produktgemisch vorgefunden werden. Bei tiefen Temperaturen von -20 °C konnte auch nach mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden, bei 0 °C kam es bereits zu einer langsamen Zersetzung der Ausgangsverbindung. Die Reaktionen von *cis*-3,4-Bis(dichlorboryl)-3-hexen (**62**) mit Diisopropyl- bzw. Diethylamin verliefen hingegen erfolgreich und selektiv ab und lieferten, nach Abtrennung der entstandenen Ammoniumsalze und Destillation, die gewünschten Verbindungen 3,4-Bis(*N,N*-diisopropylaminochlorboryl)-3-hexen (**67j**) bzw. 3,4-Bis(*N,N*-diethylaminochlorboryl)-3-hexen (**67k**) in Ausbeuten von 37 % bzw. 56 %. Die ¹¹B-NMR-Resonanzen der Verbindungen lagen mit $\delta = 36.4$ bzw. 36.8 ppm im erwarteten Bereich. Eine Umsetzung von **62** mit Dimethylamin, welches als Lösung in THF eingesetzt wurde, gelang hingegen nicht. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten zahlreiche Signale detektiert werden, was auf eine Zersetzung schließen lässt, die höchstwahrscheinlich auf eine Etherspaltung zurückzuführen ist.

Die Reduktion von **67g** mit 0.25 Äquivalenten Natrium-Kalium-Legierung (NaK₈) verläuft, wie in der Literatur beschrieben, selektiv zum 1,2-Dihydro-1,2-diboret **71g**, welches nach Sublimation als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden konnte (**Schema 23**).



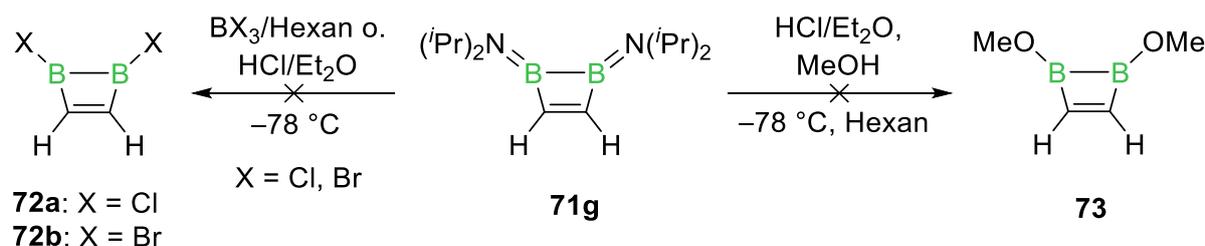
Schema 23 Versuche zur Reduktion der Bis(*N,N*-dialkylaminochloroboryl)alkene **67g**, **67h**, **67j** und **67k**.

Sowohl das ^{11}B -, als auch das 1H -NMR-Spektrum zeigen die literaturbekannten Resonanzen für das 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diboret (**71g**).^[155] Die ^{11}B -NMR-Resonanz ist hierbei im Vergleich zum Edukt deutlich tieffeldverschoben (**71g**: $\delta(^{11}B) = 46.9$ ppm bzw. **67g**: $\delta(^{11}B) = 35.4$ ppm). Die Umsetzung von **67h** mit NaK_8 als Reduktionsmittel zeigt nach 45 Minuten unter Erhitzen am Rückfluss keine Veränderung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Nach weiterer Reaktionszeit kann nur Zersetzung beobachtet werden. Resonanzen im Bereich der 1,2- sowie der 1,3-Diborete können nicht detektiert werden. Als alternative Reduktionsmittel wurden eine weitere Natrium-Kalium-Legierung ($NaK_{2.8}$), Kaliumgraphit und Natriumnaphthalinid getestet, jedoch ohne eine Verbesserung des Ergebnisses. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C unter Austausch des Lösungsmittels gegen Toluol, bzw. eine Erniedrigung auf Raumtemperatur führten zu keiner Veränderung. Bei der Reduktion des 3,4-Bis(*N,N*-diisopropylaminochloroboryl)-3-hexens (**67j**) mittels NaK_8 unter Erhitzen am Rückfluss konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum eine zum Edukt (**67j**: $\delta(^{11}B) = 36.8$ ppm) hochfeldverschobene Resonanz bei $\delta = 30.3$ ppm detektiert werden, die im Bereich der bereits bekannten 1,3-Dihydro-1,3-diborete liegt (z. B. **68a**: $\delta(^{11}B) = 33.0$ ppm).^[147] Nach Sublimation des Rohproduktes konnte **68j** in einer Ausbeute von 59 % als farblose, ölige Flüssigkeit isoliert werden. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt für die CH-Gruppen der Isopropyleinheit, im Gegensatz zu den 1,2-Diboreten, nur ein Septett bei $\delta = 3.39$ ppm und entsprechende Dubletts für die CH_3 -Gruppen bei $\delta = 1.20$ und 1.18 ppm. Für das aus der Umlagerung von **71g** entstandene 1,3-Diboret **68g** konnten vergleichbare Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum detektiert werden ($\delta(^{11}B) = 3.40$ (sept), 1.44 (d),

1.40 (d) ppm).^[155] Das 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diboret (**68j**) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum außerdem einen Signalsatz für die Ethyleinheiten, bestehend aus einem Quartett für die CH₂-Gruppen bei $\delta = 2.26$ ppm und einem Triplett für die CH₃-Gruppen bei $\delta = 1.10$ ppm. Im Fall der Reduktion des 3,4-Bis(*N,N*-diethylaminochlorboryl)-3-hexens (**67k**) mit NaK₈ konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Signal bei $\delta = 46.7$ ppm detektiert werden, was für das Vorliegen eines 1,2-Diboretetes spricht (*vide supra*). Das Produkt konnte jedoch auch nach mehrmaliger Sublimation und Umkristallisationsversuchen nicht von den entstandenen Nebenprodukten getrennt werden.

4.2 Versuche zur Darstellung von Diboreteten mit B=B-Doppelbindung

Das erfolgreich reproduzierte 1,2-Diboret **71g** sollte nun, wie bereits in **Schema 21** angedeutet, auf den Austausch der Diisopropylamin-Liganden durch Halogenide untersucht werden. Hierzu wurde zunächst die direkte Methode der Umsetzung mit Bortrihalogeniden gewählt,^[156-157] wobei Verbindung **71g** in Hexan gelöst und bei einer Temperatur von -78 °C mit vier Äquivalenten Bortrichlorid bzw. -bromid umgesetzt wurde (**Schema 24**). Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt sowohl bei tiefen Temperaturen, als auch bei Raumtemperatur, diverse Signale im Hochfeldbereich ($\delta = 15$ bis -10 ppm) des Spektrums, welche nicht den Produkten **72a** und **72b** zugeordnet werden können, da deren ¹¹B-NMR-Resonanzen im Bereich für dreifachkoordinierte Borzentren, also deutlich im Tieffeldbereich, zu erwarten wären. Es ist davon auszugehen, dass eine vollständige Zersetzung der Ausgangsprodukte stattgefunden hat.



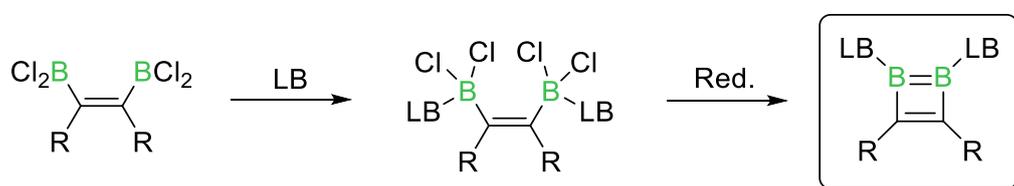
Schema 24 Versuchte Darstellung der Halogenid- bzw. Methoxy-substituierten 1,2-Diboretetes **72a** und **72b** bzw. **73**.

In einem weiteren Versuch wurde 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diboret (**71g**) in Diethylether vorgelegt und bei tiefen Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit vier Äquivalenten einer ätherischen HCl-Lösung versetzt (**Schema 24**). Die Reaktionskontrolle zeigt nach 1 h bei tiefen Temperaturen ein sehr breites Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 71\text{ ppm}$ und ein weiteres Signal bei $\delta = 12.6\text{ ppm}$. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur kann lediglich das Hochfeldsignal detektiert werden. Die Berechnung der ^{11}B -NMR-Verschiebung von **72a** mittels DFT auf B3LYP/6-311g(d,p)-Niveau, die von *Merlin Heß* durchgeführt wurde, ergibt einen Wert von $\delta = 76.99\text{ ppm}$. Die breite Tieffeld-Resonanz, die bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnte, könnte demnach tatsächlich für die mögliche Darstellung von Verbindung **72a** sprechen. Da jene Verbindung jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil zu sein scheint, sollte **72a** *in situ* durch eine Lewis-Base stabilisiert werden. Die Wahl fiel hierbei auf die sterisch wenig anspruchsvollen *N*-heterocyclischen Carbene IMe (1,3-Dimethylimidazol-2-yliden) und *i*Pr (1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden). Hierzu wurde zunächst wie bereits beschrieben vorgegangen und nach einer Reaktionszeit von 30 min vier Äquivalente IMe in Hexan zur Reaktionsmischung portionsweise zugegeben. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten neben weiteren kleineren Signalen zwei Hauptsignale bei $\delta = 5.4\text{ ppm}$ (s) und $\delta = 0.6\text{ ppm}$ (d) detektiert werden. Für das Dublett kann eine Kopplungskonstante von $J = 86.3\text{ Hz}$ detektiert werden, die für das Vorliegen einer B–H-Bindung in der vorliegenden Verbindung spricht. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte auch ein ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung aufgenommen werden. Dieses zeigt neben diversen weiteren Signalen auch die des protonierten NHCs. Die Umsetzung mit *i*Pr ergab vergleichbare Ergebnisse. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Reaktionsproduktes durch Umkristallisation sowie Sublimation gelang nicht.

Eine mildere und häufig selektivere Methode zur Substitution von Dialkylaminogruppen durch Halogenide stellt der Umweg über eine Methoxy-substituierte Zwischenstufe dar.^[157-163] Hierzu wurde 1,2-Diboret **71g** in Hexan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methanol und ätherischer HCl-Lösung versetzt (**Schema 24**). Bereits die Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen zeigt eine Vielzahl von Resonanzen im Bereich von $\delta = 30$ bis -10 ppm . Ein vergleichbares Bild zeigt sich nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur. Die Isolierung eines Reaktionsproduktes gelang nicht.

5 Reaktivität der Diborylalkene gegenüber Lewis-Basen

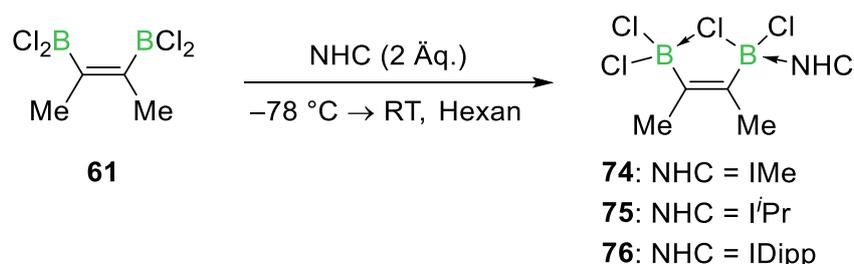
Ein möglicher alternativer Syntheseweg zur Darstellung von Diboreten mit einer B=B-Doppelbindung beinhaltet zunächst die Umsetzung der Diborylalkene mit zwei Äquivalenten einer Lewis-Base und anschließende Reduktion dieser doppelt basenstabilisierten Diborylalkene zu den entsprechenden gespannten Diborenen (**Schema 25**). Beste Ergebnisse in der Chemie der Bor-Bor-Mehrfachbindungen wurden bisher mit dem Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen als Lewis-Basen erzielt, aber auch Phosphane konnten zur Stabilisierung von Diborenen effektiv eingesetzt werden, weshalb hier zunächst auf diese beiden Klassen zurückgegriffen wurde.^[87]



Schema 25 Alternative Synthesestrategie zur Darstellung von 1,2-Diboreten mit B=B- und C=C-Doppelbindung.

5.1 Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen

Die Reaktivität der Diborylalkene gegenüber *N*-heterocyclischen Carbenen wurde zunächst am Beispiel des *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-butens (**61**) getestet. Hierzu wurden je zwei Äquivalente der ausgewählten NHCs IMe, *i*Pr und IDipp in Toluol gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung des Diborylalkens in Hexan zugegeben (**Schema 26**).

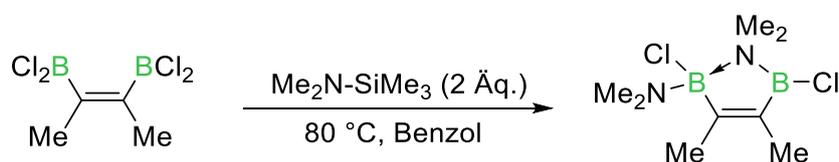


Schema 26 Darstellung der halogenverbrückten, NHC-stabilisierten Diborylalkene **74–76**.

Direkt nach der Zugabe kann die Bildung eines farblosen bis gelblichen Niederschlags beobachtet werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischungen zeigt, dass die ^{11}B -NMR-Resonanz für das Diborylalken (**61**: $\delta(^{11}\text{B}) = 53.3$ ppm) nicht mehr zu beobachten ist, jedoch zwei neue Signale bei $\delta = 28.6$ ppm und 5.2 ppm (LB = IMe) detektiert werden können. Auch nach Auftauen der Reaktionsmischung und weiterer Reaktionszeit von einer Stunde konnte keine Veränderung im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden, woraufhin der Niederschlag (**74**: 64 %, **75**: 94 % und **76**: 95 %) isoliert wurde. Für die Addukte mit den Carbenen *I*Pr und IDipp konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum vergleichbare Resonanzen ($\delta(^{11}\text{B}) = 27.0$ und 2.8 bzw. 28.0 und 1.8 ppm) gefunden werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **74** (LB = IMe) kann für die Stickstoff-gebundenen Methylgruppen des Carbens ein Multiplett bei $\delta = 3.60\text{--}3.56$ ppm und für die Protonen des olefinischen Rückgrats ein Singulett bei $\delta = 4.27$ ppm detektiert werden. Ein Multiplett bei $\delta = 1.38\text{--}1.34$ ppm kann den Methylgruppen an der Doppelbindung zugeordnet werden, welche in einem Verhältnis von 1:1 zu den Protonen des NHCs vorliegen. Dies legt nahe, dass nur ein Monoaddukt vorliegt und keine zweifache Stabilisierung durch die NHCs erfolgt. Für Verbindung **75** (LB = *I*Pr) können die Protonen des NHC-Rückgrats als Singulett bei $\delta = 5.99$ ppm beobachtet werden. Für die Isopropylsubstituenten kann ein Signalsatz bestehend aus einem Septett bei $\delta = 5.23$ ppm für die CH-Gruppen und einem Dublett bei $\delta = 1.01$ ppm für die CH_3 -Gruppen detektiert werden, welche über eine Kopplung von $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz verknüpft sind. Die Protonen der Methylgruppen an der Doppelbindung zeigen ein Singulett bei $\delta = 1.73$ ppm. Für das Mono-IDipp-Diborylalken-Addukt **76** können für die aromatischen Protonen der 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten in *para*- und *meta*-Position Multipletts bei $\delta = 7.22\text{--}7.19$ ppm bzw. $\delta = 7.06\text{--}7.04$ ppm detektiert werden. Die olefinischen Rückgratprotonen zeigen ein Singulett bei $\delta = 6.30$ ppm und für die Isopropylgruppen kann ein Septett bei $\delta = 2.80$ ppm für die Methinprotonen beobachtet werden, welches über drei Bindungen mit den beiden Dubletts bei $\delta = 1.41$ ppm und $\delta = 0.98$ ppm der Methylprotonen koppelt ($^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz). Den Methylprotonen an der Doppelbindung kann ein Singulett bei $\delta = 1.66$ ppm zugeordnet werden. Wie für das IMe-Addukt **74**, bestätigt die Integration der Methylprotonensignale und der Carbenprotonensignale im Verhältnis von 1:1 die Bildung der Monoaddukte **75** und **76**. Zur Bestätigung des Strukturvorschlags wurden außerdem ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Für Verbindung **74** ist die Löslichkeit in C_6D_6 , als auch in Toluol- d_8 derart schlecht, dass keine Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden können. In polaren Lösungsmitteln, wie CD_2Cl_2 und

THF- d_8 kommt es zu einer Zersetzung der Verbindung. Die Verbindungen **75** und **76** lösten sich gerade so gut in C_6D_6 , dass ^{13}C -NMR-Spektren von schwacher Intensität angefertigt werden konnten. Das Carbenkohlenstoffatom konnte jedoch aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom für beide Verbindungen nicht detektiert werden. Für das *i*Pr-Addukt **75** kann für die quartären Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung ein Signal bei $\delta = 157.3$ ppm und für die benachbarten Methylgruppen eine Resonanz im Hochfeldbereich bei $\delta = 18.7$ ppm detektiert werden. Die Methingruppen des Imidazol-Yliden-Rückgrats zeigen ein Signal bei $\delta = 116.1$ ppm. Signale bei $\delta = 51.0$ und 22.5 ppm können den Methin- bzw. Methylgruppen der *Isopropyl*substituenten zugeordnet werden. Für das Mono-IDipp-Diborylalken-Addukt **76** werden Resonanzen bei $\delta = 145.6$, 135.0 und 128.6 ppm für die quartären Kohlenstoffe der C=C-Doppelbindung und in *ipso*- und *ortho*-Stellung der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten detektiert. Die protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffatome in *para*- bzw. *meta*-Stellung zeigen Signale bei $\delta = 131.0$ bzw. 124.2 ppm. Eine Resonanz bei $\delta = 124.4$ ppm kann den Kohlenstoffatomen des NHC-Rückgrats zugeordnet werden. Signale bei $\delta = 29.6$ bzw. 25.7 und 22.8 ppm können den CH- bzw. CH_3 -Gruppen der *Isopropyl*reste zugeordnet werden. Die Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung resultieren in einem Signal bei $\delta = 12.8$ ppm. Verbrennungsanalysen der Verbindungen **74–76** bestätigen die Darstellung von Monoaddukten. Die Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie gelang aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen nicht.

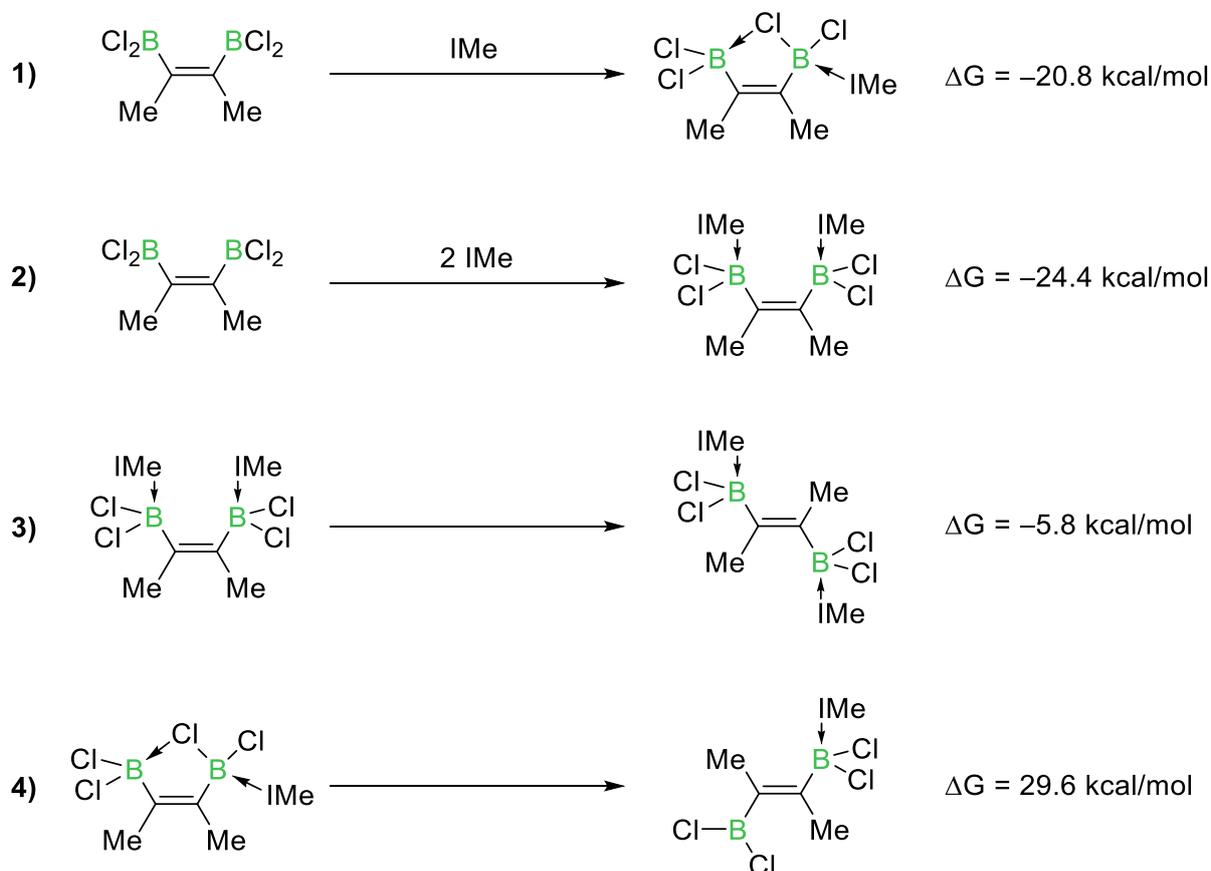
Das Strukturmotiv der verbrückenden Lewis-Base in derartigen Verbindungen konnte erstmals von *Siebert et al.* bei der Substitution zweier Chloridatome in Diborylalkenen durch Dimethylaminogruppen beobachtet werden (**Schema 27**).^[146]



Schema 27 Darstellung des 1,1,3,4-Tetramethyl-2,5-dichlor-1-azonia-2-borata-2,5-dihydro-5-diborols mit verbrückender Lewis-Base.^[146]

Zur weiteren Aufklärung der Struktur wurden DFT-Rechnungen von *Dr. William C. Ewing* auf B3LYP/6-311G*-Niveau durchgeführt. Hierzu wurden die freien Reaktionsenergien der einfachen und doppelten Lewis-Basen-Addition an das Diborylalken (**Gl. 1** und **Gl. 2**)

sowie der *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung in diesen Addukten (**Gl. 3** und **Gl. 4**) anhand des Beispiels IMe und *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**) untersucht (**Schema 28**).

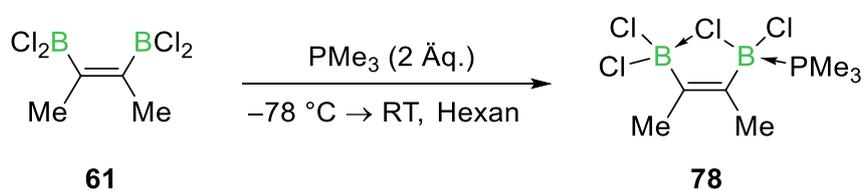


Schema 28 DFT-Analyse der freien Reaktionsenergien der Darstellung von Mono- bzw. Bisaddukten von Diborylalkenen sowie deren *cis-trans*-Isomerisierung auf B3LYP/6-311G*-Niveau.

Hierbei zeigt sich, dass die Anlagerung der ersten Lewis-Base mit einer erheblichen energetischen Stabilisierung ($\Delta G = -20.8 \text{ kcal/mol}$) einhergeht (**Gl. 1**). Es geht ebenfalls hervor, dass bei der Bildung eines Monoadduktes das unstabilierte Boratom eine intramolekulare Koordination durch ein verbrückendes Chloridatom erfährt. Die Anlagerung einer zweiten Lewis-Base ist nur noch geringfügig energetisch begünstigt ($\Delta G = -3.6 \text{ kcal/mol}$, **Gl. 2**). Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment kann hierbei auf die Rechnung in Gasphase und die Fehlertoleranz derartiger theoretischer Betrachtungen zurückgeführt werden. Anhand von **Gleichung 3** wird ersichtlich, dass eine Isomerisierung der Doppelbindung von *cis* zu *trans* im Fall der doppelten Stabilisierung energetisch begünstigt ist ($\Delta G = -5.8 \text{ kcal/mol}$). Im Fall der einfachen Stabilisierung ist die Isomerisierung von *cis* zu *trans* aufgrund der fehlenden

5.2 Einsatz von Phosphanen

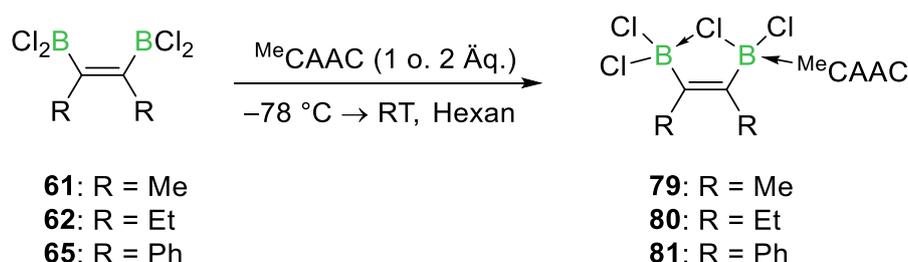
Der Einsatz von Phosphanen bei der Stabilisierung von Diborylalkenen wurde ebenfalls an einem Beispiel getestet. Hierzu wurde *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**) bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit zwei Äquivalenten Trimethylphosphan umgesetzt (**Schema 30**). ^{11}B -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen, als auch bei Raumtemperatur, zeigen diverse Signale ($\delta(^{11}\text{B}) = 40.8, 27.5, 7.3, 2.6$ und 0.0 ppm) von denen die Resonanzen bei $\delta = 27.5$ und 2.6 ppm vergleichbar mit denen der Mono-NHC-Diborylalken-Addukte **74–76** ($\delta(^{11}\text{B}) = 28.6\text{--}27.0$ und $5.2\text{--}1.8$ ppm) liegen und somit auf die Bildung eines Mono- PMe_3 -Diborylalken-Adduktes **78** hindeuten. Die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Reaktionsproduktes gelang nicht.



Schema 30 Versuchte Darstellung eines Phosphan-stabilisierten Diborylalkens **78**.

5.3 Einsatz von cyclischen Alkyl(amino)carbenen

Bei der Umsetzung der Diborylalkene **61**, **62** und **65** mit je zwei Äquivalenten des Methylsubstituierten cyclischen Alkyl(amino)carbens (^{Me}CAAC) konnten im ¹¹B-NMR-Spektrum ebenfalls je zwei Signale detektiert werden, was für die Bildung von asymmetrischen Produkten spricht (**Schema 31**).



Schema 31 Synthese der halogenverbr\u00fcckten, CAAC-stabilisierten Diborylalkene **79–81**.

Das Ergebnis konnte mit nur einem \u00c4quivalent der Lewis-Base reproduziert werden, was darauf hindeutet, dass sich Monoaddukte gebildet haben. Die Addition von ^{Me}CAAC an das *cis*-2,3-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**) ergibt beispielsweise Resonanzen bei $\delta = 31.0$ und 2.3 ppm, was auf das Vorhandensein von sowohl einem sp^2 -, als auch einem sp^3 -Borzentrum hinweist. Vergleichbare Signale k\u00f6nnen auch f\u00fcr die Additionsprodukte **80** und **81** detektiert werden ($\delta = 29.6, 2.6$ bzw. $22.0, 8.3$ ppm). Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **79** k\u00f6nnen f\u00fcr die aromatischen Protonen in *para*- und *meta*-Position des 2,6-Diisopropylsubstituenten ein Triplet bzw. ein Multiplett bei $\delta = 7.37$ ppm und $\delta = 7.30\text{--}7.24$ ppm detektiert werden. Das Vorliegen von zwei Septetts bei $\delta = 2.95$ und 2.79 ppm f\u00fcr die CH-Gruppen der Isopropyleinheit zeigt die sterische \u00dcberfrachtung dieser Verbindung und somit fehlende freie Rotation des CAAC-Liganden auf der NMR-Zeitskala im Gegensatz zu dem $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CAAC})_2$ -Addukt (**55**). Ein Multiplett bei $\delta = 2.16\text{--}2.07$ ppm kann der CH_2 -Gruppe im Pyrrolidin-Ring zugeordnet werden. Die Methylgruppen zeigen mehrere Signale im aliphatischen Bereich, die keine genauere Zuordnung zulassen. Zur weiteren Best\u00e4tigung der Struktur wurden ebenfalls ¹³C-NMR-Spektren angefertigt. Das Carbenkohlenstoffatom zeigt ein sehr breites, Tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 220.1$ ppm. Signale bei $\delta = 146.7$ und 125.9 ppm k\u00f6nnen den quart\u00e4ren aromatischen Kohlenstoffatomen in *ipso*- und *ortho*-Position zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung resultieren in zwei Signalen bei $\delta = 144.7$ und 134.6 ppm. Die protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffatome in

para- und *meta*-Position des 2,6-Diisopropylsubstituenten zeigen Resonanzen bei $\delta = 129.8$ bzw. 125.6 ppm. Den quartären Kohlenstoffatomen in α -Position zum Stickstoffatom und zum Carbenkohlenstoffatom des Pyrrolidin-Rings können Resonanzen bei $\delta = 80.8$ bzw. 54.8 ppm zugeordnet werden. Der Methylengruppe im CAAC-Rückgrat kann die Resonanz bei $\delta = 52.7$ ppm zugeordnet werden. Wie bereits im ^1H -NMR-Spektrum kann eine definitive Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale für die Methylgruppen auch mittels 2D-NMR-Spektroskopie nicht erfolgen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **80** und **81** sind vergleichbar und die Integration der Signale zeigt ebenfalls nur das Vorliegen jeweils eines Carbenliganden in der Verbindung an. Die Zusammensetzungen der drei CAAC-stabilisierten Verbindungen können mittels Verbrennungsanalyse und hochaufgelöster Massenspektrometrie bestätigt werden.

Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten die Verbindungen **79–81** als einfach CAAC-stabilisierte Diborylalkene nachgewiesen werden, deren Chloratom die beiden Borzentren verbrückt (**Abbildung 21**). Während die ^{11}B -NMR-Daten für eine deutlich unterschiedliche elektronische Umgebung der beiden Borzentren sprechen, sind die Bindungslängen der Boratome B1 und B2 zum verbrückenden Chloratom Cl3 im Festkörper sehr ähnlich (**79**: B1–Cl3 $2.030(2)$ Å, B2–Cl3 $1.973(2)$ Å; **80**: B1–Cl3 $2.066(3)$ Å, B2–Cl3 $1.970(2)$ Å; **81**: B1–Cl3 $2.023(2)$ Å, B2–Cl3 $1.996(2)$ Å), wobei die B1–Cl3-Bindung lediglich 2.9 %, 4.9 % bzw. 1.4 % länger ist als die B2–Cl3-Bindung. Die ^{11}B -NMR-Daten suggerieren somit eine weniger gleichmäßige Verteilung des Chloratoms in Lösung als im Festkörper. Beide Boratome sind jeweils annähernd tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zu den CAAC-Liganden aufgrund des sterischen Anspruchs aufgeweitet sind. Die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 (**79**: C1–C2 $1.345(2)$ Å; **80**: C1–C2 $1.348(2)$ Å; **81**: C1–C2 $1.349(2)$ Å) liegen im Bereich von Doppelbindungen ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.337(6)$ Å).^[130] Während die Bindungslängen zwischen den Boratomen und den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung zwischen $1.569(2)$ Å und $1.606(2)$ Å rangieren und am besten durch eine leicht verlängerte Einfachbindung beschrieben werden ($d(\text{B}-\text{C}) = 1.56(1)$ Å),^[130] sind die Bindungen zwischen dem Boratom und dem Carbenkohlenstoffatom deutlich verlängert und können eher einer dativen Bindung zugeordnet werden (**79**: B2–C3 $1.654(2)$ Å; **80**: B2–C3 $1.652(3)$ Å; **81**: B2–C3 $1.662(2)$ Å).

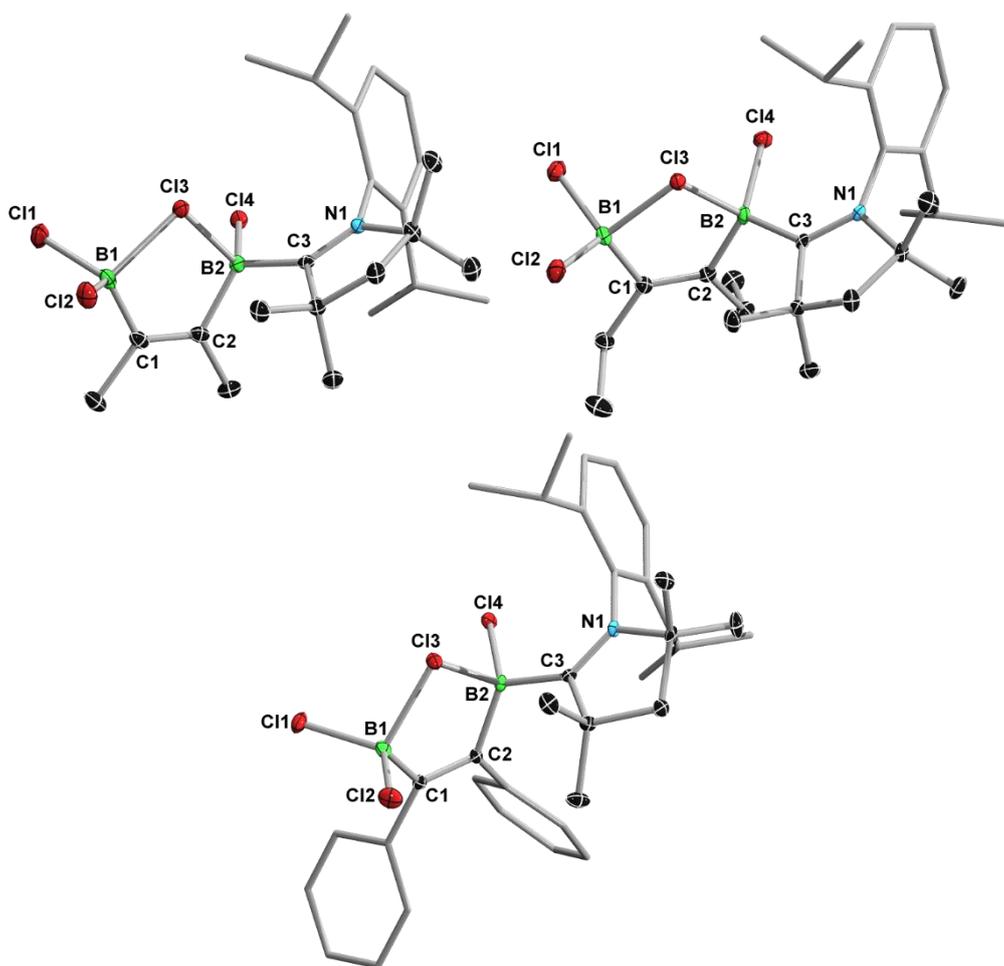
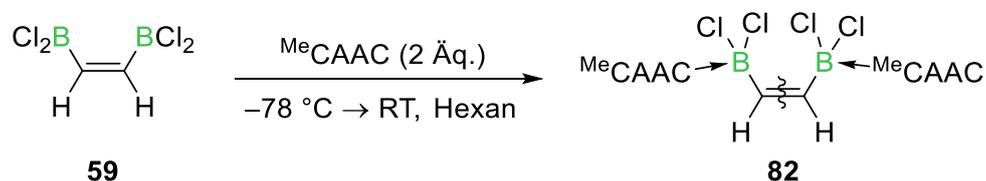


Abbildung 21 Molekülstrukturen von **79** (oben links), **80** (oben rechts) und **81** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **79**: B1–Cl1 1.848(2), B1–Cl2 1.839(2), B1–C1 1.569(2), B1–Cl3 2.030(2), Cl3–B2 1.973(2), Cl4–B2 1.852(2), B2–C3 1.654(2), B2–C2 1.592(2), C1–C2 1.345(2), C3–N1 1.304(2); Cl1–B1–Cl2 110.03(8), Cl2–B1–C1 117.1(1), C1–B1–Cl3 101.96(9), Cl3–B1–Cl1 104.83(8), C1–B1–Cl1 114.8(1), Cl3–B1–Cl2 106.74(8), B1–Cl3–B2 94.05(6), Cl3–B2–C2 103.38(9), C2–B2–C3 119.3(1), C3–B2–Cl4 116.09(9), Cl4–B2–Cl3 106.14(7), C2–B2–Cl4 109.11(9), Cl3–B2–C3 100.69(8). **80**: B1–Cl1 1.822(3), B1–Cl2 1.840(3), B1–Cl3 2.066(3), Cl3–B2 1.970(2), B2–Cl4 1.864(2), B2–C3 1.652(3), C3–N1 1.307(2), B2–C2 1.587(3), C2–C1 1.348(2), C1–B1 1.572(3); Cl1–B1–Cl2 110.3(1), Cl1–B1–Cl3 104.8(1), Cl3–B1–C1 101.1(1), C1–B1–Cl2 113.3(2), C1–B1–Cl1 120.1(2), Cl2–B1–Cl3 105.2(1), B1–Cl3–B2 93.0(1), Cl3–B2–Cl4 104.9(1), Cl4–B2–C2 111.7(1), C2–B2–C3 115.6(2), C3–B2–Cl3 102.9(1), C2–B2–Cl3 104.0(1), Cl4–B2–C3 116.0(1). **81**: B1–Cl1 1.831(2), B1–Cl2 1.842(1), B1–Cl3 2.023(2), B1–Cl2 1.842(1), B2–Cl3 1.996(2), B2–Cl4 1.850(1), B2–C3 1.662(2), C3–N1 1.307(2), C1–C2 1.349(2), C2–B2 1.606(2), B1–C1 1.579(2); Cl2–B1–Cl1 110.60(8), Cl1–B1–Cl3 105.62(7), Cl3–B1–C1 101.00(9), C1–B1–Cl2 114.4(1), Cl1–B1–C1 116.4(1), Cl3–B1–Cl2 107.55(7), B1–Cl3–B2 95.35(6), Cl3–B2–Cl4 106.13(7), Cl4–B2–C3 116.45(9), C3–B2–C2 122.1(1), C2–B2–Cl3 101.97(8), Cl3–B2–C3 101.41(8), C2–B2–Cl4 106.45(9).

In einem weiteren Versuch wurde ebenfalls die Stammverbindung *cis*-Bis(dichlorboryl)ethen (**59**) mit zwei Äquivalenten ^{Me}CAAC umgesetzt, wobei sich instantan ein farbloser Niederschlag bildete (**Schema 32**).



Schema 32 Darstellung des Bis-CAAC-Adduktes von *cis*-Bis(dichlorboryl)ethen (**59**).

Nach Abtrennen des Lösungsmittels konnte dieser Feststoff in gängigen Lösungsmitteln nicht gelöst werden oder zeigte Zersetzung in chlorierten Lösungsmitteln, Acetonitril, Methanol und Aceton. In *ortho*-Difluorbenzol gelang es, geringe Mengen des Niederschlags in Lösung zu bringen, woraufhin ein sehr schwaches Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 3.1$ ppm detektiert werden konnte. Ein Tieffeld-verschobenes Signal im Bereich von $\delta = 20\text{--}30$ ppm vergleichbar mit den Chlorid-verbrückten Addukten **74–81** konnte in diesem Fall nicht detektiert werden, was jedoch auch auf die relative Breite dieser Signale und die schlechte Löslichkeit der Verbindung zurückgeführt werden könnte. Zur Bestätigung des ¹¹B-NMR-Signals und zur weiteren Strukturaufklärung wurden ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren im Festkörper aufgenommen. Es bestätigte sich hierbei, dass für Verbindung **82** nur ein Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 1.2$ ppm detektiert werden konnte, was für die Bildung eines Bis-CAAC-Adduktes spricht und eine Erklärung für die sehr schlechte Löslichkeit dieser Verbindung darstellt. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum können im Vergleich zu den Spektren der Verbindungen **79–81** deutlich weniger Signale detektiert werden, was auf eine höhere Symmetrie der synthetisierten Verbindung schließen lässt. Verbrennungsanalysen bestätigen die Addition von zwei Lewis-Basen an das Diborylalken. Eine Aussage über die Konfiguration der Doppelbindung ist anhand der vorliegenden analytischen Daten nicht möglich, auch weil eine Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgendiffraktometrie aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht durchgeführt werden konnte.

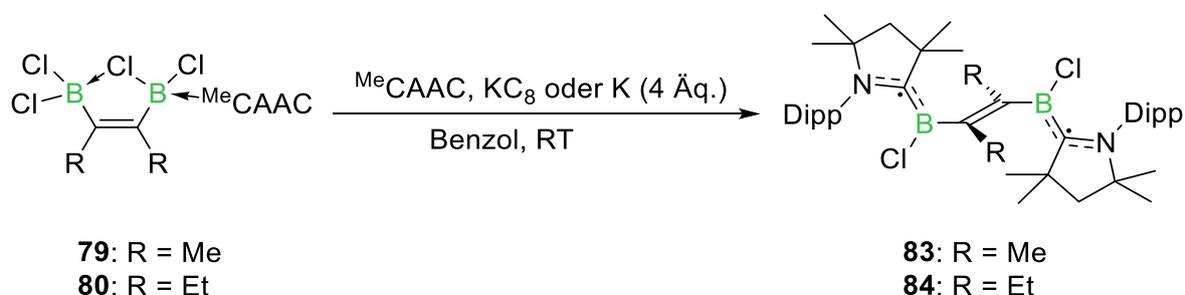
6 Verhalten der Lewis-Basen-stabilisierten Diborylalkene gegenüber Reduktionsmitteln

Zur Darstellung der 1,2-Diborete sollte nun die Reaktivität dieser einfach bzw. zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Diborylalkene gegenüber Reduktionsmitteln getestet werden, um somit einen reduktiven Ringschluss zu erreichen (**Schema 25**). Hierzu wurden zunächst die Mono-NHC-Addukte der Diborylalkene **74–76** in Gegenwart eines weiteren Äquivalents des entsprechenden NHCs (**74**: IMe, **75**: *i*Pr und **76**: IDipp) mit Kaliumgraphit zur Reaktion gebracht. Für die Reaktionen von **74** und **75** konnte bei Raumtemperatur keine Reaktivität festgestellt werden. Auch eine thermische Behandlung bei 60 °C führte selbst über zwei Wochen zu keiner Reaktion. Als weitere Reduktionsmittel wurden Natriumnaphthalinid, Cobaltocen sowie die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium in ihrer elementaren Form, als auch zwei Natrium-Kalium-Legierungen (NaK₈ und NaK_{2.8}) ohne Erfolg getestet. Für die Reaktion von **76** mit Kaliumgraphit und IDipp konnte eine intensive Violettfärbung beobachtet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten keine Resonanzen detektiert werden, dafür jedoch ein Signal im EPR-Spektrum ($g_{\text{iso}} = 2.003$), was auf das Vorliegen einer paramagnetischen Spezies hindeutet. Bereits nach einer Stunde wurde eine vollständige Entfärbung der Reaktionslösung registriert und im ¹¹B-NMR-Spektrum konnten diverse Signale, die auf eine Zersetzung hindeuten, detektiert werden. Eine Isolierung eines Reaktionsproduktes war aufgrund der geringen Stabilität nicht möglich. Die angenommene paramagnetische Natur der entstandenen Verbindung deutet darauf hin, dass bei der Reduktion kein Ringschluss stattfindet, sondern stattdessen eine radikalische Spezies gebildet wird. Eine Reduktion des IDipp-Adduktes **76** sollte daher in Gegenwart eines cyclischen Alkyl(amino)carbens getestet werden, welche aufgrund ihrer starken σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten bereits erfolgreich zur Stabilisation von diversen Radikalen eingesetzt wurden (vgl. Kapitel I1.2.4).^[77] Die auf diesem Weg dargestellte Verbindung erwies sich jedoch als ebenso instabil, weshalb im Folgenden eine Stabilisierung mit zwei CAACs angestrebt wurde.

6.1 Diboryldiradikale

6.1.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung

Die Reduktionen der einfach CAAC-stabilisierten Diborylalkene **79** und **80** mit KC_8 oder elementarem Kalium in Gegenwart eines weiteren Äquivalents $MeCAAC$ führte zu einer instantanen Blaufärbung der Reaktionsmischung. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten konnten die Salze und das überschüssige Reduktionsmittel durch Filtration abgetrennt werden und die Produkte **83** und **84** durch langsames Einengen des Lösungsmittels in einer Ausbeute von 76 % bzw. 73 % als dunkelblaue, kristalline Feststoffe isoliert werden (**Schema 33**).



Schema 33 Synthese der CAAC-stabilisierten Diboryldiradikale **83** und **84**.

Sowohl die Reaktionsmischungen, als auch die Lösungen der Kristalle zeigten keine Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum und lediglich sehr breite Signale im 1H -NMR-Spektrum, was auf die Gegenwart paramagnetischer Verbindungen hinweist. Mittels hochauflöser LIFDI-Massenspektrometrie konnte für **83** und **84** gezeigt werden, dass neben zwei Boratomen, zwei CAAC-Einheiten und der ursprünglichen Alkeneinheit lediglich zwei Chloratome gefunden werden können.

Durch Röntgenstrukturanalyse im kristallinen Festkörper konnte die Bildung zweifach CAAC-stabilsierter *trans*-Bis(chloroboryl)alkene bestätigt werden (**Abbildung 22**). Die Strukturen der Verbindungen **83** und **84** besitzen ein Inversionszentrum und die asymmetrische Einheit beinhaltet jeweils ein $C(R)B(Cl)CAAC$ -Fragment (R = Me oder Et). Die Bindungslänge zwischen C1 und C1' beträgt 1.347(2) Å bzw. 1.341(3) Å und weist somit Doppelbindungscharakter auf. Die Bindung von der Doppelbindung zur Boreinheit entspricht mit 1.598(2) Å bzw. 1.585(3) Å einer leicht verlängerten B–C-Einfachbindung. Die zentrale Alkeneinheit bleibt somit im Vergleich zu den einfach CAAC-substituierten

Diborylalkenen **79** und **80** nahezu unverändert (**79**: C1–C2 1.345(2) Å, B2–C2 1.592(2) Å; **80**: C1–C2 1.348(2) Å, B2–C2 1.587(3) Å). Die Bindung zwischen dem Boratom und dem Carbenkohlenstoffatom ist gegenüber einer B–C-Einfachbindung verkürzt (**83**: B1–C2 1.513(2) Å; **84**: B1–C2 1.504(3) Å), was auf eine signifikante π -Rückbindung vom Borzentrum in die π^* -Orbitale der Liganden hindeutet.

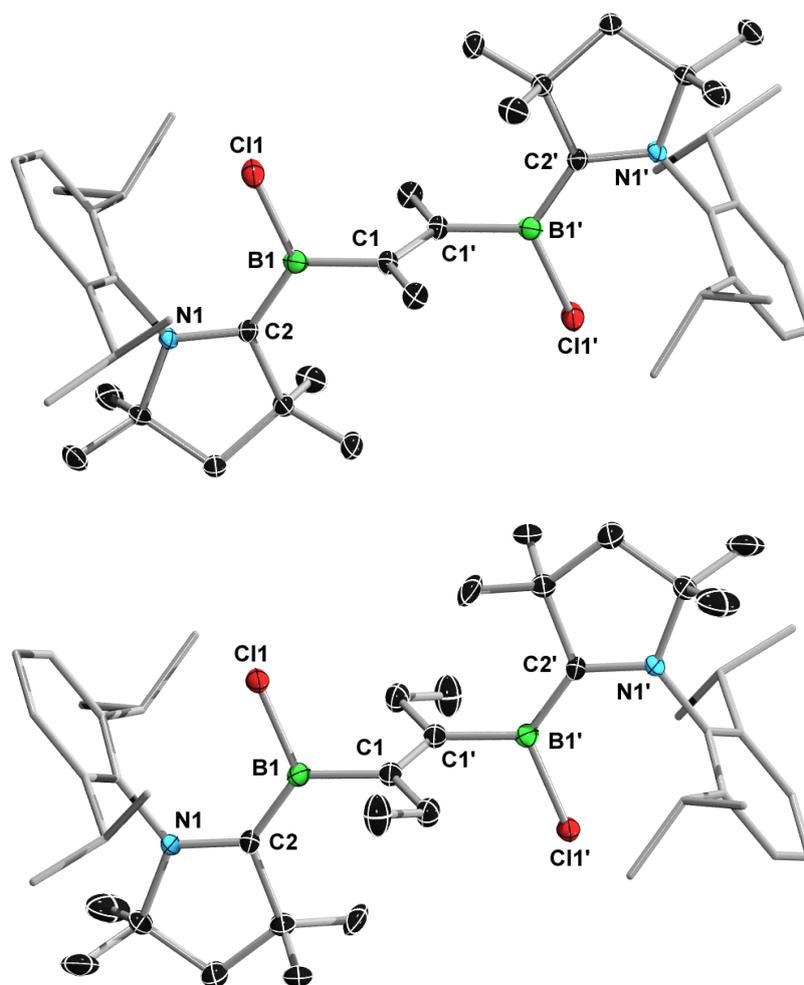


Abbildung 22 Molekülstrukturen von **83** (oben) und **84** (unten) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome sowie die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **83**: C1–C1' 1.347(2), B1–C1 1.598(2), B1–Cl1 1.814(1), B1–C2 1.513(2), N1–C2 1.368(2); C1–B1–Cl1 109.3(1), C2–B1–Cl1 123.3(1), C1–B1–C2 126.3(1), N1–C2–B1–C1 169.6(1), C2–B1–C1–C1' 97.7(2). **84**: C1–C1' 1.341(3), B1–C1 1.585(3), B1–Cl1 1.821(3), B1–C2 1.504(3), N1–C2 1.372(2); C1–B1–Cl1 110.8(1), C2–B1–Cl1 122.6(2), C1–B1–C2 126.6(2), N1–C2–B1–C1 178.1(2), C2–B1–C1–C1' 96.8(3).

Ein weiteres Indiz hierfür ist die im Vergleich zu den Edukten (**79**: C3–N1 1.304(2) Å; **80**: C3–N1 1.307(2) Å) verlängerte C–N-Bindung im Ring des cyclischen Alkyl(amino)carbena (**83**: N1–C2 1.368(2) Å; **84**: N1–C2 1.372(2) Å), welche auf der

verminderten π -Donation aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in das freie p-Orbital des Carbenkohlenstoffs beruht (vgl. **Abbildung 9**). Sowohl die trigonal-planare Umgebung des Boratoms, als auch die senkrechte Anordnung der B(CAAC)-Einheit zur π -Brücke (**83**: C2-B1-C1-C1' 97.7(2)°; **84**: C2-B1-C1-C1' 96.8(3)°) geben weitere Hinweise auf das Vorliegen einer radikalischen Spezies. Der Vergleich mit dem in dieser Arbeitsgruppe bereits synthetisierten CAAC-stabilisierten Chloroborylradikal [(CAAC)BClDur]• (**29a**: $d(\text{B}-\text{C}^{\text{CAAC}}) = 1.508(3) \text{ \AA}$, $d(\text{C}^{\text{CAAC}}-\text{N}) = 1.369(2) \text{ \AA}$) zeigt im Wesentlichen identische Strukturparameter für die [BCl(CAAC)]-Einheit, was die Beschreibung der Verbindungen **83** und **84** als Diradikale weiterhin unterstreicht.

Die Reduktion des Phenyl-substituierten Addukts **81** führte nicht zu einer Farbänderung und im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten auch nach mehreren Tagen nur die Signale der Ausgangsverbindung detektiert werden, was möglicherweise auf den höheren sterischen Anspruch der Phenyl-Liganden zurückzuführen ist.

6.1.2 Spektroskopische und theoretische Untersuchung

Aufgrund der angenommenen paramagnetischen Natur des Diradikals **83** in Lösung, wurde das magnetische Moment der Verbindung durch die *Evans*-NMR-Methode ermittelt.^[164-165] Hierzu wurden ¹H-NMR-Spektren (400.57 MHz, 298.2 K) einer C₆D₆-Lösung von **83** (3.14 mM) und parallel von einer abgeschmolzenen Kapillare, die reines C₆D₆ enthielt, aufgenommen. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von **83** konnten zwei individuelle Resonanzen für das Restprotonensignal des Lösungsmittels bei $\delta = 7.16$ bzw. 7.13 ppm detektiert werden, welche der paramagnetischen Lösung bzw. der Kapillare zugeordnet werden konnten (**Abbildung 23**).

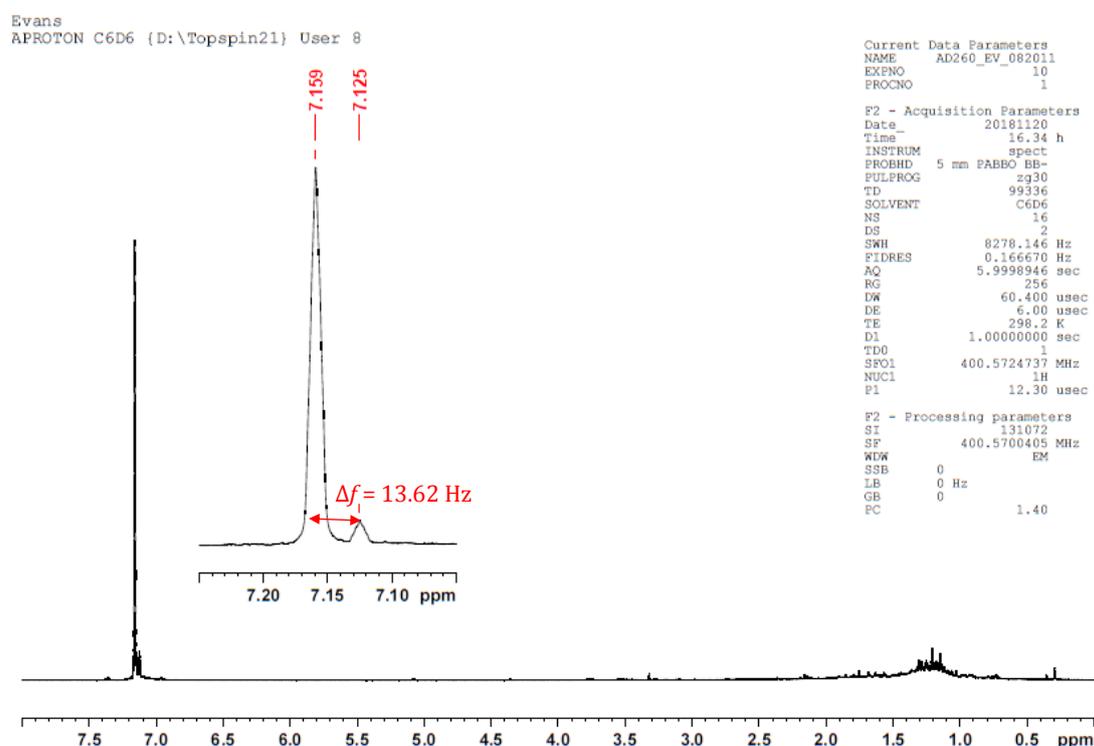


Abbildung 23 ¹H-NMR-Spektrum zur Auswertung des effektiven magnetischen Moments von Diradikal **83** mittels der *Evans*-NMR-Methode. Die Vergrößerung zeigt das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels (links) und das Signal der Referenzkapillare (rechts).

Basierend auf der Konzentration der Lösung (3.14 mM) und der paramagnetischen Verschiebung des Restprotonensignals (13.62 Hz verschoben zu tiefem Feld im Vergleich zu der Referenzkapillare) konnte die paramagnetische Suszeptibilität, unter

Vernachlässigung der Beiträge durch diamagnetische Suszeptibilität und Dichteunterschiede, gemäß folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\chi^M = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot F \cdot c}$$

χ^M = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung, Δf = paramagnetische Verschiebung [Hz], F = Frequenz des Spektrometers [Hz], c = Konzentration [mol/mL].

Das effektive magnetische Moment μ^{eff} konnte dann folgendermaßen berechnet werden:

$$\mu^{eff} = \sqrt{8(\chi^M \cdot T)}$$

χ^M = molare Suszeptibilität der gelösten Verbindung, T = Temperatur [K].

Somit ergab sich für die diradikalische Verbindung **83** ein effektives magnetisches Moment von $2.49 \mu_B$ ($0.77 \text{ emu K mol}^{-1}$), was auf das Vorliegen zweier voneinander unabhängiger Spins hindeutet.^[166]

Die radikalische Natur der Verbindungen **83** und **84** konnte ebenfalls durch EPR-spektroskopische Untersuchungen in Toluol bestätigt werden. Die EPR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur eine Aufspaltung in mehrere Linien, welche durch die starken Hyperfeinkopplungen mit dem Stickstoff- und Borkern (**83**: $a(\text{N}) = 17.4 \text{ MHz}$, $a(\text{B}) = 15.6 \text{ MHz}$; **84**: $a(\text{N}) = 17.2 \text{ MHz}$, $a(\text{B}) = 15.3 \text{ MHz}$), als auch durch eine schwächere Kopplung mit dem Chloratom (**83**: $a(\text{Cl}) = 1.81 \text{ MHz}$; **84**: $a(\text{Cl}) = 1.63 \text{ MHz}$) hervorgerufen wird (**Abbildung 24** und **Abbildung 25**). Dieses Aufspaltungsmuster ist vergleichbar mit neutralen CAAC-stabilisierten Monoradikalen und deutet auf eine schwache Kopplung der Elektronenspins hin (vgl. Kapitel I1.2.4)

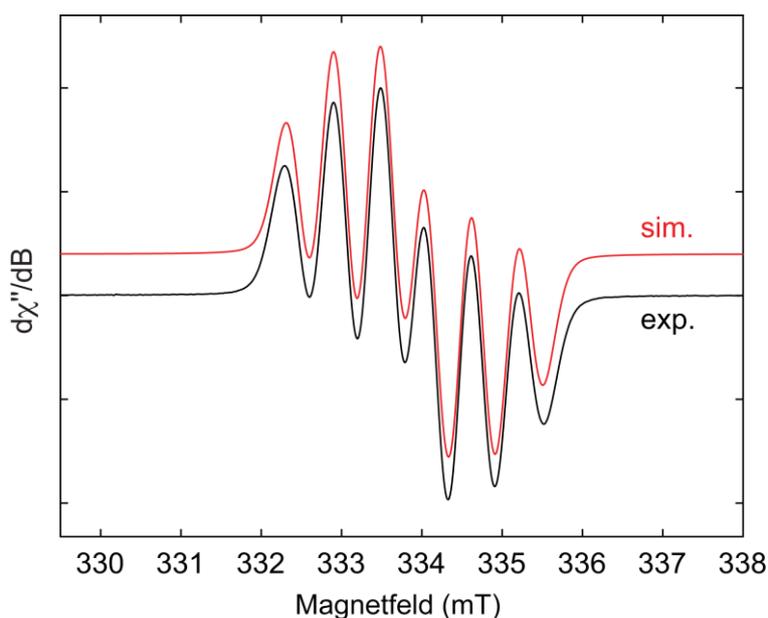


Abbildung 24 Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) EPR-Spektrum von **83** in Toluol bei Raumtemperatur. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.003$, $a(\text{N}) = 17.4$ MHz, $a(\text{B}) = 15.6$ MHz und $a(\text{Cl}) = 1.81$ MHz.

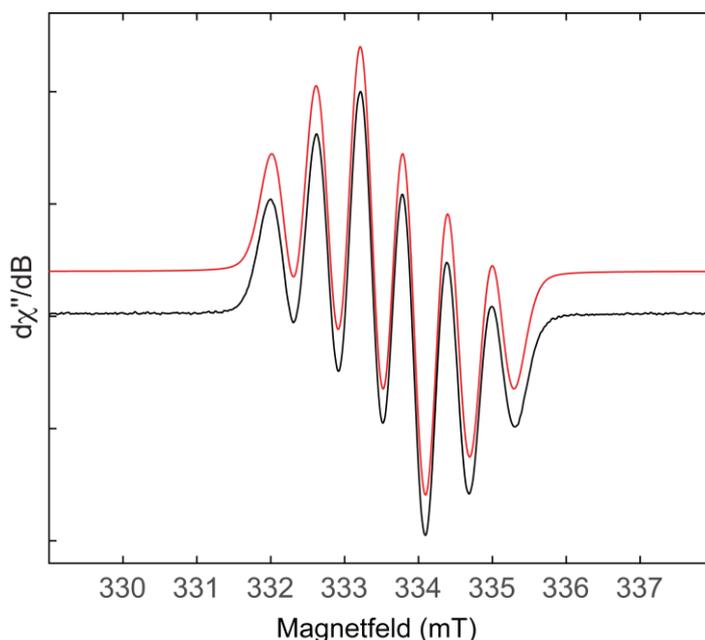


Abbildung 25 Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) EPR-Spektrum von **84** in Toluol bei Raumtemperatur. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.003$, $a(\text{N}) = 17.2$ MHz, $a(\text{B}) = 15.3$ MHz und $a(\text{Cl}) = 1.63$ MHz.

In gefrorener Toluollösung zeigen die EPR-Spektren der Verbindungen **83** und **84** Hinweise für einen Triplett-Zustand mit einem schwachen Halbfeldsignal ($\Delta m_s = 2$) und rhombischen Nullfeldaufspaltungsparametern von $D = 0.0126$ und $E = 0.00062$ cm^{-1} für **83** bzw. $D = 0.0128$ und $E = 0.00065$ cm^{-1} für **84** (**Abbildung 26** und **Abbildung 27**).

Unter Annahme der Punkt-Dipol-Näherung kann aus diesen D -Werten ein Spin-Spin-Abstand von ca. 5.8 \AA berechnet werden, welcher eher dem Abstand der Carbenkohlenstoffatome entspricht (**83**: $6.363(3) \text{ \AA}$; **84**: $6.311(3) \text{ \AA}$), als dem der Borzentren (**83**: $4.071(3) \text{ \AA}$; **84**: $4.030(3) \text{ \AA}$). Dies deutet darauf hin, dass die Spindichte hauptsächlich auf dem Carbenkohlenstoff lokalisiert ist.

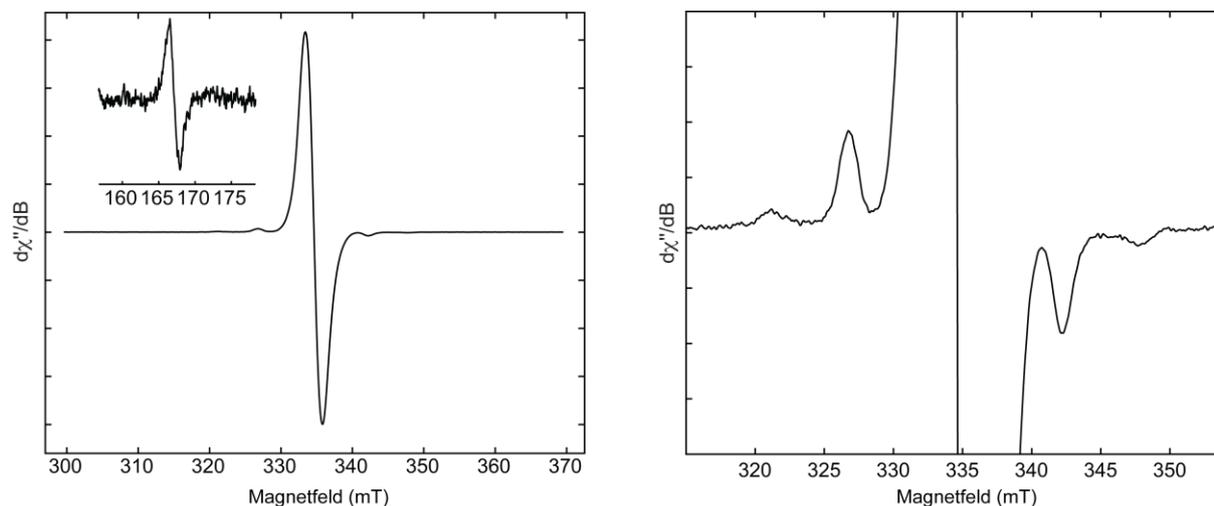


Abbildung 26 Experimentelles EPR-Spektrum (erste Ableitung) von **83** bei 120 K. Die Vergrößerung zeigt den Halbfeld-Übergang (links). Vergrößerung der $\Delta m_s = 1$ Region zur Darstellung der Nullfeldaufspaltung (rechts).

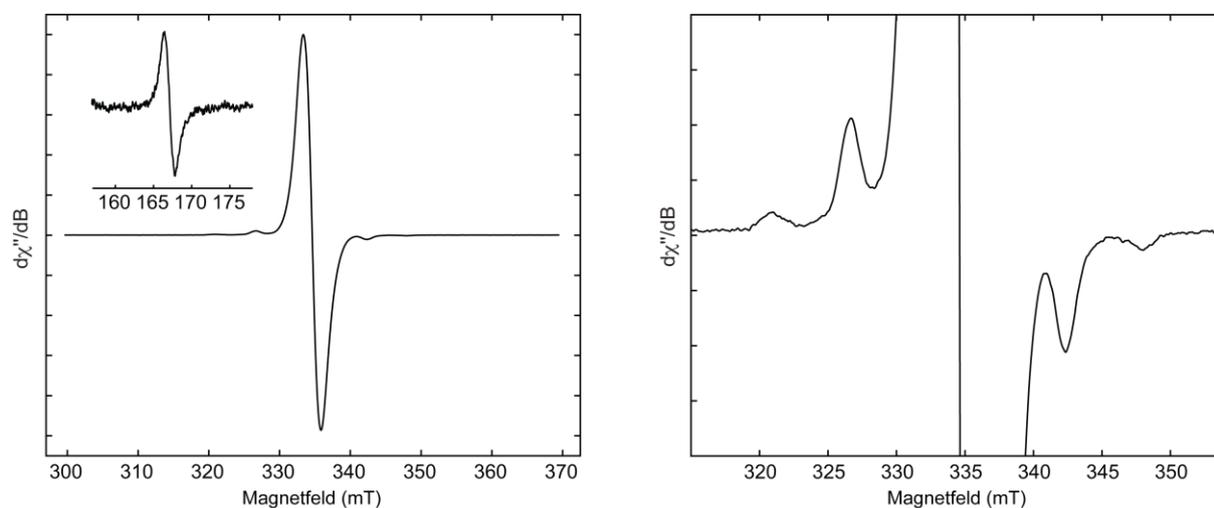


Abbildung 27 Experimentelles EPR-Spektrum (erste Ableitung) von **84** bei 120 K. Die Vergrößerung zeigt den Halbfeld-Übergang (links). Vergrößerung der $\Delta m_s = 1$ Region zur Darstellung der Nullfeldaufspaltung (rechts).

Durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Intensität des EPR-Signals von **83** konnte die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen der beiden Spin-tragenden Einheiten untersucht werden. Das Fitten der Daten mit der Bleaney-Bowers-Gleichung

offenbart ein schwach antiferromagnetisch koppelndes System (**Abbildung 28**). Dies bedeutet, dass die Verbindung in einem Singulett-Grundzustand vorliegt, der Tripletzustand jedoch nur $0.017 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher in der Energie liegt und somit thermisch leicht erreichbar ist.

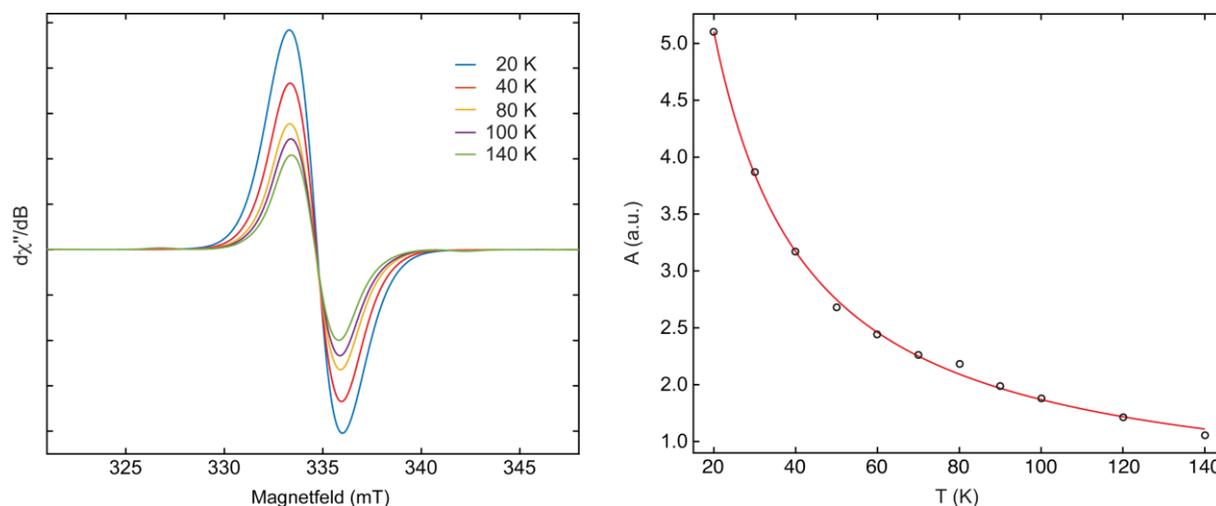


Abbildung 28 Serie temperaturabhängiger EPR-Spektren von **83** in gefrorenem Toluol (links). Temperaturabhängigkeit des doppelten Integrals der EPR-Intensität (A). Kreise ($^{\circ}$) repräsentieren die experimentellen Ergebnisse und die rote Linie entspricht dem Fit mit der Bleaney-Bowers-Gleichung ($2J = -5.9 \text{ cm}^{-1}$) (rechts).

Ein vergleichbares Ethylen-verbrücktes Nitronyl-Nitroxid-Diradikal **85** konnte im Jahr 1972 von *Ullman et al.* dargestellt und EPR-spektroskopisch untersucht werden (**Abbildung 29**).^[167] Im Jahr 1998 gelang *Ziessel* und Mitarbeitern die strukturelle Charakterisierung dieses Diradikals **85** sowie eines weiteren Diradikals **86** mit einer längeren konjugierten Brücke.^[168-169]

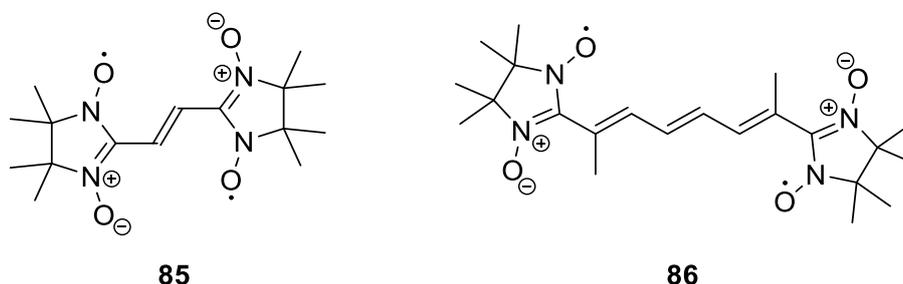


Abbildung 29 Olefinisch-verbrückte Nitronyl-Nitroxid-Diradikale **85** und **86** von *Ullman et al.* und *Ziessel et al.*^[167-169]

Die strukturellen Daten ergaben für beide Nitronyl-Nitroxid-Diradikale planare Anordnungen der olefinischen Brücke und der Radikalzentren und stehen demnach im

Gegensatz zu den gefundenen Strukturen der borhaltigen Diradikale **83** und **84**. Auch die elektronischen Eigenschaften der Nitronyl-Nitroxid-Diradikale **85** und **86** unterscheiden sich von denen der borhaltigen Diradikale **83** und **84**. Zwar liegt für alle vier Diradikale ein Singulett-Grundzustand vor, jedoch zeigt das borhaltige Diradikal **83** mit $\Delta E_{S-T} = 0.017 \text{ kcal mol}^{-1}$ einen deutlich energetisch niedriger liegenden Triplett-Zustand, als die Verbindungen **85** und **86** ($\Delta E_{S-T} = 0.93$ bzw. $0.18 \text{ kcal mol}^{-1}$). Während das effektive magnetische Moment von **86** mit $2.21 \mu_B$ ($0.613 \text{ emu K mol}^{-1}$) noch annähernd dem Idealwert für zwei unabhängige Spins ($2.45 \mu_B \cong 0.75 \text{ emu K mol}^{-1}$) entspricht, wird für **85** aufgrund der starken antiferromagnetischen Wechselwirkung ein deutlich kleinerer Wert von $1.72 \mu_B$ ($0.373 \text{ emu K mol}^{-1}$) erhalten.

Die theoretischen Berechnungen zu den Diboryldiradikalen **83** und **84** wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. Eileen Welz* aus der Arbeitsgruppe *Engels* im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 2112 durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die Geometrien der Verbindungen mittels des *meta*-NGA-Funktional MN12L^[170] in Verbindung mit dem 6-311G(d,p) Pople-Basissatz^[171-175] optimiert. Das MN12L-Funktional wurde gewählt, da es sich bereits mehrfach als sehr geeignet zur Beschreibung von Multi-Referenzsystemen wie Radikalen oder Diradikalen erwies.^[84-85, 176-177] Da der Abstand zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand für die vorliegenden Verbindungen **83** und **84** laut den EPR-spektroskopischen Ergebnissen nahezu null ist, MN12L jedoch einen durchschnittlichen Fehler von ca. 8 kcal mol^{-1} aufweist, wurden zusätzliche Spin-Flip-DFT-Rechnungen durchgeführt.^[178-183] Die durch Röntgenstrukturanalyse experimentell bestimmten Bindungsparameter können durch die MN12L- und BLYP-Funktionale sehr gut reproduziert werden. Zwischen dem offenschaligen Singulett-Grundzustand und dem Triplett-Zustand liegen keine signifikanten strukturellen Unterschiede vor. Die Moleküle sind annähernd centrosymmetrisch mit nahezu identischen Bindungslängen, -winkeln und Torsionswinkeln auf beiden Seiten der olefinischen Brücke.

Die SF-DFT-Berechnung ergibt für die Grundzustände von sowohl **83**, als auch **84**, wie bereits durch die VT-EPR-spektroskopischen Untersuchungen experimentell belegt, einen offenschaligen Singulett-Charakter, wobei der Triplett-Zustand mit $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch sehr nahe liegt. Die SOMOs von **83** und **84** (**Abbildung 30**) zeigen nahezu keine Elektronendichte auf der verbrückenden C=C-Einheit, was die fehlende Konjugation der beiden Molekülhälften bestätigt, die bereits durch die senkrechte Anordnung der B(CAAC)-Einheit zur olefinischen Brücke in den

Festkörperstrukturen angenommen wurde. Hieraus folgt, dass jeweils das freie Elektron auf der jeweiligen Seite des Moleküls über das $N^{CAAC}-C^{CAAC}-B-\pi$ -System delokalisiert ist. Diese Art der Delokalisierung eines Radikals bezeichnet man als captodative Stabilisierung, welche bereits in Kapitel I beschrieben wurde, und in diesem Fall durch die Boreinheit als Akzeptor und die Stickstoffeinheit als Donor aufgespannt wird. Die effektive Verteilung der Elektronendichte wird ebenfalls anhand der berechneten Spindichten für diese Atome ersichtlich (B 0.27; C 0.49; N 0.24), welche denen des verwandten Chlorboryl-Monoradikal [(CAAC)BCIDur] \cdot (**29a**: B 0.28; C 0.50; N 0.24) entsprechen. Sie stimmen ebenfalls mit den experimentell bestimmten Spin-Spin-Abständen (*vide supra*) überein, die implizieren, dass der Schwerpunkt der Spindichteverteilung leicht auf der Borseite der Carbenkohlenstoffatome liegt.

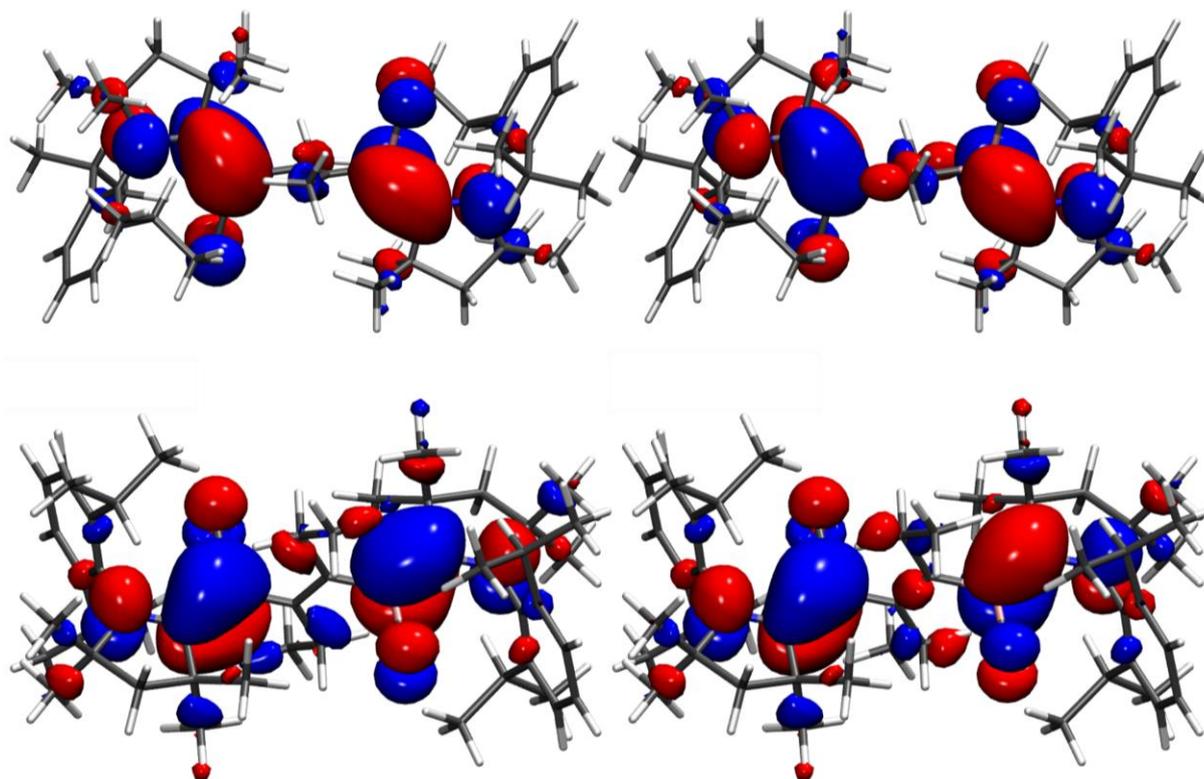


Abbildung 30 Oben: SOMO (links) und SOMO+1 (rechts) des Triplets von **83**. Unten: SOMO (links) und SOMO+1 (rechts) des Triplets von **84**.

6.1.3 Reaktivität

Da die beiden Diradikale **83** und **84** annähernd gleiche Struktur und elektronische Eigenschaften aufweisen, wurden die Reaktivitätsstudien stellvertretend nur an dem Methyl-substituierten Diradikal **83** durchgeführt. Hierzu wurde die Verbindung zunächst mit Diwasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umgesetzt (**Tabelle 3**, Eintrag 1–3). Es kam hierbei zu einer instantanen Entfärbung der Reaktionsmischung. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnten diverse Signale im Bereich für vierfach koordinierte Boratome detektiert werden, was darauf hindeutet, dass eine Reaktion der paramagnetischen Verbindung stattgefunden hat. Eine Isolierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte war nicht möglich. Weiterhin wurden diverse Radikalfänger eingesetzt, um eine Reaktion mit den ungepaarten Elektronen der diradikalischen Verbindung zu avisieren. Im Fall von Benzophenon, Pyridin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) sowie *N*-tert-Butyl- α -phenylnitron (BPN) konnte keine Farbänderung der Reaktionsmischung und keine Resonanzen im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet werden (**Tabelle 3**, Eintrag 4–7). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen konnten lediglich die Edukte isoliert werden. Für die Umsetzungen mit 5,5-Dimethyl-1-pyrrolidin-*N*-oxid (DMPO) und Tetrachlormethan konnte wiederum eine Entfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, die im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils eine Vielzahl von Signalen zeigte (**Tabelle 3**, Eintrag 8 und 9). Ein einheitliches Produkt konnte nicht isoliert werden. Die Gruppe um *Yamashita* machte sich, wie in Kapitel I1.2.3 bereits beschrieben, die Umsetzung von Dibenzoylperoxid (DBPO) und 1,4-Benzochinon mit borhaltigen Radikalen zu Nutze, um deren Reaktivität am Borzentrum zu demonstrieren (vgl. **Schema 5**).^[52] Die Umsetzung von DBPO mit dem Diradikal **83** führte in einer unselektiven Reaktion unter anderem zu einer Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.4$ ppm, was im Einklang mit dem Resultat der Untersuchungen von *Yamashita et al.* steht (**23b**: $\delta(^{11}\text{B}) = 1.7$ ppm)^[52] (**Tabelle 3**, Eintrag 10). Eine Auftrennung der gelblichen Reaktionslösung und eine vollständige Charakterisierung der Reaktionsprodukte war nicht möglich. Die Reaktion von **83** mit 1,4-Benzochinon führte ebenfalls zu einer gelblichen Färbung der Reaktionslösung unter Ausbildung eines farblosen Niederschlags. Im ^{11}B -NMR-Spektrum konnte eine breite Resonanz bei $\delta = 2.7$ ppm detektiert werden, die wiederum vergleichbar mit **23a** ($\delta(^{11}\text{B}) = 1.1$ ppm)^[52] ist (**Tabelle 3**, Eintrag 11). Der farblose Niederschlag konnte in gängigen Lösungsmitteln nicht gelöst werden, was möglicherweise durch eine Polymerisation, aufgrund der beiden

Radikalzentren und der beiden Sauerstoffatome des Benzochinons, zu erklären ist. Aus der überstehenden Lösung konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Tabelle 3 Reaktivitätsstudien des C₂Me₂-verbrückten Diradikals **83**.

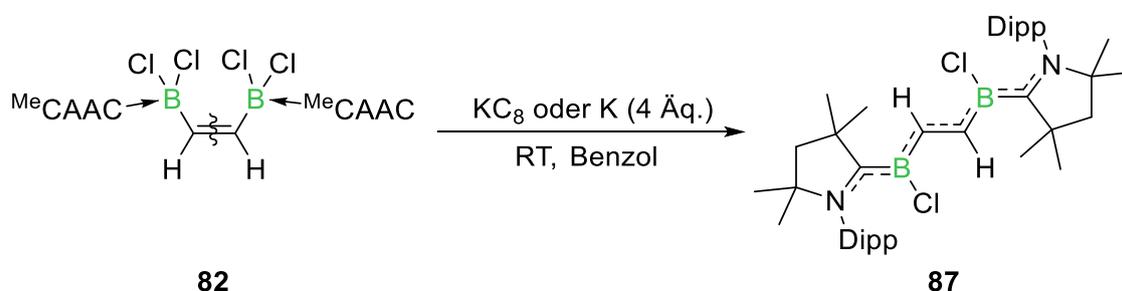
Eintrag		Substrat	Ergebnis
1	Gase	H ₂	Zersetzung
2		CO	Zersetzung
3		CO ₂	Zersetzung
4	Radikalfänger	Benzophenon	Keine Reaktion
5		Pyridin	Keine Reaktion
6		TEMPO	Keine Reaktion
7		BPN	Keine Reaktion
8		DMPO	Zersetzung
9		CCl ₄	Zersetzung
10		DBPO	Isolierung nicht möglich
11		1,4-Benzochinon	Polymerisation
12		Dichalkogenide	O ₂ ^t Bu ₂
13	S ₂ Ph ₂		Zersetzung
14	Se ₂ Ph ₂		Zersetzung
15	Andere	S ₈	Zersetzung
16		DCC	Keine Reaktion
17		H ₂ O	Zersetzung

Die Umsetzung mit Dichalkogeniden führte im Fall des Di-*tert*-butylperoxid auch bei erhöhter Temperatur von 60 °C selbst nach mehreren Tagen zu keiner Reaktion, was vermutlich auf die sterische Überfrachtung des Peroxids zurückzuführen ist (**Tabelle 3**, Eintrag 12). Mit den Diphenyldichalkogeniden der höheren Homologen Schwefel und Selen kam es zu einer Farbänderung der Reaktionsmischung von tiefblau nach rot (**Tabelle 3**, Eintrag 13 und 14). Es konnten jedoch keine Reaktionsprodukte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Umsetzung mit elementarem Schwefel führte zu einem vergleichbaren Ergebnis (**Tabelle 3**, Eintrag 15). Die ¹¹B-NMR-Spektren der Umsetzung des Diradikals **83** mit Dicyclohexylcarbodiimid zeigten auch nach mehreren Tagen und unter thermischer Behandlung (60 °C) keine Resonanzen und es konnte auch

keine Farbänderung der Reaktionsmischung beobachtet werden (**Tabelle 3**, Eintrag 16). Durch die Reaktion von **83** mit destilliertem Wasser konnte die vollständige Zersetzung des Diradikals bis hin zur Borsäure beobachtet werden. Dies konnte sowohl durch ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 19.2$ ppm, als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen bestätigt werden, die zwei $\text{B}(\text{OH})_3$ -Einheiten und das HCl-Salz des Carbens zeigt. Aufgrund der bereits bekannten Struktur wurde auf eine vollständige Röntgenstrukturanalyse verzichtet und lediglich ein Abgleich der Parameter der Elementarzelle durchgeführt.

6.2 Variation der verbrückenden Einheit

Die Reduktion des Bis-CAAC-Diborylalken-Addukts **82** mit Kaliumgraphit oder elementarem Kalium führte, wie auch die Reduktion der Methyl- und Ethyl-substituierten Mono-CAAC-Diborylalkenaddukte **79** und **80** zunächst zu einer instantanen Blaufärbung der Reaktionsmischung (**Schema 34**). Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und langsamen Einengen des Filtrats konnten tiefblaue Kristalle in einer Ausbeute von 89 % isoliert werden. Auch hier konnten zunächst keine Signale in den ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren detektiert werden, was auf die Ausbildung einer paramagnetischen Verbindung hindeutet. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie konnte für Verbindung **87** eine vergleichbare Zusammensetzung wie für die Diradikale **83** und **84**, bestehend aus zwei Boratomen, zwei CAAC-Einheiten, zwei Chloratomen und der Alkeneinheit, gefunden werden.



Schema 34 Synthese des zweifach CAAC-stabilisierten *trans*-Bis(chloroboryl)alkens **87**.

Die Festkörperstruktur dieser Verbindung **87** konnte anhand geeigneter Kristalle mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (**Abbildung 31**).

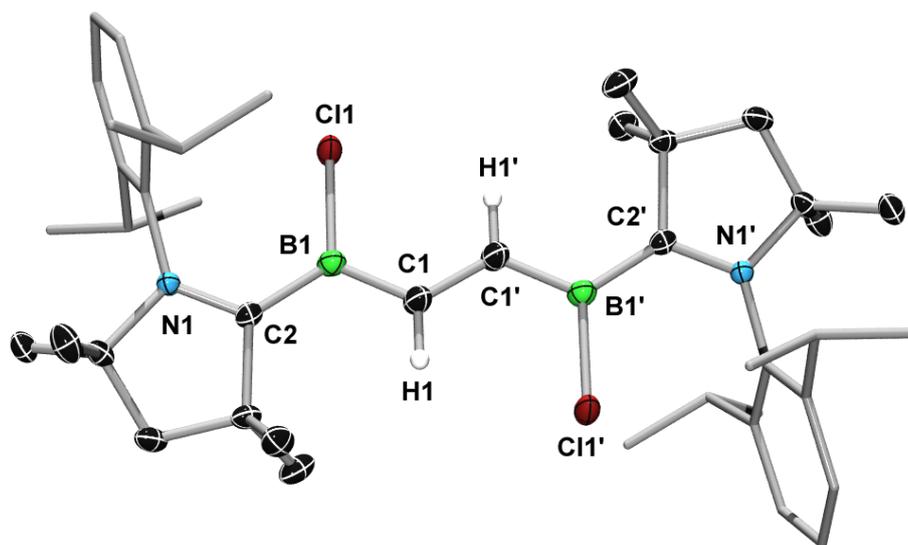
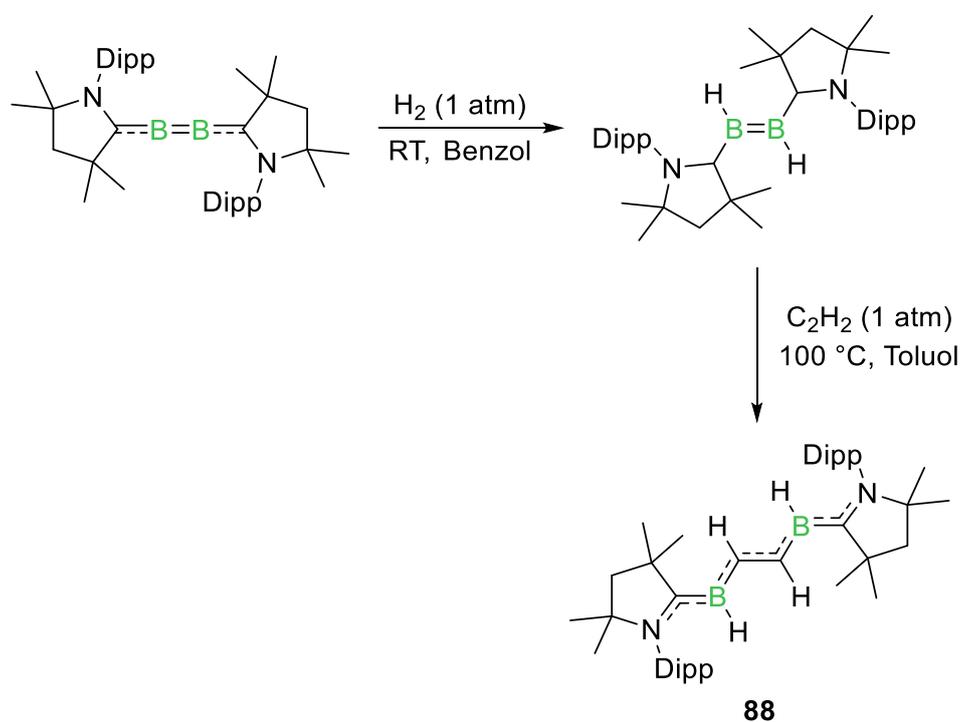


Abbildung 31 Molekülstruktur von **87** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ausschließlich der der Ethylenbrücke, sowie die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C1' 1.396(3), B1–C1 1.495(3), B1–Cl1 1.832(2), B1–C2 1.534(3), N1–C2 1.342(2); C1–B1–Cl1 115.9(1), C2–B1–Cl1 120.9(1), C1–B1–C2 123.2(2), N1–C2–B1–C1 164.7(2), C2–B1–C1–C1' 175.4(2).

Hierbei zeigt sich nun eine gänzlich unterschiedliche Konformation von **87** im Vergleich zu den Diradikalen **83** und **84**. Während die Bor-Carben-Ebenen in den Verbindungen **83** und **84** orthogonal zu der verbrückenden C₂-Einheit vorliegen (C2–B1–C1–C1' 97.7(2)° bzw. 96.8(3)°), liegt **87** im Festkörper mit einem Torsionswinkel von C2–B1–C1–C1' 175.4(2)° annähernd planar vor. Dieser Unterschied ist auf den größeren sterischen Anspruch der Alkylgruppen in **83** und **84** im Vergleich zu den Wasserstoffatomen in **87** zurückzuführen. Die Bindung der Ethylenbrücke ist mit $d(\text{C1}–\text{C1}') = 1.396(3)$ Å im Vergleich zu den Diradikalen **83** und **84** ($d(\text{C1}–\text{C1}') = 1.347(2)$ Å bzw. $1.341(3)$ Å) verlängert und entspricht einer aufgeweiteten Doppelbindung. Die Bindung zwischen Boratom und C₂-Brücke ($d(\text{B1}–\text{C1}) = 1.495(3)$ Å) ist hingegen im Vergleich deutlich verkürzt (**83**: $1.598(1)$ Å und **84**: $1.585(3)$ Å). Mit $d(\text{B1}–\text{C2}) = 1.534(3)$ Å ist die Bindung zum Carbenkohlenstoffatom wiederum im Vergleich zu den Diradikalen (**83**: $1.513(2)$ Å und **84**: $1.504(3)$ Å) leicht verlängert. Auch die C2–N1-Bindung, die ein Maß für die π -Rückbindung des Boratoms in die π^* -Orbitale des CAAC-Liganden darstellt, ist im Fall des planaren Moleküls **87** ($d(\text{C2}–\text{N1}) = 1.342(2)$ Å) im Vergleich zu den Diradikal-Molekülen

(**83**: 1.368(2) Å und **84**: 1.372(2) Å) verkürzt. Dieser Parameter und alle weiteren Struktureigenschaften des *trans*-Bis(chlorboryl)alkens **87** sprechen für eine Konjugation der Elektronendichte über das gesamte planare System des Moleküls über die N-C-B-C-C-B-C-N-Einheit. Die Bindungsparameter von **87** sind hierbei eher vergleichbar mit einem weiteren *trans*-Bis(chlorboryl)alken **88**, welches von *Dr. Julian Böhnke* in diesem Arbeitskreis ausgehend vom Diboracumulen synthetisiert wurde.^[184] Hierbei wurde zunächst das Diboracumulen B₂CAAC₂ mit Wasserstoff hydriert, was zunächst in einem Dihydrodiboren resultiert, welches im Anschluss mit Acetylen bei 100 °C zu dem *trans*-Bis(chlorboryl)alken **88** umgesetzt wird (**Schema 35**).



Schema 35 Darstellung des Dihydrodiborens durch Hydrierung des Diboracumulens und anschließende Reaktion mit Acetylen zum *trans*-Bis(chlorboryl)alken **88**.^[184]

Im Gegensatz zu **87** zeigt Verbindung **88** in Lösung ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 28.5$ ppm und sowohl ¹H-, als auch ¹³C-NMR-Spektren zeigen normale Signale für eine diamagnetische Verbindung. Für das *trans*-Bis(chlorboryl)alken **87** konnte lediglich bei hoher Konzentration (100 mM) mit erhöhter Scanzahl (NS = 64) ein sehr breites Signal bei $\delta = 29$ ppm detektiert werden, welches mit DFT-GIAO-Rechnungen ($\delta(^{11}\text{B}) = 29.4$ ppm) von *Dr. Julian Böhnke*, die auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau durchgeführt wurden, übereinstimmt. Jedoch konnten auch hier nur breite Signale im ¹H-NMR-Spektrum und keine Signale im ¹³C-NMR-Spektrum detektiert werden. Auch NMR-

Messungen bei variabler Temperatur (-40 °C bis 80 °C) zeigten keine Veränderung der Signale. Messungen zum magnetischen Moment von Verbindung **87** durch die *Evans*-NMR-Methode ergaben eine paramagnetische Verschiebung des Restprotonensignals zur Referenzkapillare, welche einem magnetischen Moment von $2.25\ \mu_B$ ($0.63\text{ emu K mol}^{-1}$) entsprechen. Dieser Wert liegt geringfügig unter dem Idealwert von $2.45\ \mu_B$ ($0.75\text{ emu K mol}^{-1}$) für zwei voneinander unabhängige Spins in einem System^[166] und deutet somit, wie bei den Nitronyl-Nitroxid-Diradikalen **85** und **86**,^[167-169] auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Spinzentren hin. Die EPR-spektroskopische Untersuchung des *trans*-Bis(chlorboryl)alkens **87** bei Raumtemperatur zeigte ein Signal bei $g_{\text{iso}} = 2.003$ mit nur schwach aufgelösten Hyperfeinkopplungen (**Abbildung 32**). EPR-Spektren bei variabler Temperatur zeigten keinen rationalen Verlauf der Signalintensität.

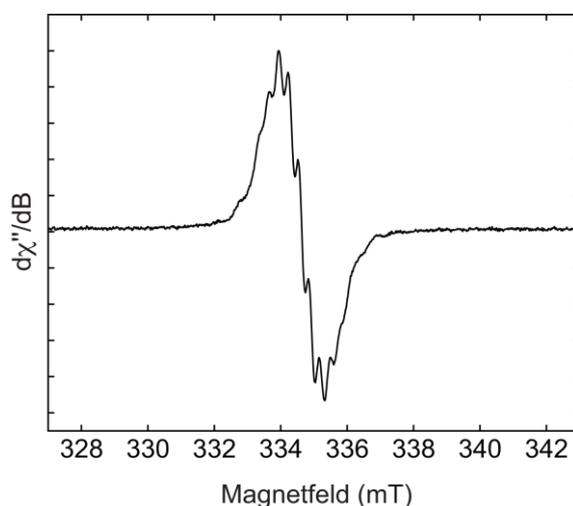


Abbildung 32 Experimentelles EPR-Spektrum von Verbindung **87** in Toluol bei 300 K.

Um die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der planaren Verbindungen **87** und **88** näher zu beleuchten, wurden auch hier theoretische Untersuchungen von *Dr. Eileen Welz* durchgeführt. Die Geometrien konnten wiederum sehr gut durch DFT-Berechnungen abgebildet werden und stimmen mit den experimentell gefundenen Werten überein. Die adiabatischen Singulett-Triplett-Lücken belaufen sich auf $\Delta E_{S-T} = 7.8\text{ kcal mol}^{-1}$ für die chlorierte Verbindung **87** bzw. $\Delta E_{S-T} = 10.4\text{ kcal mol}^{-1}$ für Verbindung **88** und wurden ebenfalls mittels Spin-Flip-DFT ermittelt. Beide Verbindungen besitzen einen Singulett-Grundzustand. Die Grenzorbitale von **87** und **88** sind vergleichbar und zeigen eine Delokalisierung der Elektronendichte über das Stickstoff- und Kohlenstoffatom des Carbens sowie über das Boratom und hier auch, im

Gegensatz zu den Verbindungen **83** und **84**, über das Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke (**Abbildung 33**).

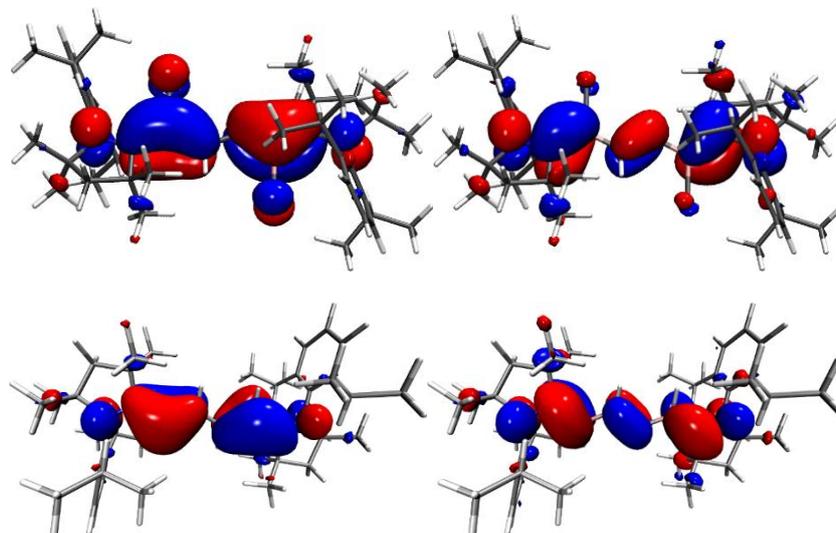


Abbildung 33 HOMO (links) und LUMO (rechts) der Verbindungen **87** (oben) und **88** (unten).

Des Weiteren wurden Single-Point-Rechnungen auf UMN12L/6-311G(d,p)-Niveau an den beiden Verbindungen **87** und **88** mit einer Singulett- und Triplet-Multiplizität an beiden Grundzustandsgeometrien, $R(S_0)$ und $R(T_0)$ durchgeführt, wobei $R(S_0)$ die Minimumsgeometrie des Singulett und $R(T_0)$ die des Triplett widerspiegelt.

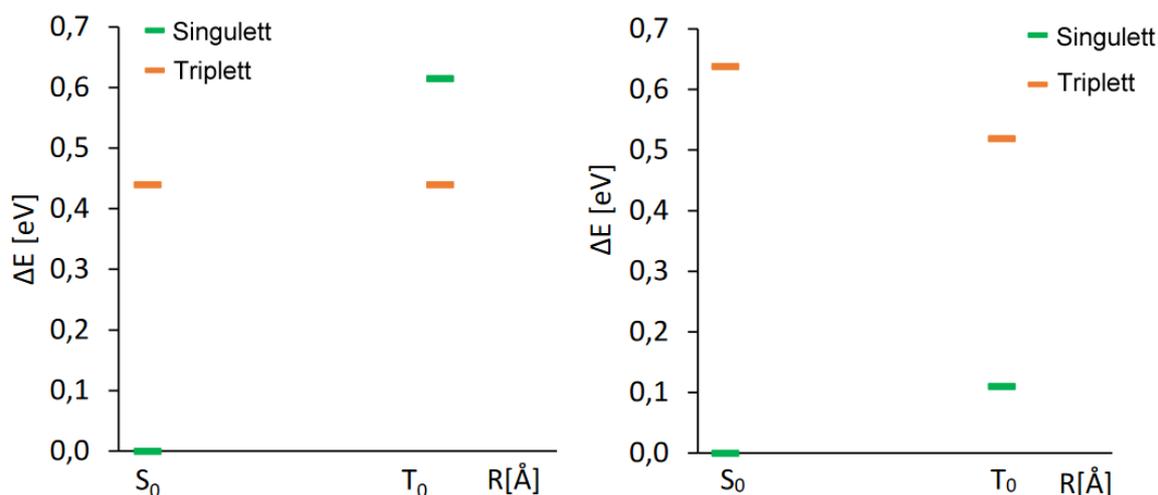


Abbildung 34 Berechnete Energien von Singulett und Triplet in den unterschiedlichen Minimumsgeometrien von **87** (links) und **88** (rechts).

In **Abbildung 34** sind auf der y-Achse die berechneten relativen Energieunterschiede in Relation zur Singulett-Grundzustandsenergie geplotet. Auf der x-Achse finden sich die verschiedenen Geometrien abhängig von den Kernkoordinaten wieder. Die

Energiedifferenz zwischen Singulett in der S_0 -Struktur und Triplett in der T_0 -Struktur stellt die zuvor erwähnte adiabatische Singulett-Triplett-Energielücke dar. Im Fall von Verbindung **88** ist das Singulett in beiden Fällen energetisch günstiger als der Triplett-Zustand, unabhängig von der Geometrie. Die diabatische Singulett-Triplett-Energielücke von **88**, welche durch eine vertikale Anregung ohne Geometrieänderung berechnet wird, fällt von $\Delta E_{S-T}(\text{diabat.}) = 14.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ im S_0 -Zustand auf $\Delta E_{S-T}(\text{diabat.}) = 8.99 \text{ kcal mol}^{-1}$ in T_0 . Für Verbindung **87** ist der Singulett-Zustand das energetische Minimum in der Singulett-Geometrie und der Triplett-Zustand das der Triplett-Geometrie. Die diabatische S-T-Energielücke der S_0 -Struktur ist klein und im Vergleich zur adiabatischen Energielücke unverändert ($\Delta E_{S-T}(\text{diabat.}) = 10.38 \text{ kcal mol}^{-1}$). In diesem Fall könnte der Triplett-Zustand bereits bei Raumtemperatur populiert werden. Der Grund für die Absenkung des Triplett-Zustandes in der S_0 -Geometrie ist auf die höhere Elektropositivität des Boratoms durch den Austausch der Wasserstoffsubstituenten in **88** durch Chloridatome in Verbindung **87** zurückzuführen.

7 Metallfreie Borylene

Borylene (:B–R) sind carbenanalogue Verbindungen der Gruppe 13, die in ihrer freien Form bislang nur unter drastischen Bedingungen zugänglich waren.^[99, 185] Die ersten verbrückenden, als auch terminalen Borylene in der Koordinationssphäre eines Metalls konnten 1995 bzw. 1998 in dieser Arbeitsgruppe dargestellt werden.^[186-187] Der erste neutrale, metallfreie Vertreter **89** dieser Verbindungsklasse konnte 2011 von *Bertrand et al.* durch Reduktion von $\text{CyCAAC} \rightarrow \text{BBr}_3$ mit Kaliumgraphit synthetisiert und vollständig charakterisiert werden (**Abbildung 35**).^[188] Neben den zwei flankierenden CyCAAC-Liganden trägt das Borzentrum ein Wasserstoffatom, welches durch Wasserstoffabstraktion an einem Liganden erhalten wird. Die Bindungssituation kann durch eine Kombination einer Hinbindung aus den freien σ -Elektronenpaaren der Carbene sowie einer π -Rückbindung vom Boratom in die freien p-Orbitale der Carbene beschrieben werden. Die Gruppe um *Kinjo* konnte zeigen, dass diese Borylene auch durch zwei Oxazol-Liganden stabilisiert werden können (**90, Abbildung 35**).^[189]

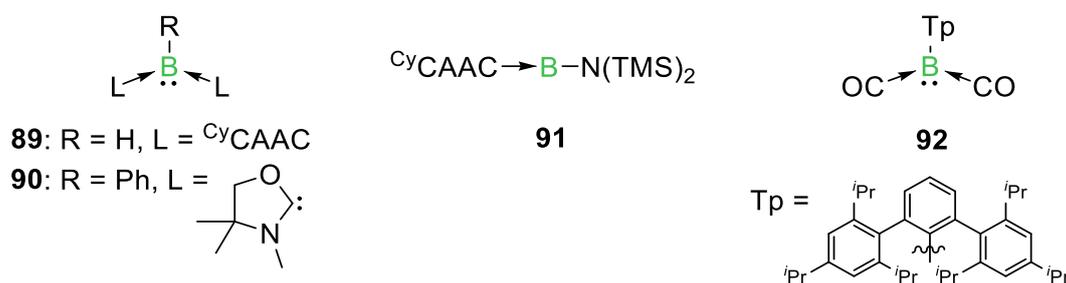
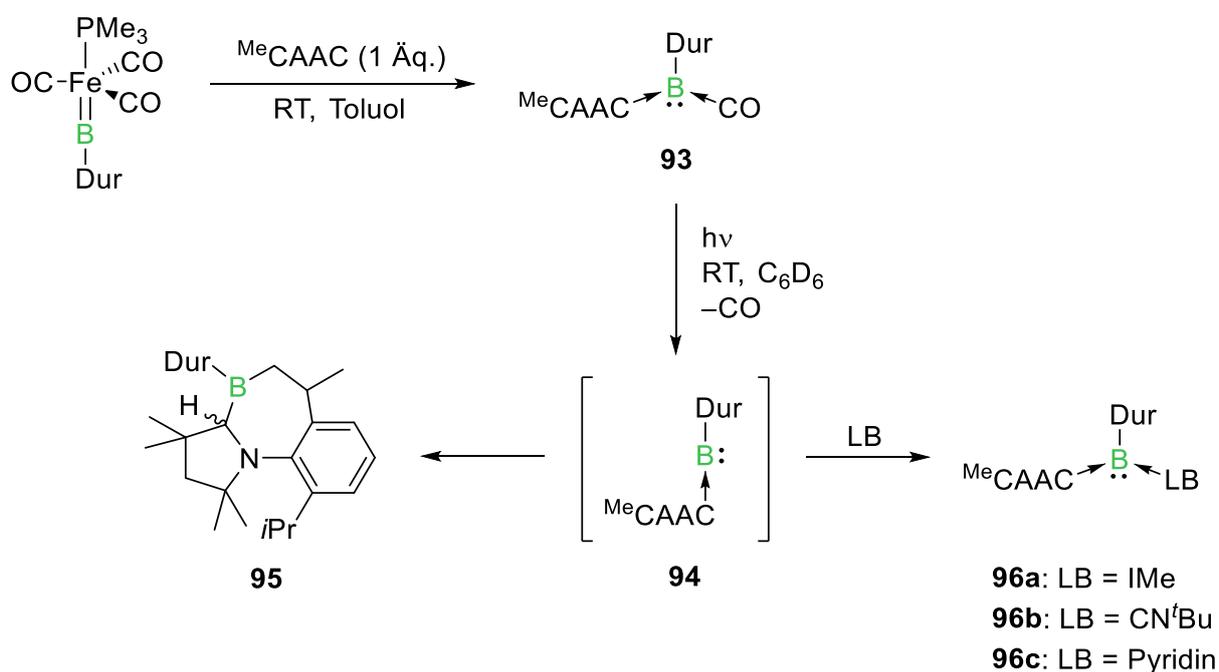


Abbildung 35 Ausgewählte Beispiele neutraler, metallfreier Borylene.^[188-191]

Die erste Darstellung einer linearen, metallfreien Aminoborylenspezies **91** gelang 2014 den Gruppen um *Stephan* und *Bertrand* (**Abbildung 35**).^[190] In dieser Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass Bis(Lewis-Basen)-stabilisierte Borylene ebenfalls durch Freisetzung vom Metallfragment erhalten werden können, wodurch, durch kinetische Stabilisierung mit einem sterisch anspruchsvollen Terphenylsubstituenten, unter anderem das erste zweifach CO-stabilisierte Borylen **92** dargestellt werden konnte.^[191-192] Anhand des CO- und CAAC-stabilisierten Durylborylens **93**, welches ebenfalls durch Abspaltung von einem Eisenborylenkomplex dargestellt wurde, konnte die photolytische Entfernung eines CO-Liganden nachvollzogen werden.^[193] Hierbei entstand zunächst das hochreaktive, lineare CAAC \rightarrow BDur-Intermediat **94**, welches direkt eine CH-Aktivierung mit der Isopropylgruppe des CAAC-Liganden eingeht (**95, Schema 36**). Die Zwischenstufe

94 ist jedoch stabil genug, um sie durch Zugabe einer weiteren Lewis-Base abzufangen und wiederum die zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Borylene **96a–c** zu erhalten.

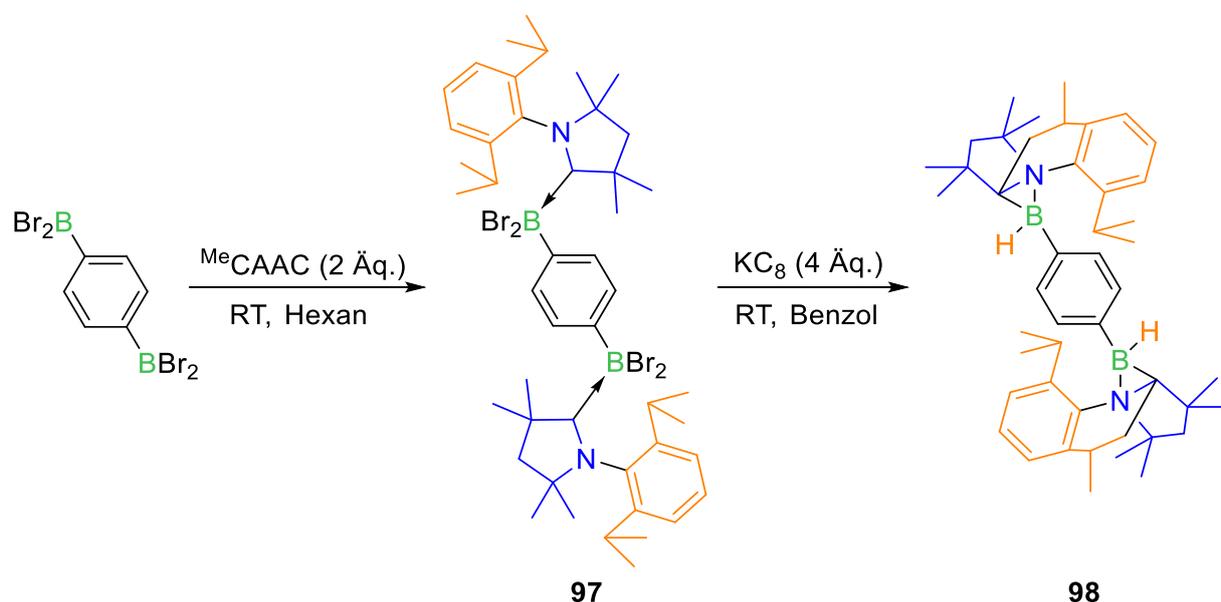


Schema 36 Darstellung des CO- und CAAC-stabilisierten Durylborylens **93** und photolytische Abspaltung des CO-Liganden zur CH-Aktivierung am CAAC-Liganden (**95**) und zur Synthese weiterer Bis(Lewis-Basen)-stabilisierter Borylene **96**.^[193]

Verbindung **93** konnte alternativ durch Reduktion von $\text{MeCAAC} \rightarrow \text{BBr}_2\text{Dur}$ mit Kaliumgraphit unter einer CO-Atmosphäre dargestellt werden.^[85] Auf diesem Wege konnte ebenfalls die erste Bindung und Reduktion von Distickstoff an einem Hauptgruppenelement realisiert werden.

7.1 *para*-Phenylene-verbrückte metallfreie Diborylene

Die Darstellung von 1,4-Bis(dichlorboryl)benzol, welches als Ausgangsverbindung zur Synthese *para*-Phenylene-verbrückter borhaltiger Diradikale Verwendung finden sollte, stellte sich als schwierig dar, da ein Silicium-Bor-Austausch ausgehend von 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol mit Bortrihalogeniden nur bei erhöhter Temperatur abläuft und dies im Falle des Bortrichlorid auf diese Weise nicht realisiert werden konnte. Die Synthese des 1,4-Bis(dibromboryl)benzols ist hingegen literaturbekannt^[194] und konnte einfach reproduziert werden. Das Bisborylbenzol wurde anschließend mit zwei Äquivalenten Me^eCAAC in Hexan umgesetzt (**Schema 37**).



Schema 37 Darstellung des zweifach CAAC-stabilisierten 1,4-Bis(dibromboryl)benzols (**97**) und dessen Reduktion zu Verbindung **98**.

Die Reaktionskontrolle mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie zeigt, dass die Ausgangsverbindung ($\delta(^{11}\text{B}) = 58.4 \text{ ppm}$) vollständig umgesetzt wurde und ein Signal im Bereich für vierfach koordinierte Borverbindungen bei $\delta = -1.0 \text{ ppm}$ entstanden ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte Verbindung **97** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 92 % isoliert werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln bzw. ihrer Zersetzung in chlorierten Lösungsmitteln, Acetonitril und Aceton, konnten jedoch keine weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden. Eine Verbrennungsanalyse konnte die Zusammensetzung von **97** bestätigen.

Die Reduktion des zweifach CAAC-stabilisierten 1,4-Bis(dibromboryl)benzol (**97**) mit zunächst zwei Äquivalenten Kaliumgraphit zeigte keine sichtbare Farbveränderung, wie sie z. B. bei den Synthesen der Diboryldiradikale **83** und **84** beobachtet werden konnte. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnte neben dem Signal der Ausgangsverbindung (**97**: $\delta(^{11}\text{B}) = -1.0$ ppm) eine weitere breite Resonanz bei $\delta = -5.5$ ppm detektiert werden. Nach Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten Reduktionsmittel konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein vollständiger Reaktionsumsatz zu dem Signal bei $\delta = -5.5$ ppm beobachtet werden (**Schema 37**). Ein hochaufgelöstes Massenspektrum zeigte die vollständige Entfernung der Bromatome aus der Verbindung und eine Masse, die der Phenylenbrücke, zwei Boratomen und den beiden CAAC-Liganden entspricht. Verbindung **98** konnte ebenfalls ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 36**).

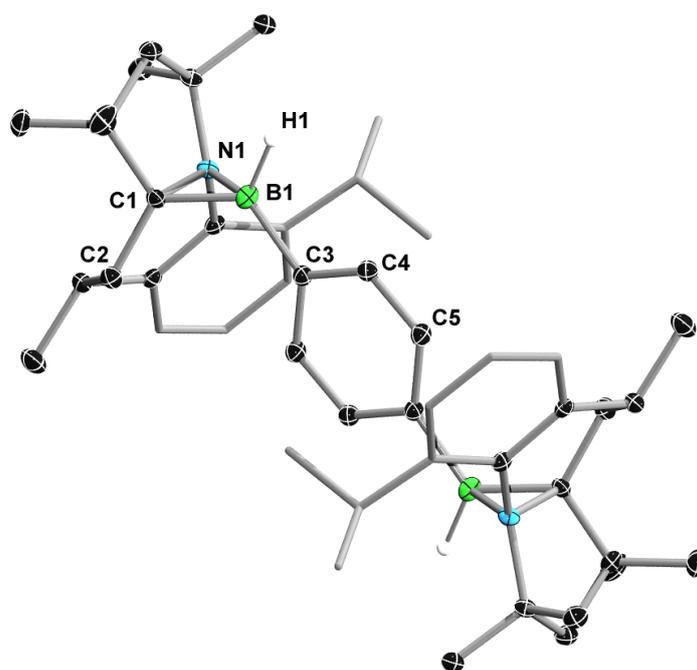


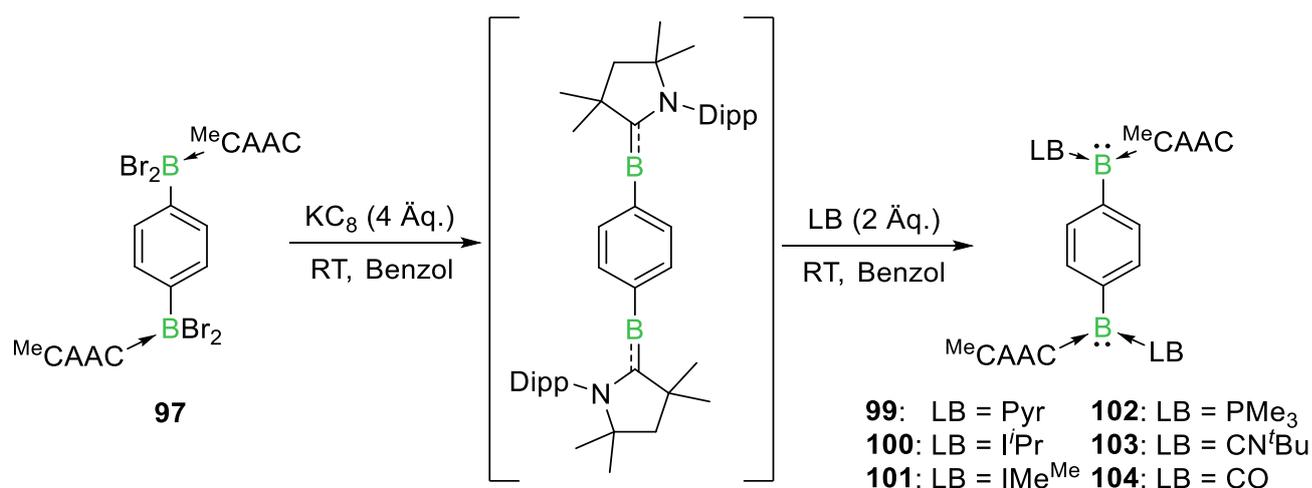
Abbildung 36 Molekülstruktur von **98** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, ausschließlich der borgebundenen Wasserstoffatome, sowie die Ellipsoide der 2,6-Diisopropylphenyleinheiten nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B1–C1 1.589(2), B1–N1 1.653(2), N1–C1 1.557(2), B1–C3 1.605(2), C1–C2 1.511(2), C3–C4 1.407(2), C4–C5 1.391(2); C1–B1–N1 57.35(8), C1–N1–B1 59.27(9), N1–C1–B1 63.37(9), C3–B1–H1 114.6(8), C1–B1–C3 125.4(1), N1–B1–H1 109.4(8), N1–B1–C3 119.4(1), C1–B1–H1 116.6(8).

Die Struktur von **98** besitzt ein Inversionszentrum, weshalb im Folgenden nur eine Molekülhälfte diskutiert wird. Die Verbindung besitzt ein vierfach koordiniertes Borzentrum, welches Bindungen zu einem Wasserstoff-, einem Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen aufweist. Die Methylgruppe des Diisopropylphenylsubstituenten des CAAC-Liganden erfährt hierbei eine CH-Aktivierung, wobei das Wasserstoffatom auf dem Boratom verbleibt und die Alkylgruppe auf das ehemalige Carbenkohlenstoffatom übertragen wird. Neben dem Pyrrolidinring des CAAC-Liganden liegen in Verbindung **98** nun ebenfalls ein Piperidinring, der durch die CH-Aktivierung geschlossen wurde, und ein Azaboriran (BCN-Dreiring) vor. Die *para*-Phenylenbrücke zeigt Bindungslängen von $d(\text{C3-C4}) = 1.407(2) \text{ \AA}$ und $d(\text{C4-C5}) = 1.391(2) \text{ \AA}$, welche im Bereich aromatischer C-C-Bindungen ($d(\text{C-C}_{\text{arom.}}) = 1.395(3) \text{ \AA}$)^[130] liegen. Die Bindung zwischen dem Boratom und dem Kohlenstoffatom der *para*-Phenylenbrücke liegt mit $d(\text{B1-C3}) = 1.605(2) \text{ \AA}$ im Bereich einer Einfachbindung. Die Bindung des Borzentrums zu dem vormaligen Carbenkohlenstoffatom zeigt eine deutlich verkürzte Bindung von $d(\text{B1-C1}) = 1.589(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zu dativen B-C-Bindungen, wie sie in den Verbindungen **55** und **79-81** ($d(\text{B-C}) = 1.652(3)\text{-}1.670(5) \text{ \AA}$) gefunden werden konnten, was darauf schließen lässt, dass die Bindung in diesem Fall nicht mehr dativer Natur ist. Auch die Bindung zwischen dem ehemaligen Carbenkohlenstoffatom C1 und dem Stickstoffatom N1 ist mit $d(\text{N1-C1}) = 1.557(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zu den Lewis-Basen-Addukten **55** und **79-81** ($d(\text{N-C}) = 1.304(2)\text{-}1.313(4) \text{ \AA}$) deutlich verlängert, was die fehlende π -Wechselwirkung widerspiegelt. Die durch CH-Aktivierung neu entstandene C1-C2-Bindung liegt mit $d(\text{C1-C2}) = 1.511(2) \text{ \AA}$ im Bereich einer Einfachbindung. Zwischen dem Bor- und dem Stickstoffatom wird eine dative Bindung mit $d(\text{B1-N1}) = 1.653(2) \text{ \AA}$ ausgebildet und führt zum Ringschluss des Azaborirans. Die Winkel innerhalb dieses Dreirings ($63.37(9)^\circ\text{-}57.35(8)^\circ$) weichen nur unwesentlich von den idealen 60° ab. Die Winkel um das Boratom weichen aufgrund des Dreirings teilweise deutlich von dem idealen Tetraederwinkel ab (z. B. C1-B1-C3 $125.4(1)^\circ$).

Die Reduktion konnte demnach nicht auf der Stufe des Diradikals angehalten werden, sondern es wurde stets eine Weiterreaktion zum Diborylen beobachtet. Ausgehend von einer hochreaktiven, linearen Zwischenstufe, vergleichbar mit **94**, wurde eine CH-Aktivierung am *Isopropyl*-Substituenten des CAAC-Liganden beobachtet, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[193] Im Gegensatz zu Verbindung **95** wandert in diesem Fall allerdings nicht das Wasserstoffatom an das Carbenkohlenstoffatom, sondern

der Alkylrest, worauf infolgedessen eine intramolekulare Stabilisierung des Boratoms mit dem Stickstoffatom des CAAC-Liganden zu einem Ringschluss führt (**98**, **Schema 37**).^[193]

Analog zu den zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Borylenen **96a–c** sollte auch in diesem Fall die reaktive Zwischenstufe bei der Reduktion mit einer weiteren Lewis-Base abgefangen werden, um zu stabilen Diborylenen zu gelangen. Hierzu wurde das Bisaddukt **97** in Gegenwart der Basen Pyridin (Pyr), *i*Pr, IMe^{Me}, PMe₃, CN^tBu und CO mit Kaliumgraphit reduziert (**Schema 38**).

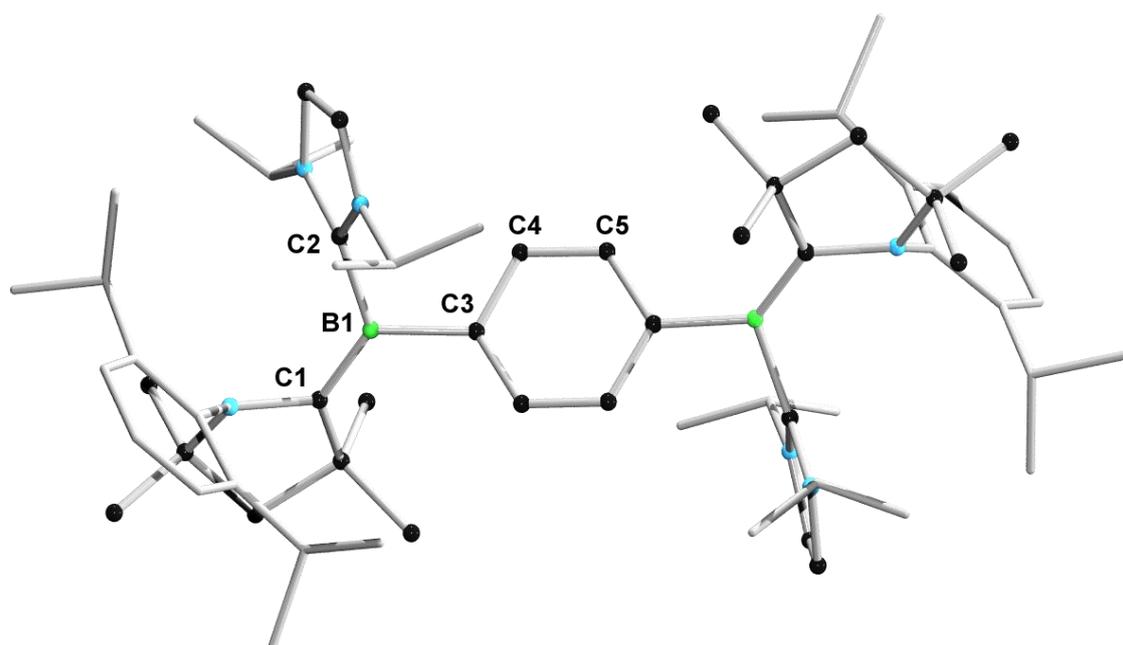


Schema 38 Darstellung der zweifach Lewis-Basen-stabilisierten Diborylene **99–104** über eine lineare Zwischenstufe.

Auf diese Weise konnten die Bis(Lewis-Basen)-stabilisierten Borylene **99–104** erhalten werden, deren ¹¹B-NMR-Signale in **Tabelle 4** zusammengefasst sind. Man erkennt einen deutlichen Trend vom schwächsten σ -Donor dieser Reihe, Pyridin ($\delta(^{11}\text{B}) = 22.6$ ppm), bis hin zu einem starken σ -Donor und π -Akzeptor, CO ($\delta(^{11}\text{B}) = -10.8$ ppm). Die gefundenen Resonanzen sind vergleichbar mit den Werten, die für die Borylene **93** ((LB = CO): $\delta(^{11}\text{B}) = -13.4$ ppm) und **96a–c** (**96a** (LB = IMe): $\delta(^{11}\text{B}) = 12.0$ ppm, **96b** (LB = CN^tBu): $\delta(^{11}\text{B}) = -3.4$ ppm und **96c** (LB = Pyr): $\delta(^{11}\text{B}) = 23.3$ ppm) gefunden wurden. Die Diborylene **100** und **104** konnten ebenfalls mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie hochaufgelöster Massenspektrometrie charakterisiert werden. Durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung von **100** bei Raumtemperatur konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (**Abbildung 37**). Die Qualität der erhaltenen Daten reicht für eine Diskussion der strukturellen Parameter nicht aus, allerdings kann die Konnektivität der Verbindung zweifelsfrei bestätigt werden.

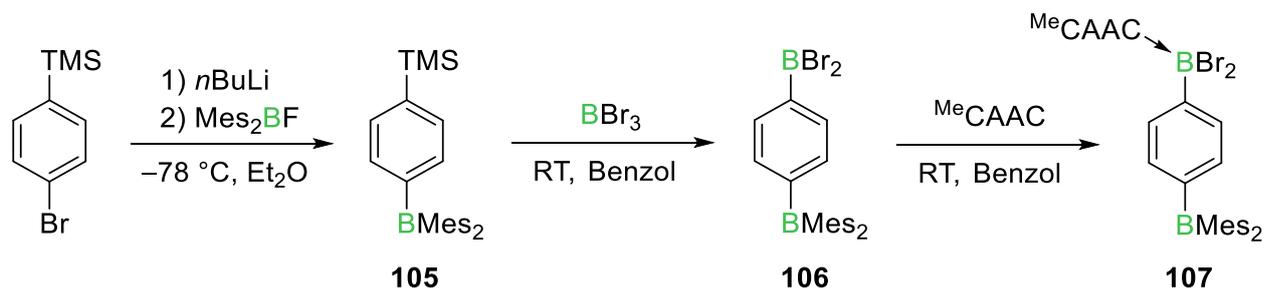
Tabelle 4 Übersicht über die dargestellten Diborylene und deren ^{11}B -NMR-Resonanzen.

Verbindung	LB	^{11}B -NMR [ppm]
99	Pyr	22.6
100	<i>i</i> Pr	14.5
101	IMe ^{Me}	13.9
102	PMe ₃	7.6
103	CN ^t Bu	0.0
104	CO	-10.8

**Abbildung 37** Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

7.2 Versuchte Darstellung einer Akzeptor- π -Borylen-Verbindung

Im Gegensatz zu Boranen, die elektronenziehende Eigenschaften besitzen und als Lewis-Säure fungieren, sind Borylene außerordentlich elektronenreich und könnten demnach als Elektronen-Donor eingesetzt werden. Ausgehend hiervon sollten π -verbrückte Donor-Akzeptor-Verbindungen dargestellt werden, in denen sowohl die elektronenziehende Gruppe (BMes_2), als auch die elektronenschiebende Gruppe ($:\text{B}(\text{CAAC})\text{L}$) auf dem Element Bor in zwei verschiedenen Oxidationsstufen basiert. Hierzu wurde zunächst durch die Lithiierung von 4-Brom-1-trimethylsilylbenzol und anschließende Salzeliminierung mit dem Fluoroboran Mes_2BF die BMes_2 -Gruppe am Phenylring eingeführt (**Schema 39**). 4-Dimesitylboryl-1-trimethylsilylbenzol (**105**) konnte als leicht gelblicher, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 54 % isoliert und sowohl NMR-spektroskopisch, als auch mittels Verbrennungs- und Röntgenstrukturanalyse (**Abbildung 38**) vollständig charakterisiert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eine Resonanz bei $\delta = 75.4$ ppm eindeutig Verbindung **105** zugeordnet werden.



Schema 39 Darstellung von 1-Dibromoboryl-4-dimesitylborylbenzol (**106**) und dessen Stabilisierung mit Me^eCAAC .

Ausgehend von **105** kann durch einen Silicium-Bor-Austausch der Dibromoborylsubstituent in *para*-Position zur BMes_2 -Gruppe eingeführt werden. Die unterschiedlichen Borzentren von Verbindung **106** zeigen zwei Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 74.9$ und 57.7 ppm, wobei der erste Wert der BMes_2 -Gruppe zugeordnet werden kann und kaum Veränderung zum Edukt zeigt. Der BBr_2 -Substituent resultiert in dem hochfeldverschobenen Signal, welches sich im erwarteten Bereich für Dibromarylborene befindet. 1-Dibromoboryl-4-dimesitylborylbenzol (**106**) konnte als leicht bräunlicher, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 54 % isoliert werden. Zur Stabilisierung wurde Verbindung **106** anschließend mit Me^eCAAC umgesetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte eine quantitative Umsetzung mit zwei Signalen

bei $\delta = 74.8$ und -2.1 ppm. Während das Signal der Dimesitylboryl-Gruppe, wie in den vorangegangenen Reaktionen, beinahe unverändert bleibt, erfährt das zweite Signal eine deutliche Hochfeldverschiebung, welche auf die tetraedrische Umgebung des Borzentrums zurückzuführen ist. Nach Abtrennen des Lösungsmittels kann das Addukt **107** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65 % isoliert werden. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen sind aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht möglich. Die Zusammensetzung der Verbindung kann durch eine Verbrennungsanalyse bestätigt werden.

Die CAAC-stabilisierte Verbindung **107** sollte nun mit Kaliumgraphit umgesetzt werden, um, durch die Reduktion zum Borylen, eine CH-Aktivierung wie für Verbindungen **95** bzw. **98** zu erhalten bzw. möglicherweise durch die bessere Stabilisierung mit dem Akzeptor in *para*-Position der Phenylenbrücke die lineare Zwischenstufe (vgl. **94**) zu erhalten. Die Reaktion wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt, allerdings konnten bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten diverse Signale detektiert werden, die auf eine Zersetzung schließen lassen. Auch längere Reaktionszeiten führten nicht zur Ausbildung einer definierten Spezies, weshalb die Isolierung und Charakterisierung eines Reaktionsproduktes nicht gelang. Die Abfangreaktion der reaktiven Zwischenstufe mit einer zweiten Lewis-Base analog zu den Diborylenen **99–104** gelang in diesem Fall nicht und es bildeten sich Zersetzungsprodukte vergleichbar zu der analogen Reaktion ohne zusätzliche Lewis-Base.

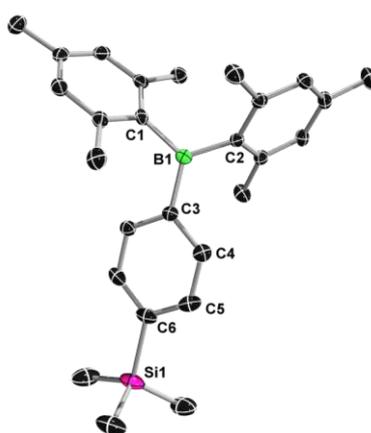
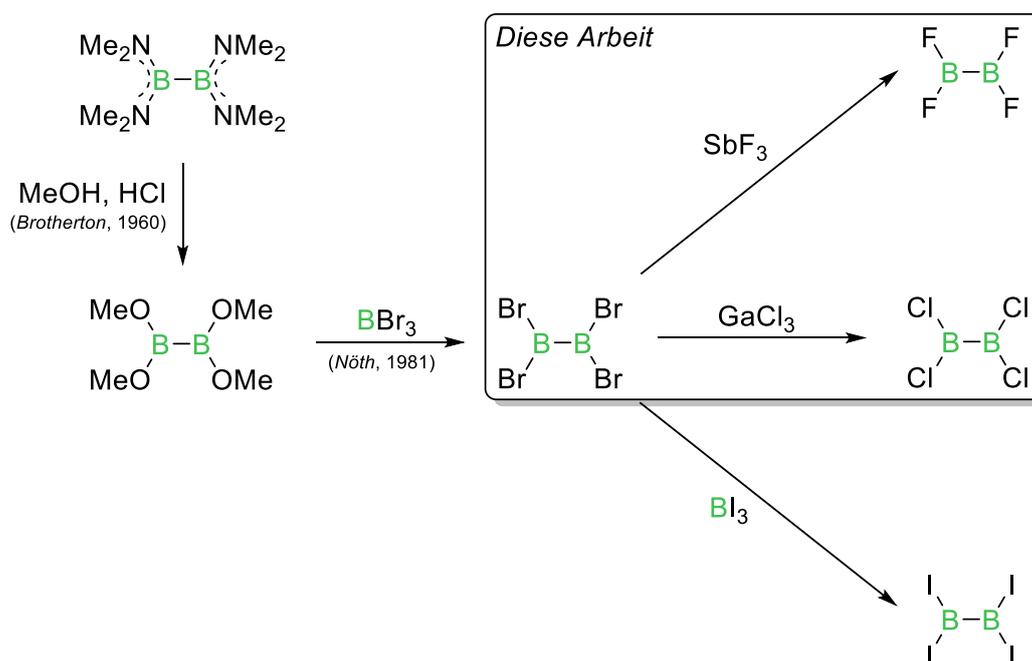


Abbildung 38 Molekülstruktur von **105** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.573(2), B1–C2 1.579(2), B1–C3 1.568(2), Si1–C6 1.884(2); C1–B1–C3 120.3(1), C2–B1–C3 118.0(1), C1–B1–C2 121.5(1).

III Zusammenfassung

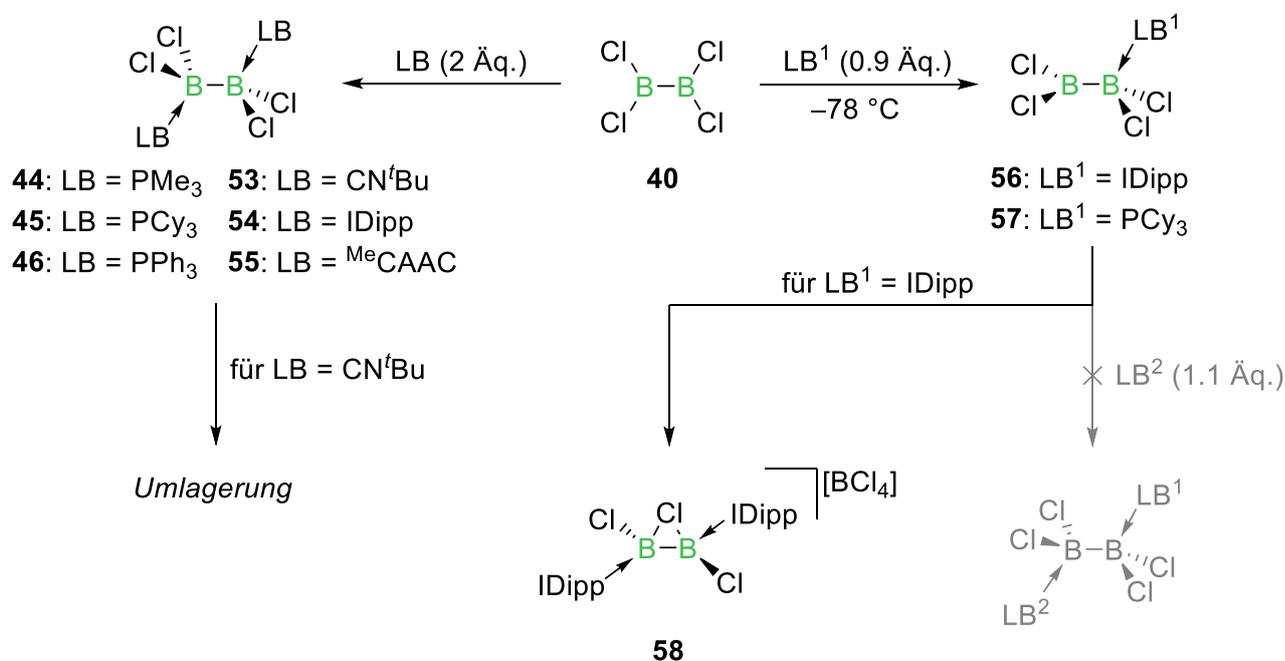
Im Rahmen dieser Arbeit konnten nasschemische Synthesen für Dibortetrafluorid und -chlorid ausgehend von Dibortetrabromid entwickelt werden, die durch einfachen Halogenaustausch mit SbF_3 bzw. GaCl_3 realisiert wurden. In Verbindung mit Arbeiten von *Dr. Jonas Müssig* zur Synthese von B_2I_4 gelang die Darstellung aller vier Dibortetrahalogenide mittels einfacher Schlenktechnik basierend auf der Synthese von B_2Br_4 durch *Nöth* und *Pommerening* im Jahr 1981 (**Schema 40**).^[104, 110]



Schema 40 Nasschemische Darstellung der vier Dibortetrahalogenide.^[103-104, 110]

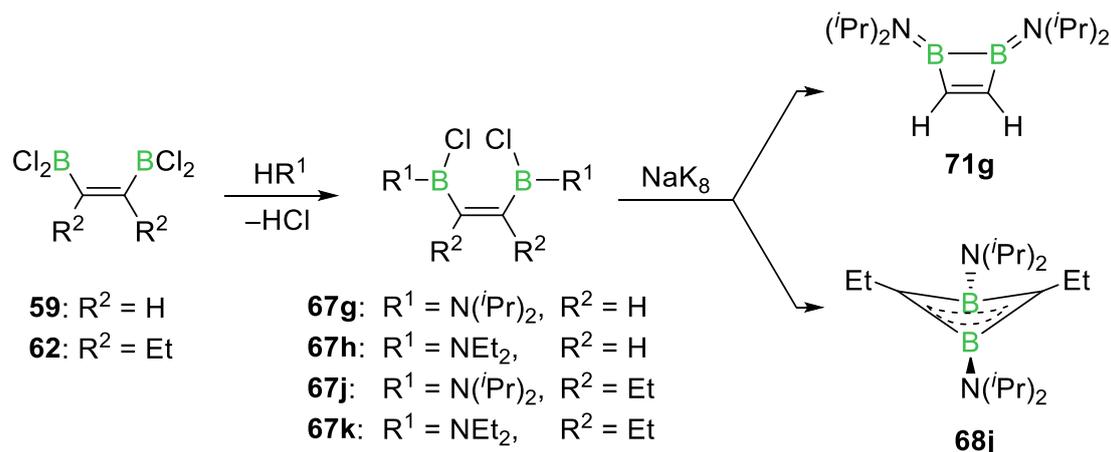
Dibortetrachlorid konnte mit Phosphanen (PMe_3 , PCy_3 und PPh_3) und Singulett-Carbenen (IDipp und $^{\text{Me}}\text{CAAC}$) zu den klassischen Bisaddukten **44–46** bzw. **54** und **55** umgesetzt werden (**Schema 41**). Die Addition eines Isonitrils (CN^tBu) an B_2Cl_4 führte zunächst zur Ausbildung des Bisadduktes **53**, allerdings konnte in Lösung eine Umlagerung beobachtet werden, deren Verlauf ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, jedoch nicht final aufgeklärt werden konnte. Durch die Zugabe eines Unterschusses der Lewis-Basen IDipp bzw. PCy_3 sollten zunächst Monoaddukte von B_2Cl_4 dargestellt werden, deren Umsetzung mit einer weiteren Lewis-Base die Synthese asymmetrischer Lewis-Basen-Addukte von B_2Cl_4 ermöglichen sollte. Die $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ -Diborane **56** und **57** konnten bei tiefen Temperaturen ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, allerdings führte eine Abfangreaktion mit diversen Lewis-Basen nicht zu den gewünschten asymmetrischen

Addukten. Bei Raumtemperatur konnte eine Folgereaktion von **56** zur Chloridverbrückten kationischen Spezies **58** mit einem Tetrachloroborat-Anion beobachtet werden. Im Fall von Dibortetrafluorid konnten keine Lewis-Basen-Addukte (LB = PMe_3 und $^{\text{Me}}\text{CAAC}$) isoliert werden.



Schema 41 Synthese von Mono- und Bisaddukten von Dibortetrachlorid.

Die Reaktivität von B_2Cl_4 gegenüber ungesättigten Substraten wurde anhand mehrerer literaturbekannter Beispiele (Acetylen, 2-Butin, 3-Hexin, Diphenylacetylen und Bis(trimethylsilyl)acetylen)^[145-146] nachvollzogen und um die terminalen Alkine Propin und 1-Hexin erweitert. Eine selektive Addition von B_2Br_4 an Dreifachbindungen gelang nicht. Die so erhaltenen Diborylalkene sollten zur Darstellung von 1,2-Diboreten genutzt werden, wobei zunächst über eine von *Siebert et al.* entwickelte Route die Bis(*N,N*-dialkylaminochlorboryl)alkene **67g, h, j** und **k** dargestellt wurden (**Schema 42**).^[155] Ein nachfolgender Ringschluss unter reduktiven Bedingungen verlief nur für die Diisopropylamino-substituierten Diborylalkene **67g** und **j** selektiv und lieferte das 1,2-Dihydro-1,2-diboret **71g** und das umgelagerte 1,3-Dihydro-1,3-diboret **68j**. Der Austausch der Aminosubstituenten gegen Halogenide, der für eine weitere Reduktion zur B=B-Doppelbindung nötig wäre, gelang nicht.

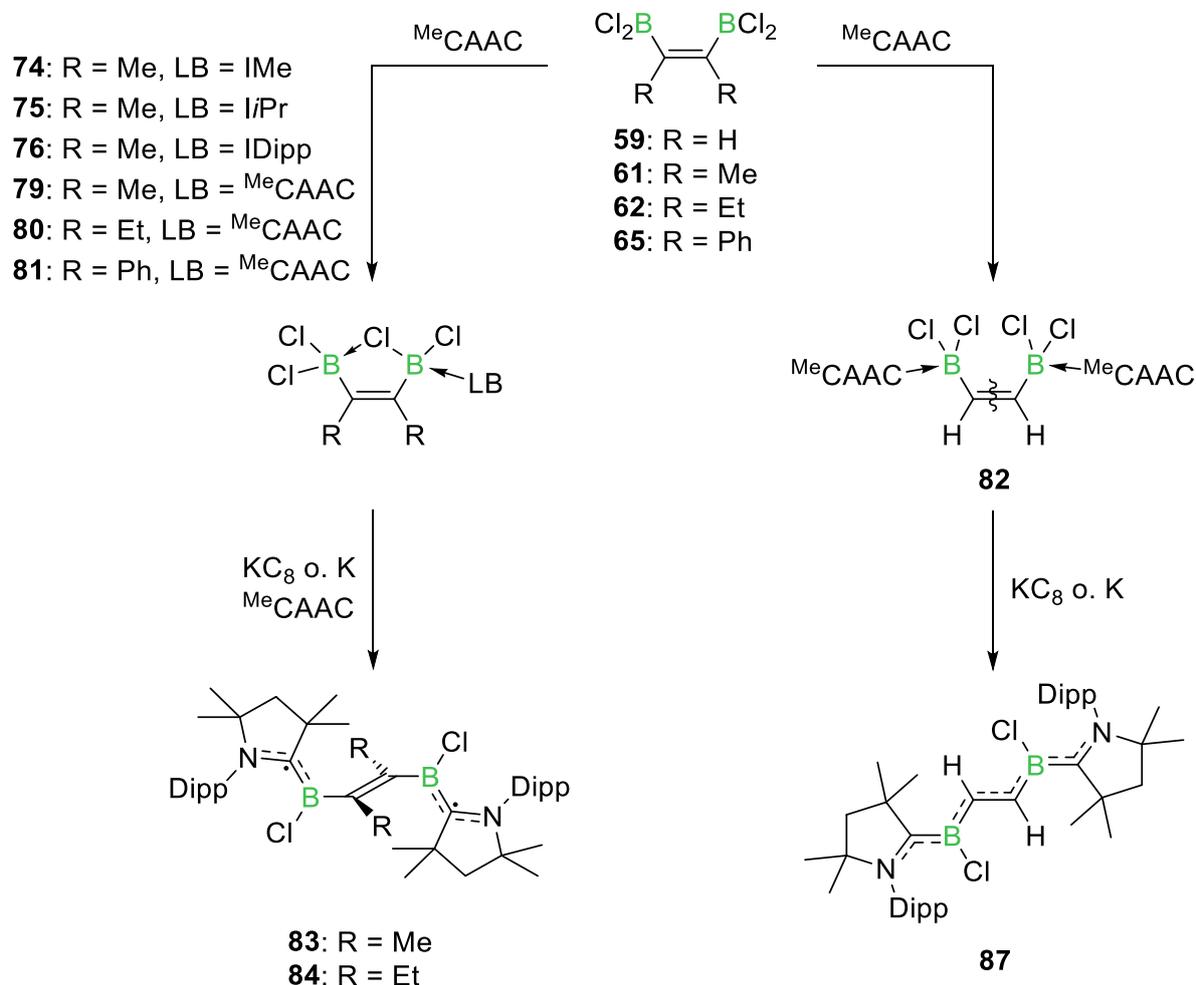


Schema 42 Darstellung der Bis(*N,N*-dialkylaminochloroboryl)alkene **67g, h, j** und **k** sowie reduktiver Ringschluss zu den Diboreten **71g** und **68j**.

Die Umsetzung der Diborylalkene **61** ($R = Me$), **62** ($R = Et$) und **65** ($R = Ph$) mit Singulett-Carbenen ($LB = IMe, iPr, IDipp$ und MeCAAC) führte zu den chloridverbrückten Monoaddukten **74–76** und **79–81** (**Schema 43**). Alle Verbindungen dieses Typs zeigten in NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein sp^2 - und ein sp^3 -koordiniertes Borzentrum, welche für die CAAC-stabilisierten Verbindungen auch röntgenkristallografisch nachgewiesen werden konnten. Theoretische Untersuchungen bestätigten die Relevanz des verbrückenden Chloratoms zur Stabilisierung dieser Verbindungen. Für die Stammverbindung der Diborylalkene (**59** ($R = H$))) konnte bei der Umsetzung mit MeCAAC eine unlösliche Verbindung erhalten werden, deren Struktur als Bisaddukt **82** mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Festkörper und durch Verbrennungsanalyse bestätigt werden konnte.

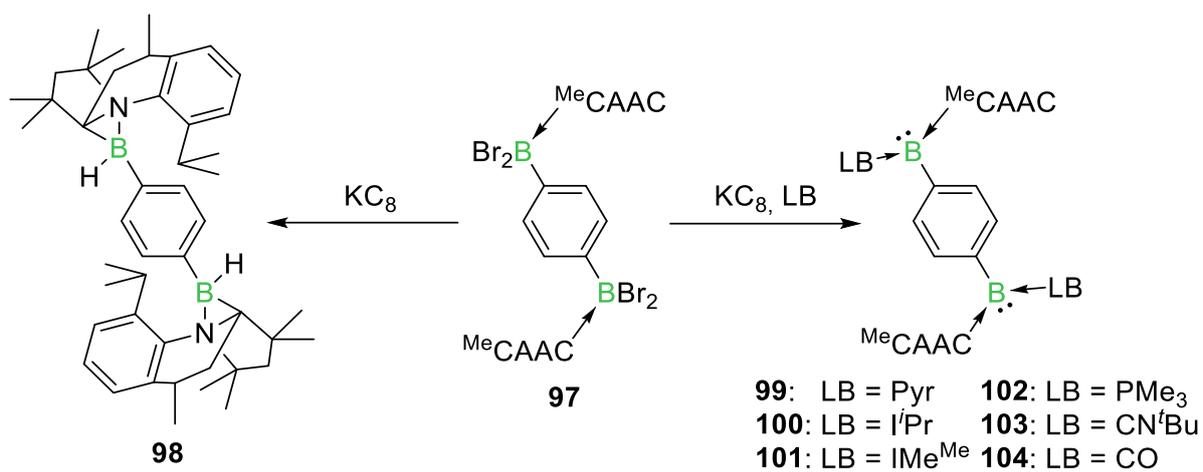
Die Reduktion der CAAC-stabilisierten Diborylalkene **79** und **80** in Gegenwart von MeCAAC führte zu den captodativ-stabilisierten Diborylradikalen **83** und **84**, deren Strukturanalyse eine orthogonale Anordnung der C_2 -Brücke zur $B(CAAC)$ -Einheit offenlegt (**Schema 43**). Ausführliche EPR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur und theoretische Berechnungen bestätigen eine schwache Wechselwirkung der beiden Radikalzentren und einen offenschaligen Singulett-Grundzustand mit einem energetisch tiefliegenden Triplett-Zustand ($\Delta E_{S-T} = 0.017 \text{ kcal mol}^{-1}$). Der experimentell bestimmte Spin-Spin-Abstand und die Analyse der einfach besetzten Molekülorbitale (SOMO) bestätigen eine Delokalisierung der Spindichte über die $N^{CAAC}-C^{CAAC}-B$ -Einheit. Der Austausch der verbrückenden Einheit und die somit einhergehende Verringerung der Sterik führt zu einer Planarisierung des

Moleküls im Festkörper (**87**). Theoretische Untersuchungen und die Auswertung der strukturellen Parameter ergeben eine Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte planare System. EPR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben dennoch Hinweise auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung.



Schema 43 Reaktivität der Diborylalkene gegenüber Singulett-Carbenen zur Darstellung von Mono- und Bisaddukten und deren Reduktion zu *trans*-Bis(chloroboryl)alkenen.

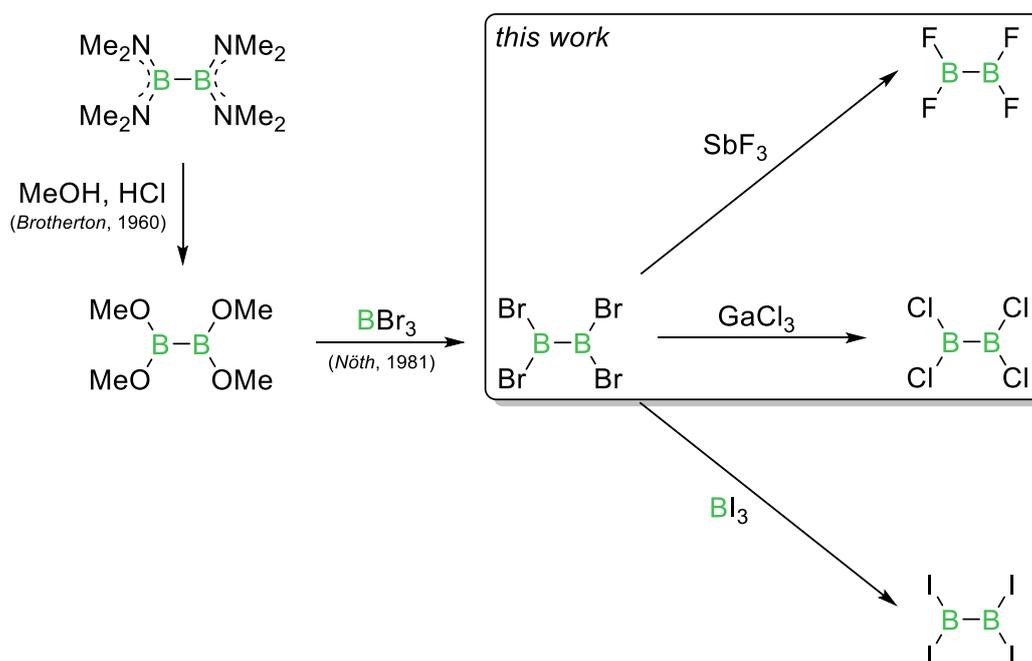
Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von zweifach CAAC-stabilisiertem 1,4-Bis-(dibromboryl)benzol (**97**) ergaben die vollständige Enthlogenierung der Borzentren. Im Zuge dessen entstand ein hochreaktives, lineares Borylen, welches eine CH-Aktivierung mit dem *Isopropyl*substituenten des CAAC-Liganden eingeht (**98**, **Schema 44**). Zur Stabilisierung des Borylens wurde die Reduktion in Gegenwart weiterer Lewis-Basen (Pyridin (Pyr), *i*Pr, IMe^{Me}, PMe₃, CN^tBu und CO) durchgeführt, die in der Ausbildung der Diborylene **99–104** resultierten. Die Darstellung einer *para*-Phenylene-verbrückten Donor-Akzeptor-Verbindung (D: Borylen, A: BMes₂) gelang nicht.



Schema 44 Reduktion des zweifach CAAC-stabilisierten 1,4-Bis(dibromoboryl)benzols (**97**) und anschließender CH-Aktivierung des CAAC-Liganden (**98**) bzw. zur Darstellung Bis(Lewis-Basen)-stabilisierter Diborylene **99–104**.

IV Summary

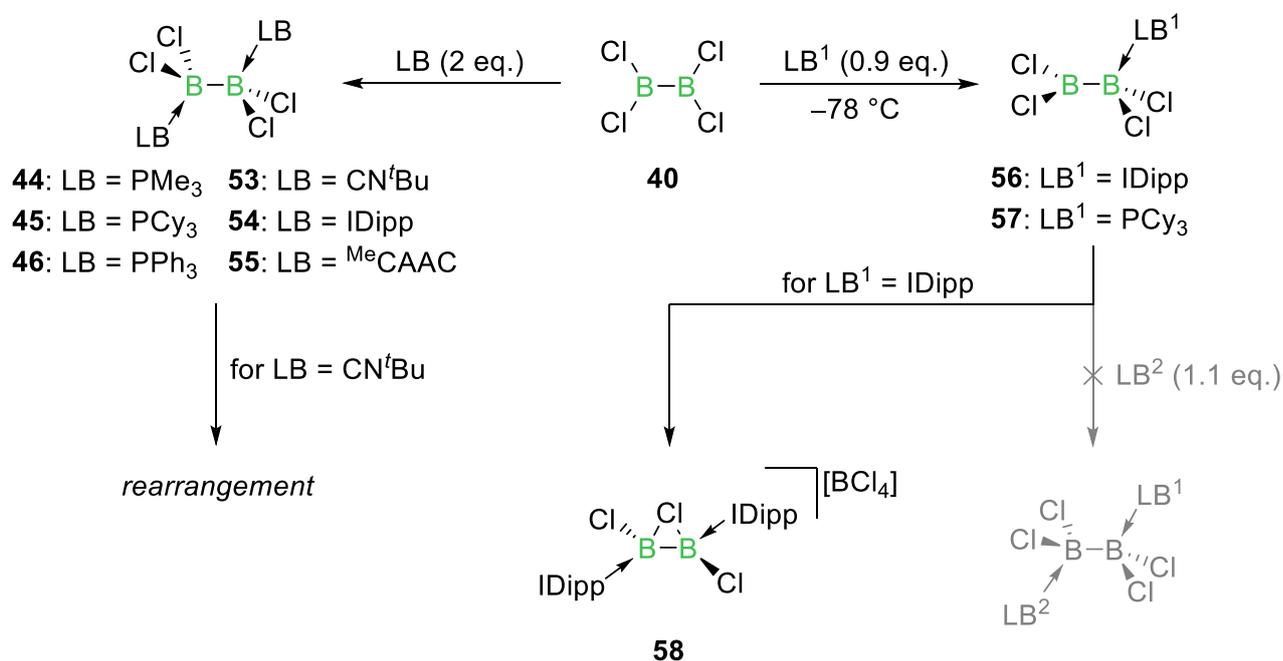
Within the scope of this work, solution-phase syntheses of diborontetrafluoride and -chloride were developed using simple halogen exchange reactions, by reacting the precursor B_2Br_4 with SbF_3 or $GaCl_3$, respectively. In combination with the work of *Dr. Jonas Müssig* on the synthesis of B_2I_4 , the preparation of all four diborontetrahalides was achieved by usual Schlenk technique, based on the synthesis of diborontetrabromide by *Nöth* and *Pommerening* in 1981 (**Scheme 1**).^[104, 110]



Scheme 1 Simple solution-phase syntheses of all four diborontetrahalides.^[103-104, 110]

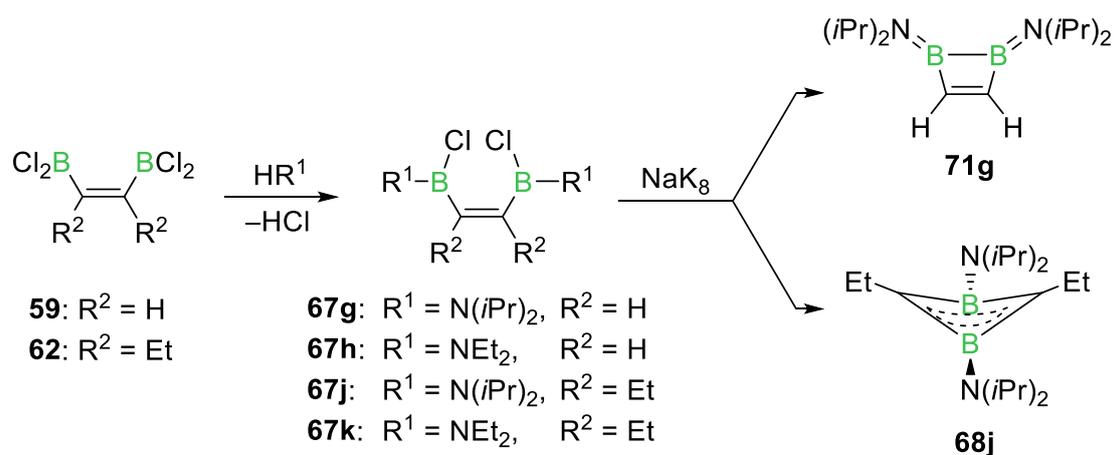
Diborontetrachloride was reacted with phosphines (PMe_3 , PCy_3 and PPh_3) and singlet carbenes (IDipp and MeCAAC) to yield bisadducts **44**, **45**, **46**, **54** and **55**, respectively (**Scheme 2**). Reaction with an isonitrile (CN^tBu) initially resulted in the formation of bisadduct **53**, which underwent rearrangement in solution. The process was investigated by ^{11}B NMR spectroscopy but was not finally resolved. Addition of a substoichiometric amount of the Lewis bases IDipp and PCy_3 was supposed to lead to a monoadduct which should be subsequently reacted with another Lewis base to yield an asymmetric Lewis base adduct of B_2Cl_4 . The sp^2 - sp^3 -diboranes **56** and **57** were indeed detected by ^{11}B NMR spectroscopy at low temperatures but could not be trapped by another Lewis base to form the desired asymmetric adducts. At room temperature **56** underwent a follow-up reaction to give the chloride-bridged cationic species **58**, supported by a tetrachloroborate anion.

In the case of diborontetrafluoride no Lewis base adducts (LB = PMe_3 and $^{\text{Me}}\text{CAAC}$) could be isolated.



Scheme 2 Synthesis of mono- and bisadducts of diborontetrachloride.

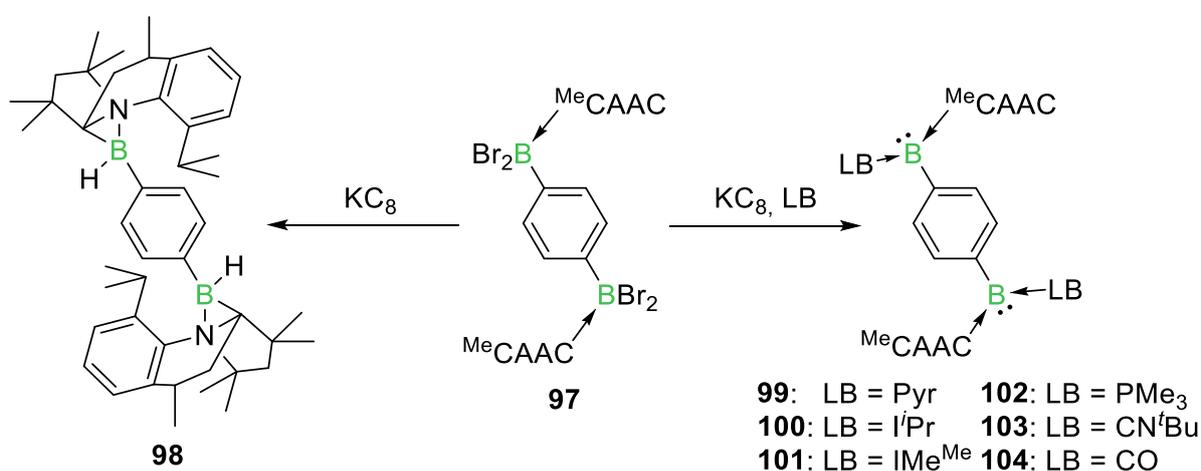
The reactivity of B_2Cl_4 towards unsaturated substrates was confirmed for several literature known examples (acetylene, 2-butyne, 3-hexyne, diphenylacetylene and bis(trimethylsilyl)acetylene)^[145-146] and expanded to the terminal alkynes propyne and 1-hexyne. The addition of B_2Br_4 to triple bonds was not selective.



Scheme 3 Syntheses of bis(*N,N*-dialkylaminochloroboryl)alkenes **67g, h, j, k** and reductive ring closure to yield diboretetes **71g** and **68j**.

Theoretical analyses showed the importance of the bridging chloride for the stability of these compounds. Addition of ^{Me}CAAC to the parent diborylalkene **59** (R = H) resulted in an insoluble precipitate, whose bisadduct structure **82** was confirmed by solid-state NMR spectroscopy and elemental analysis.

Reduction of CAAC-stabilized diborylalkenes **79** and **80** in the presence of ^{Me}CAAC led to the formation of captodatively stabilized diborylradicals **83** and **84**, whose olefinic bridging unit lies perpendicular to the B(CAAC) unit, as shown by X-ray crystallography (**Scheme 4**). Detailed EPR spectroscopic investigations at variable temperature alongside with theoretical studies confirmed a weak interaction of both radical centers and an open shell singlet ground state with a triplet state negligibly higher in energy ($\Delta E_{S-T} = 0.017 \text{ kcal mol}^{-1}$). The experimentally determined interspin distance and the analysis of the singly occupied molecular orbitals (SOMO) revealed a delocalization of the spin density over the $N^{CAAC}-C^{CAAC}-B$ π system. Exchange of the bridging unit accompanied by the reduction of steric crowding led to a planarization of the molecule in the solid state (**87**). Theoretical studies and the evaluation of the structural parameters showed the delocalization of electron density over the entire planar system. EPR and NMR spectroscopic investigations indicated a paramagnetic nature of **87**.



Scheme 5 Reduction of doubly CAAC-stabilized 1,4-bis(dibromoboryl)benzene (**97**) and subsequent CH activation of the CAAC ligand (**98**) or for the formation of bis(Lewis base)-stabilized diborylenes **99–104**, respectively.

Reduction of doubly CAAC-stabilized 1,4-bis(dibromoboryl)benzene (**97**) resulted in complete dehalogenation of the boron centers. As a result, a highly reactive, linear borylene was formed, which underwent CH activation with the *isopropyl* substituent of the CAAC ligand (**98**, **Scheme 5**). In order to stabilize the borylene, reductions were

performed in the presence of other Lewis bases, such as pyridine (Pyr), *i*Pr, IMe^{Me}, PMe₃, CN^tBu and CO, resulting in the formation of diborylenes **99–104**. The attempted synthesis of a *para*-phenylene-bridged donor-acceptor compound (D: borylene, A: BMes₂) was not successful.

V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden alle Experimente, sofern nicht anderweitig beschrieben, mit den gängigen Schlenk- und Kanülentechniken unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in Glove-Boxen der Firmen *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln (Pentan und Hexan über NaK-Legierung, Decalin über NaH, Benzol und Toluol über Natrium, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Dichlormethan und Chloroform über P_2O_5) getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und über Molekularsieb gelagert.

Deuterierte Lösungsmittel (D_8 -Tetrahydrofuran, D_6 -Benzol, D_2 -Dichlormethan, D_3 -Chloroform) wurden in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb gelagert.

1.2 Analysemethoden

Die Aufnahme der **NMR-Spektren** erfolgte bei einer Messtemperatur von 296 K an folgenden Geräten der Firma Bruker: *Avance 400* Spektrometer (1H : 400.1 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 128.4 MHz, ^{11}B : 100.6 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162 MHz) oder einem *Avance 500* Spektrometer (1H : 500.1 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162 MHz). Als Standard der 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektren wurde entweder das Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. das Lösungsmittelsignal selbst verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf $SiMe_4$ (1H , ^{13}C), $[BF_3 \cdot OEt_2]$ (^{11}B) und 85 % H_3PO_4 ($^{31}P\{^1H\}$).

Die **quantitativen Elementaranalysen** (C, H, N, S) wurden mittels Verbrennungs- und gaschromatographischer Analyse am *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

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

Die **EPR-spektroskopische Charakterisierung** wurde auf einem X-Band Spektrometer (9.4 GHz; *ELEXSYS E580 CW/FT*) der Firma *Bruker* durchgeführt, welches mit einem Helium-Kryostaten der Firma *Oxford Instruments* (ESR900) und einem *MercuryITC* Temperaturregler ausgestattet ist. Zur Simulation der Spektren wurde die Software *MATLAB 8.0* und *EasySpin 4.5.1 toolbox* verwendet.

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*. Die Spannung am Emitter beträgt 10 kV und die Beschleunigungsspannung 5 V, der Heizstrom wird als Rampe ab 30 mA bis 100 mA gefahren.

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers 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.^[195] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten 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 I.I1 entnommen werden.

1.3 Ausgangsverbindungen

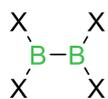
Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen oder in Anlehnung an diese hergestellt: $\text{B}_2(\text{OMe})_4$,^[103] B_2Br_4 ,^[104] MeCAAC ,^[76] KC_8 ,^[196] 1,4-Bis(dibromboryl)benzol,^[194] 4-Brom-1-trimethylsilylbenzol.^[197]

BBr₃ wurde käuflich erworben, zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert. BCl₃ wurde bei -78 °C einkondensiert und frisch verwendet. Diethylamin und Diisopropylamin wurden mehrere Tage über Molsieb gelagert und in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Acetylen wurde zur Abtrennung von mitgerissenem Aceton durch Waschflaschen mit Wasser geleitet und anschließend über eine Sicapentsäule (P₂O₅ auf Silica) getrocknet.

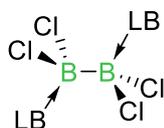
IMe, IMe^{Me}, IⁱPr, IDipp, IMes, PMe₃, PCy₃ und CoCp₂ wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises zu Verfügung gestellt.

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

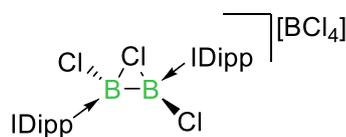
1.4 Übersicht aller nummerierter Verbindungen des experimentellen Teils



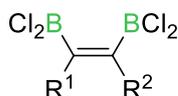
39: X = F
40: X = Cl



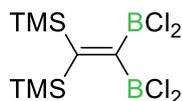
44: LB = PMe₃ 53: LB = CN^tBu
45: LB = PCy₃ 54: LB = IDipp
46: LB = PPh₃ 55: LB = ^{Me}CAAC



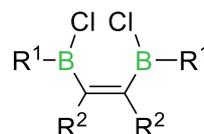
58



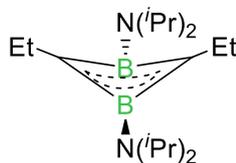
59: R¹ = R² = H
60: R¹ = H, R² = Me
61: R¹ = R² = Me
62: R¹ = R² = Et
63: R¹ = H, R² = *n*Bu
65: R¹ = R² = Ph



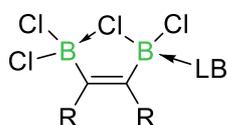
66



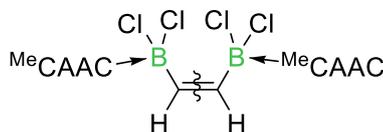
67h: R¹ = NEt₂, R² = H
67j: R¹ = N(*i*Pr)₂, R² = Et
67k: R¹ = NEt₂, R² = Et



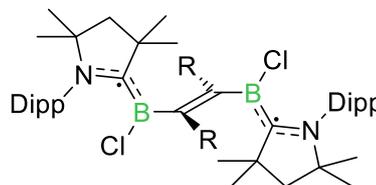
68j



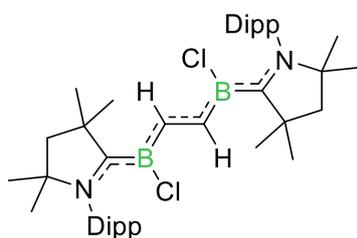
74: R = Me, LB = *i*Me
75: R = Me, LB = *i*Pr
76: R = Me, LB = IDipp
79: R = Me, LB = ^{Me}CAAC
80: R = Et, LB = ^{Me}CAAC
81: R = Ph, LB = ^{Me}CAAC



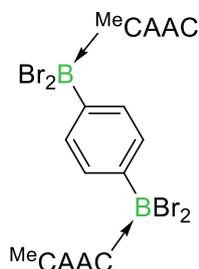
82



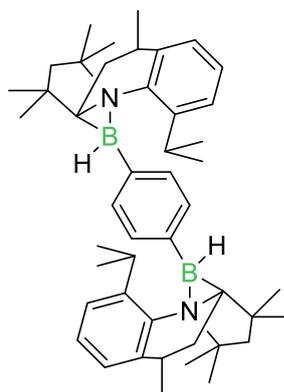
83: R = Me
84: R = Et



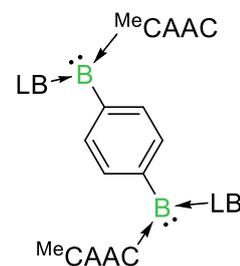
87



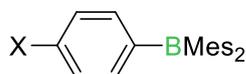
97



98



99: LB = Pyr
100: LB = *i*Pr
101: LB = *i*Me^{Me}
102: LB = PMe₃
103: LB = CN^tBu
104: LB = CO



105: X = TMS
106: X = BBr₂
107: X = BBr₂·CAAC

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Synthese von Dibortetrahalogeniden

Synthese von B₂F₄ (39)

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von SbF₃ (336 mg, 1.88 mmol) in Hexan (10 mL) wurde langsam eine, ebenfalls auf -78 °C gekühlte, Lösung von B₂Br₄ (480 mg, 1.41 mmol) in Hexan (10 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die B₂F₄ Lösung konnte durch Umkondensation (ca. 1 mbar) von den Sb-Salzen getrennt werden. Unter Annahme vollständiger Umsetzung kann diese farblose Lösung als Stammlösung verwendet und bei -30 °C gelagert werden. Alternativ kann B₂F₄ ausgehend von B₂Cl₄ dargestellt werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 22.2\text{ ppm}$.

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, Hexan): $\delta = -55\text{ ppm}$.

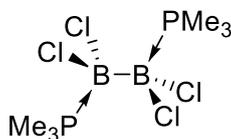
Synthese von B₂Cl₄ (40)

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von GaCl₃ (1.76 g, 10.0 mmol) in Hexan (15 mL) wurde langsam eine, ebenfalls auf -78 °C gekühlte, Lösung von B₂Br₄ (2.55 g, 7.47 mmol) in Hexan (15 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die B₂Cl₄ Lösung konnte durch Umkondensation von den Ga-Salzen getrennt werden. Unter Annahme vollständiger Umsetzung kann diese farblose Lösung als Stammlösung (0.3 M) verwendet und bei -30 °C gelagert werden. Alternativ konnte B₂Cl₄ in den Lösungsmitteln Pentan und Dichlormethan dargestellt werden. Wurde die Reaktion in Decalin durchgeführt, konnte das B₂Cl₄ destillativ vom Lösungsmittel entfernt werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 61.9\text{ ppm}$.

2.2 Synthese von Lewis-Basen-Addukten des Dibortetrachlorids

Synthese von $B_2Cl_4(PMe_3)_2$ (**44**)



B_2Cl_4 (2 mL, 0.39 mol/L, 0.78 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von PMe_3 (119 mg, 1.56 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (30 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $B_2Cl_4(PMe_3)_2$ (**44**) als farbloser Feststoff in 59 % Ausbeute (145 mg, 0.46 mmol) isoliert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Dichlormethanlösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.79$ (vt, 18H, $N = |^2J_{P-H} + ^5J_{P-H}| = 11.60$ Hz) ppm.

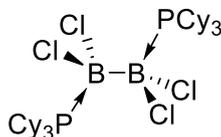
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.3$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.43\text{--}7.77$ (vt, $N = |^1J_{P-C} + ^4J_{P-C}| = 41.81$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.5$ (m) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_6H_{18}B_2Cl_4P_2$: C 22.84; H 5.75; gefunden: C 22.95; H 5.90.

Synthese von $B_2Cl_4(PCy_3)_2$ (**45**)



B_2Cl_4 (1 mL, 0.20 mol/L, 0.20 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von PCy_3 (116 mg, 0.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $B_2Cl_4(PCy_3)_2$ (**45**) als farbloser Feststoff in 79 % Ausbeute (114 mg, 0.16 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.65$ (br, 1H, PCH), 2.26 (d, 2H, $^2J = 11.7$ Hz, Cy-H), 1.83–1.71 (m, 5H, Cy-H), 1.30 (br, 3H, Cy-H) ppm.

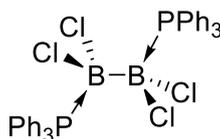
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.8$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.2$ (br dm, $^1J_{\text{P-C}} = 26.8$ Hz, PC), 29.4 (br dm, $^1J_{\text{P-C}} = 8.9$ Hz, PCH₂CH₃), 27.9 (C3/5), 26.3 (C4) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.90$ (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$: C 59.70; H 9.19; gefunden: C 59.70; H 9.18.

Synthese von $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2$ (**46**)



B_2Cl_4 (1 mL, 0.20 mol/L, 0.20 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von PPh_3 (108 mg, 0.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei -78°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2$ (**46**) als farbloser Feststoff in 51 % Ausbeute (70 mg, 0.10 mmol) isoliert.

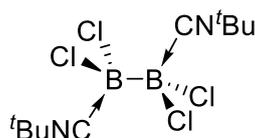
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.02$ – 7.75 (m, 1H, CH_{para}), 7.12– 6.88 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.8$ (br) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 134.7$ (CH_{para}), 132.6 (C_q), 129.3, 128.6 ($\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{meta}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.3$ (br) ppm.

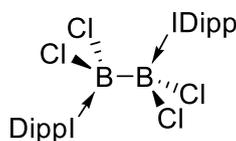
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$: C 62.44; H 4.86; gefunden: C 62.85; H 4.40.

Synthese von $B_2Cl_4(CN^tBu)_2$ (53)

B_2Cl_4 (1 mL, 0.20 mol/L, 0.20 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von CN^tBu (36 mg, 0.43 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Pentan (15 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $B_2Cl_4(CN^tBu)_2$ (**53**) als farbloser Feststoff in 47 % Ausbeute (31 mg, 0.09 mmol) isoliert.

1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.62$ (s, 18H) ppm.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.2$ ppm.

Synthese von $B_2Cl_4(IDipp)_2$ (54)

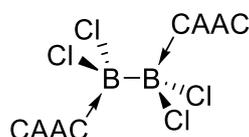
B_2Cl_4 (1 mL, 0.20 mol/L, 0.20 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von IDipp (155 mg, 0.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $B_2Cl_4(IDipp)_2$ (**54**) als farbloser Feststoff in 72 % Ausbeute (136 mg, 0.14 mmol) isoliert.

1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.52$ (t, 4H, $^3J = 7.8$ Hz, *p*-Ar-*H*), 7.31 (d, 8H, $^3J = 7.8$ Hz, *m*-Ar-*H*), 7.16 (s, 4H, NCH), 2.62 (sept, 8H, $^3J = 6.8$ Hz, CH_{iPr}), 1.35 (d, 24H, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3 -*iPr*), 1.14 (d, 24H, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3 -*iPr*) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.5$ (s) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.9$ (*i*-Ar-*C*), 134.7 (*o*-Ar-*C*), 131.1 (*p*-Ar-*C*), 125.3 (NCH), 124.3 (*m*-Ar-*C*), 29.7 (CH_{iPr}), 25.8 (CH_3 -*iPr*), 22.6 (CH_3 -*iPr*) ppm.

LIFDI MS (m/z) berechnet für $C_{54}H_{72}B_2Cl_4N_4 = 939.4589$; gefunden: 939.5420.

Synthese von $B_2Cl_4(MeCAAC)_2$ (55)

B_2Cl_4 (0.5 mL, 0.39 mol/L, 0.20 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von $CAAC^{Me}$ (114 mg, 0.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (15 mL) gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $B_2Cl_4(CAAC^{Me})_2$ (55) als farbloser Feststoff in 76 % Ausbeute (112 mg, 0.15 mmol) isoliert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Hexanlösung erhalten werden.

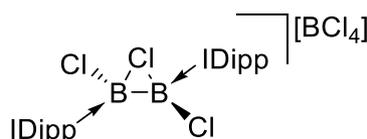
1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43$ (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, *p*-Ar-H), 7.26 (d, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, *p*-Ar-H), 2.73 (sept, 2H $^3J = 6.6$ Hz, CH_{iPr}), 2.19 (CH_2), 1.85 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 1.43 (s, 6H, $NC(CH_3)_2$), 1.32, 1.31 (zwei d, je 6H, $^3J = 6.6$ Hz, CH_{3-iPr}) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.6$ (s) ppm.

^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.4, 132.6, 130.2, 125.3, 80.4, 54.8, 52.0, 31.1, 29.5, 29.1, 26.3, 24.8$ ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{40}H_{62}B_2Cl_4N_2$: C 65.42; H 8.51; N 3.81; gefunden: C 65.08; H 9.00; N 3.53.

LIFDI MS (m/z) berechnet für $[C_{40}H_{62}B_2Cl_3N_2] = 697.4159$; gefunden: 697.4144.

Synthese von $[B_2Cl_3(IDipp)_2][BCl_4]$ (58)

B_2Cl_4 (2 mL, 0.20 mol/L, 0.40 mmol) wurde mit Hexan (10 mL) verdünnt und eine Lösung von IDipp (141 mg, 0.36 mmol) in Toluol (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h gerührt und anschließend auf ca. 5 mL eingengt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (15 mL) gewaschen.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde $[\text{B}_2\text{Cl}_3 \cdot (\text{IDipp})_2][\text{BCl}_4]$ (**58**) als farbloser Feststoff in 72 % Ausbeute (138 mg, 0.13 mmol) isoliert. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Chloroformlösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.53$ (t, 4 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz, CH_{para}), 7.31 (d, 8 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz, CH_{meta}), 7.19 (s, 4 H, NCHCHN), 2.72 (sept, 8 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.77$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.66$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, 24 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.85$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

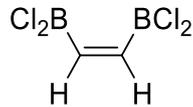
$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.6, 6.9$ (BCl_4^-) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 146.3$ (C_{ipso}), 133.9 (C_{ortho}), 131.6 (CH_{para}), 125.5 (NCHCHN), 124.5 (CH_{meta}), 29.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

LIFDI MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_4] = 903.5003$; gefunden: 903.4991.

2.3 Addition von Dibortetrachlorid an Dreifachbindungen

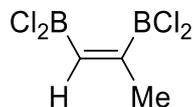
Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{HC}=\text{CH}(\text{BCl}_2)$ (**59**)



cis-Bis(dichloroboryl)ethen (**59**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert:^[146] B_2Cl_4 (3.5 mL, 0.30 mol/L, 1.05 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % *Isopropanol*-Trockeneisbad) abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde unter Acetylenatmosphäre gesetzt und unter Druckausgleich über 45 min auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 55.1$ ppm.

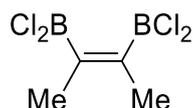
Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{HC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)$ (**60**)



In einem *J.-Young* NMR-Röhrchen wurde B_2Cl_4 (0.175 mL, 0.20 mol/L, 0.035 mmol) mit Hexan (0.4 mL) versetzt und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % *Isopropanol*-Trockeneisbad) abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde unter Propinatmosphäre gesetzt und über 30 min auf Raumtemperatur erwärmt.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 52.1, 56.9$ ppm.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)$ (**61**)

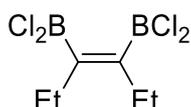


2,3-*cis*-Bis(dichloroboryl)-2-buten (**61**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert:^[146] B_2Cl_4 (5 mL, 0.30 mol/L, 1.50 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von 2-Butin (81 mg, 1.50 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % Isopropanol-Trockeneisbad) 1 h gerührt. Um Polymerisationen zu vermeiden wurde die erhaltene Lösung permanent auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 53.3$ ppm.

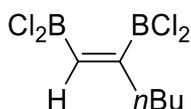
Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{EtC}=\text{CEt}(\text{BCl}_2)$ (**62**)



3,4-*cis*-Bis(dichloroboryl)-3-hexen (**62**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert:^[146] B_2Cl_4 (5 mL, 0.30 mol/L, 1.50 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von 3-Hexin (123 mg, 1.50 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % Isopropanol-Trockeneisbad) 1 h gerührt. Die erhaltenen NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

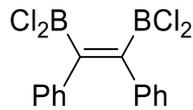
$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 54.4$ ppm.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{HC}=\text{CnBu}(\text{BCl}_2)$ (**63**)



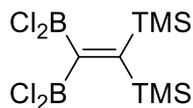
B_2Cl_4 (3 mL, 0.22 mol/L, 0.66 mmol) wurde mit Hexan (5 mL) verdünnt und eine Lösung von 1-Hexin (54 mg, 0.66 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % Isopropanol-Trockeneisbad) 1 h gerührt.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 52.2$ ppm.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{PhC}=\text{CPh}(\text{BCl}_2)$ (65**)**

1,2-*cis*-Bis(dichloroboryl)-1,2-diphenyl-1-ethen (**65**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert:^[145] B_2Cl_4 (5 mL, 0.20 mol/L, 1.00 mmol) wurde mit Hexan (10 mL) verdünnt und eine Lösung von Diphenylacetylen (169 mg, 0.95 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ (Kryostat) 15 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und **65** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 63 % (206 mg, 0.60 mmol) isoliert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 54.2$ ppm.

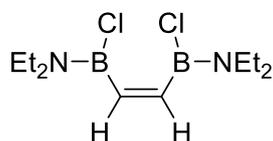
Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{C}=\text{C}(\text{TMS})_2$ (66**)**

1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(dichloroboryl)ethen (**66**) wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert:^[146] B_2Cl_4 (4 mL, 0.20 mol/L, 0.80 mmol) wurde mit Hexan (4 mL) verdünnt und eine Lösung von Bis(trimethylsilyl)acetylen (136 mg, 0.80 mmol) in Hexan (5 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.5 h und anschließend bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (60 % Ethylenglykol/40 % Isopropanol-Trockeneisbad) 0.5 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt und das Rohprodukt wurde im HV bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert, woraufhin **66** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 70% (188 mg, 0.56 mmol) isoliert wurde.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = 58.4$ ppm.

2.4 Versuche zur Darstellung von Diboreten mit B=B-Doppelbindung

Synthese von 1,2-Bis(*N,N*-Diethylaminochlorboryl)ethen (67h)

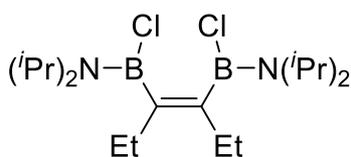


Eine frisch hergestellte Lösung von **59** (0.30 mmol) wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Diethylamin (0.12 mL, 1.20 mmol) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wurde mittels Umkehrfritte abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Hochvakuum entfernt. Durch Kurzwegdestillation des Rohproduktes erhielt man einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % (63 mg, 0.24 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.62$ (s, 2H, CH), 3.06 (q, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.03$ Hz, NCH_2CH_3), 1.06 (t, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.07$ Hz, NCH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.6$ ppm.

Synthese von 3,4-Bis(*N,N*-diisopropylaminochlorboryl)-3-hexen (67j)

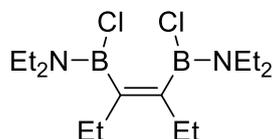


Eine frisch hergestellte Lösung von **62** (0.30 mmol) wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Diisopropylamin (0.17 mL, 1.20 mmol) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene $i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wurde mittels Umkehrfritte abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Hochvakuum entfernt. Durch Kurzwegdestillation des Rohproduktes erhielt man einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 37 % (41 mg, 0.11 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.10$ (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.64$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (sept, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.97$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.41 – 2.31 (m, 4 H, BCCH_2CH_3), 1.46 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.96$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (t, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.61$ Hz, BCCH_2CH_3), 1.07 – 1.01 (m, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.4$ ppm.

Synthese von 3,4-Bis(*N,N*-diethylaminochlorboryl)-3-hexen (**67k**)

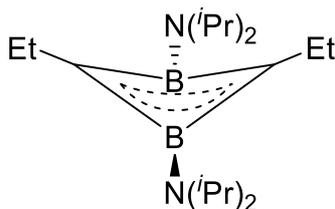


Eine frisch hergestellte Lösung von **62** (0.30 mmol) wurde bei -40 °C mit Diethylamin (0.12 mL, 1.20 mmol) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wurde mittels Umkehrfritte abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im Hochvakuum entfernt. Durch Kurzwegdestillation des Rohproduktes erhielt man einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 56 % (54 mg, 0.17 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.23\text{--}2.94$ (m, 8H, NCH_2CH_3), $2.43\text{--}2.27$ (m, 4H, CCH_2CH_3), $1.15\text{--}0.96$ (m, 18H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.8$ ppm.

Synthese von 1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diboret (**68j**)



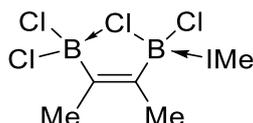
67j (10 mg, 27 μmol) und NaK_8 (10 mg, 30 μmol) wurden mit Benzol (3 mL) versetzt und 45 min unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde über Celite® abgefrittet. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im HV entfernt und das Rohprodukt wurde bei 55 °C sublimiert, woraufhin **68j** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 59 % (5 mg, 16 μmol) isoliert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.39$ (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.68$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (q, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.41$ Hz, CCH_2CH_3), 1.20 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.84$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.76$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (t, 6 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.40$ Hz, CCH_2CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.3$ ppm.

2.5 Reaktivität der Diborylalkene gegenüber Lewis-Basen

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)(\text{IMe})$ (**74**)



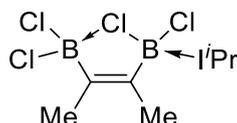
Zu einer frisch hergestellten Lösung von 2,3-*cis*-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**, 0.9 mmol) wurde eine Lösung von IMe (173 mg, 1.80 mmol) in Hexan (5 mL) bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbliche Niederschlag wurde abgetrennt und mit 15 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **74** als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 64 % (180 mg, 0.58 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.27$ (s, 2H, NCHCHN), 3.60–3.56 (m, 6H, NCH_3), 1.38–1.34 (m, 6H, CH_3 , $\text{C}=\text{C}$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, Hexan): $\delta = 28.6$ (br), 5.2 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$: C 34.47; H 4.50; N 8.93; gefunden: C 34.71; H 4.63; N 8.79.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)(\text{I}^i\text{Pr})$ (**75**)



Zu einer frisch hergestellten Lösung von 2,3-*cis*-Bis(dichlorboryl)-2-buten (**61**, 0.66 mmol) wurde eine Lösung von I^iPr (205 mg, 1.35 mmol) in Hexan (5 mL) bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 15 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller

flüchtigen Bestandteile im HV konnte **75** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 94 % (230 mg, 0.62 mmol) isoliert werden.

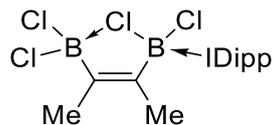
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 5.99 (s, 2H, NCHCHN), 5.23 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.72$ Hz, NCH(CH $_3$) $_2$), 1.73 (s, 6H, CH $_3$, C=C), 1.01 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.70$ Hz, NCH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.0 (br), 2.8 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): 157.3 (C_q , C=C), 116.1 (NCHCHN), 51.0 (NCH(CH $_3$) $_2$), 22.5 (NCH(CH $_3$) $_2$), 18.7 (CH $_3$, C=C).

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$: C 42.23; H 6.00; N 7.58; gefunden: C 42.30; H 6.12; N 7.46.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)(\text{IDipp})$ (**76**)



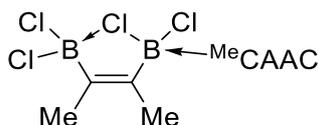
Zu einer frisch hergestellten Lösung von 2,3-*cis*-Bis(dichloroboryl)-2-buten (**61**, 0.66 mmol) wurde eine Lösung von IDipp (544 mg, 1.4 mmol) in Hexan (5 mL) bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 15 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **76** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 95 % (380 mg, 0.63 mmol) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.22–7.19 (m, 2H, CH_{para}), 7.06–7.04 (m, 4H, CH_{meta}), 6.30 (s, 2H, NCHCHN), 2.80 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.86$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 1.66 (s, 6H, CH $_3$, C=C), 1.41 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.81$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$), 0.98 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.88$ Hz, CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): δ = 28.0 (br), 1.8 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): 145.6, 135.0, 128.6 (C_q), 131.0 (CH_{para}), 124.4 (NCHCHN), 124.2 (CH_{ortho}), 29.6 (CH(CH $_3$) $_2$), 25.7, 22.8 (CH(CH $_3$) $_2$), 12.8 (CH $_3$, C=C, kann nur im HSQC detektiert werden) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$: C 61.43; H 6.98; N 4.62; gefunden: C 61.46; H 6.92; N 4.57.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl}_2)(\text{MeCAAC})$ (79**)**

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 2,3-*cis*-Bis(dichloroboryl)-2-buten (**61**, 1.50 mmol) wurde eine Lösung von MeCAAC (428 mg, 1.50 mmol) in Hexan (5 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 30 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **79** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (570 mg, 1.13 mmol) isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

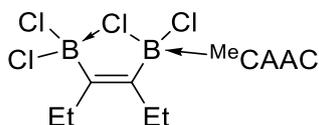
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.37$ (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, CH_{para}), 7.30–7.24 (m, 2H, CH_{meta}), 2.95 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.79 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.16–2.07 (m, 2H, CH_2), 1.78 (s, 3H, CH_3), 1.62 (d, 3H, $^5J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, CH_3), 1.58 (d, 3H, $^5J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, CH_3), 1.49 (s, 3H, CH_3), 1.46–1.30 (m, 18H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 31$ (br), 2.3 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, THF- d_8): $\delta = 220.1$ (C_q , Carben), 146.7 (C_q , Dipp), 144.7, 134.6 (C_q , $\text{C}=\text{C}$), 129.8 (CH_{para} , Dipp), 125.9 (C_q , Dipp), 125.6 (CH_{meta} , Dipp), 80.8 (C_q , CAAC, C-N), 54.8 (C_q , CAAC), 52.7 (CH_2 , CAAC), 31.7, 31.0, 30.5 (CH_3), 30.1, 29.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2, 28.0, 26.9, 25.1, 20.6 (CH_3), 17.4 (CH_3 , $\text{C}=\text{C}$) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}\cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$: C 59.83; H 7.44; N 2.58; gefunden: C 60.32; H 7.47; N 2.95.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}] = 466.2172$; gefunden: 466.2166.

Synthese von $(\text{Cl}_2\text{B})\text{EtC}=\text{CEt}(\text{BCl}_2)(\text{MeCAAC})$ (80**)**

Zu einer frisch hergestellten Lösung von 3,4-*cis*-Bis(dichloroboryl)-3-hexen (**62**, 1.50 mmol) wurde eine Lösung von MeCAAC (428 mg, 1.50 mmol) in Hexan (5 mL) bei

–78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 30 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **80** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 73 % (585 mg, 1.10 mmol) isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, THF-d₈): δ = 7.41–7.35 (m, 1H, *CH*_{para}), 7.30–7.26 (m, 2H, *CH*_{meta}), 2.99–2.74 (m, 2H, *CH*(CH₃)₂), 2.47–2.24 (m, 2H, *CH*₂), 2.17–1.99 (m, 3H, *CH*₃), 1.86–1.77 (m, 3H, *CH*₃), 1.58–1.45 (m, 4H, *CH*₂), 1.41–1.30 (m, 18H, *CH*₃), 1.12–0.97 (m, 6H, *CH*₃) ppm.

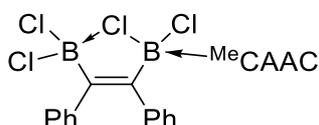
¹¹B-NMR (160.5 MHz, THF-d₈): δ = 29.6, 2.6 ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, THF-d₈): δ = 146.8 (*C*_q, Dipp), 144.6, 134.7 (*C*_q, C=C), 129.8 (*CH*_{para}, Dipp), 125.9 (*C*_q, Dipp), 125.3 (*CH*_{meta}, Dipp), 80.6 (*C*_q, CAAC, C-N), 54.8 (*C*_q, CAAC), 52.9 (*CH*₂, CAAC), 31.4, 31.2, 30.7 (*CH*₃), 30.2, 30.1 (*CH*(CH₃)₂), 28.5 (*CH*₃), 28.2 (*CH*₂CH₃), 27.8, 26.8, 22.1, 17.1, 13.3 (*CH*₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₆H₄₁B₂Cl₄N•0.5 C₆H₆: C 61.10; H 7.78; N 2.46; gefunden: C 61.11; H 8.21; N 2.81.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für [C₂₆H₄₁B₂Cl₄N–Cl] = 494.2485; gefunden: 494.2476.

Synthese von (Cl₂B)PhC=CPh(BCl₂)(^{Me}CAAC) (**81**)



Zu einer frisch hergestellten Lösung von 1,2-*cis*-Bis(dichloroboryl)-1,2-diphenyl-1-ethen (**65**, 0.15 mmol) wurde eine Lösung von ^{Me}CAAC (43 mg, 0.15 mmol) in Hexan (2 mL) bei –78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 10 mL Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **81** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (77 mg, 0.12 mmol) isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Einengen einer gesättigten Benzollösung erhalten werden.

^1H NMR (500.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.43$ (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, CH_{para}), CH_{ortho} -Protonen überdeckt von kokristallisiertem Benzol, 7.14–7.06 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.98–6.92 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.92–6.88 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen überdeckt von Restprotonensignal von THF- d_8 , 2.31 (s, 2H, CH_2), 1.41 (s, 6H, CH_3), 1.38–1.21 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.91–0.87 (m, 6H, CH_3) ppm.

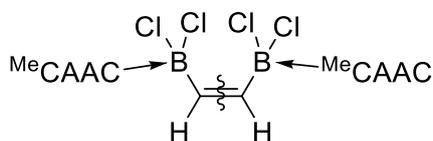
^{11}B NMR (160.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 22, 8.3$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, THF- d_8): $\delta = 143.2, 143.0, 133.8, 131.5, 130.6$ (C_q), 127.6, 127.3, 126.2, 126.0, 125.6 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 82.8 (C_q , CAAC, C-N), 55.9 (C_q , CAAC), 51.6 (CH_2 , CAAC), 32.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.3, 14.2 (CH_3) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}\cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$: C 66.71; H 6.66; N 2.10; gefunden: C 66.83; H 6.71; N 2.05.

LIFDI MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}] = 625.2174$; gefunden: 625.2157.

Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC})(\text{Cl}_2\text{B})\text{HC}=\text{CH}(\text{BCl}_2)(^{\text{Me}}\text{CAAC})$ (**82**)



Zu einer frisch hergestellten Lösung von *cis*-Bis(dichloroboryl)ethen (**59**, 0.50 mmol) wurde eine Lösung von $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ (285 mg, 1.0 mmol) in Hexan (5 mL) bei -78 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 30 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **82** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86 % (328 mg, 0.43 mmol) isoliert werden.

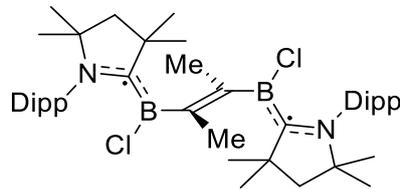
^{11}B -VACP/MAS-NMR (128.5 MHz): $\delta = 1.2$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VACP/MAS-NMR (100.6 MHz): $\delta = 219.2$ (C_q , Carben), 146.9 (C_q , Dipp), 144.3 (C_q , C=C), 133.3 (CH_{para} , Dipp), 130.1 (C_q , Dipp), 124.6 (CH_{meta} , Dipp), 80.2 (C_q , CAAC, C-N), 54.9 (C_q , CAAC), 51.8 (CH_2 , CAAC), 33.4 (CH_3), 29.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (CH_3) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$: C 66.34; H 8.48; N 3.68; gefunden: C 66.13; H 8.67; N 3.93.

2.6 Reduktion der Lewis-Basen-stabilisierten Diborylalkene

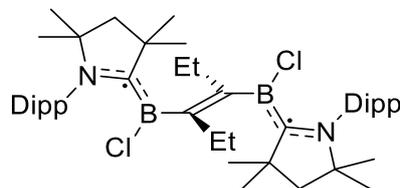
Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC})(\text{ClB})\text{MeC}=\text{CMe}(\text{BCl})(^{\text{Me}}\text{CAAC})$ (**83**)



Eine Suspension von **79** (20 mg, 40 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ (11 mg, 40 μmol) und KC_8 (22 mg, 160 μmol) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **83** als blauer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 38 % (11 mg, 15 μmol) isoliert werden.

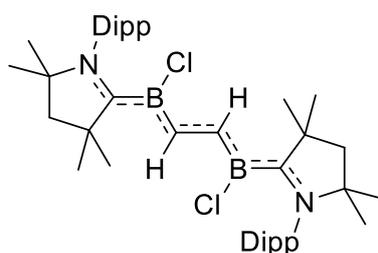
LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2] = 716.4940$; gefunden: 716.4930.

Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC})(\text{ClB})\text{EtC}=\text{CEt}(\text{BCl})(^{\text{Me}}\text{CAAC})$ (**84**)



Eine Suspension von **80** (20 mg, 38 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ (11 mg, 38 μmol) und KC_8 (21 mg, 152 μmol) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **84** als blauer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 44 % (13 mg, 17 μmol) isoliert werden.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2] = 744.5253$; gefunden: 744.5258.

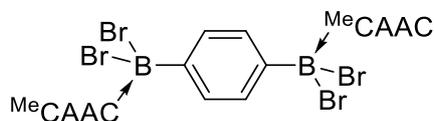
Synthese von (MeCAAC)(ClB)HC=CH(BCl)(MeCAAC) (87**)**

Eine Suspension von **82** (30 mg, 39 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit KC_8 (21 mg, 158 μmol) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite® abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **87** als tiefblauer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 89 % (24 mg, 35 μmol) isoliert werden.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2] = 688.4627$; gefunden: 688.4631.

2.7 Synthese metallfreier Borylene

Synthese von $(\text{MeCAAC})(\text{Br}_2\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{BBr}_2)(\text{MeCAAC})$ (**97**)

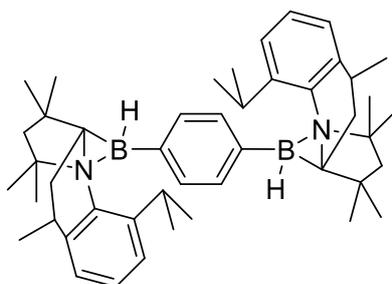


Zu einer Lösung aus 1,4-Bis(dibromoboryl)benzol (600 mg, 1.40 mmol) in Hexan (10 mL) wurde eine Lösung von MeCAAC (900 mg, 3.15 mmol) in Hexan (5 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine halbe Stunde bei tiefen Temperaturen und weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit 30 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte **97** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 92 % (1.27 g, 1.29 mmol) isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, Hexan): $\delta = -1$ ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2$: C 55.91; H 6.73; N 2.83; gefunden: C 56.12; H 6.58; N 2.61.

Synthese von **98**



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit KC_8 (22 mg, 160 μmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **98** als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (11 mg, 16 μmol) isoliert werden.

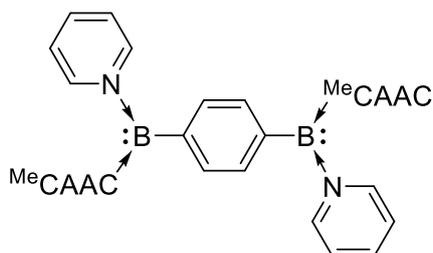
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.32\text{--}8.12$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $7.12\text{--}6.97$ (m, 3H, $\text{CH}_{\text{para+meta}}$), $5.10\text{--}5.07$ (m, 1H, CH), $3.55\text{--}3.43$ (m, 1H, BH), $3.34\text{--}3.22$ (m, 2H, CH_2), 2.14 (s, 1H, CH), $1.79\text{--}1.70$ (m, 2H, CH_2), $1.49\text{--}1.01$ (m, 21H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.5$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 152.0, 148.2, 139.8, 134.9, 126.1, 124.0, 114.8, 68.4, 64.4, 56.6, 56.4, 37.0, 30.5, 30.2, 30.1, 28.7, 28.5, 28.3, 25.6, 24.6, 23.4$ ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2] = 668.5386$; gefunden: 668.5407.

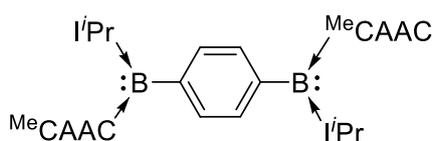
Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC},\text{Pyr})(\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})(^{\text{Me}}\text{CAAC},\text{Pyr})$ (**99**)



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit Pyridin (3 mg, 40 μmol) und KC_8 (22 mg, 160 μmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **99** als blauer Feststoff in einer Ausbeute von 54 % (9 mg, 11 μmol) isoliert werden.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6H_6): $\delta = 22.6$ ppm.

Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC},i\text{Pr})(\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})(^{\text{Me}}\text{CAAC},i\text{Pr})$ (**100**)



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit *i*Pr (6 mg, 40 μmol) und KC_8 (22 mg, 160 μmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **100** als oranger, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (17 mg, 17 μmol) isoliert werden.

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.22$ (s, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.02–6.94 (m, 4H, CH_{meta}), 6.92–6.88 (m, 2H, CH_{para}), 6.19–5.88 (m, 4H, NCHCHN), 5.85–5.76 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.46–4.25 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.53–3.45 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.03–1.95 (m, 4H, CH_2), 1.72–1.68 (m, 6H,

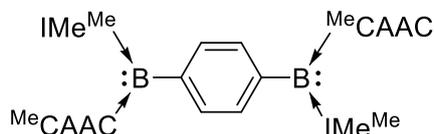
CH_3), 1.66–1.59 (m, 12H, CH_3), 1.43–1.22 (m, 30H, CH_3), 0.93 (s, 6H, CH_3), 0.61–0.51 (m, 6H, CH_3), 0.39–0.33 (m, 6H, CH_3), 0.28–0.21 (m, 6H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.5$ ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 149.0, 148.8, 147.3$ (C_q), 134.1 ($CH_{arom.}$), 125.6 (CH_{meta} , Dipp), 123.5 (CH_{para} , Dipp), 115.9, 115.1 (NCHCHN), 62.5 (C_q , CAAC, C-N), 59.9 (CH_2 , CAAC), 50.2, 49.7 ($CH(CH_3)_2$), 45.7 (C_q , CAAC), 36.9, 31.4, 28.3 (CH_3), 27.7, 27.3 ($CH(CH_3)_2$), 26.8, 26.0, 25.8, 25.5, 25.4, 22.4, 22.0, 21.4, 21.2 (CH_3) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[C_{64}H_{98}B_2N_6] = 972.8034$; gefunden: 972.8011.

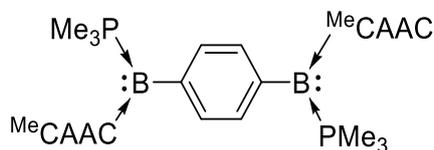
Synthese von $(^{Me}CAAC, IMe^{Me})(B)C_6H_4(B)(^{Me}CAAC, IMe^{Me})$ (**101**)



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μ mol) in Benzol (2 mL) wurde mit IMe^{Me} (4 mg, 42 μ mol) und KC_8 (22 mg, 160 μ mol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite® abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **101** als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 71 % (13 mg, 14 μ mol) isoliert werden.

^{11}B -NMR (128.4 MHz, C_6H_6): $\delta = 13.9$ ppm.

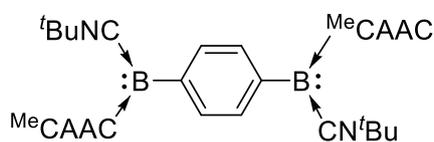
Synthese von $(^{Me}CAAC, PMe_3)(B)C_6H_4(B)(^{Me}CAAC, PMe_3)$ (**102**)



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μ mol) in Benzol (2 mL) wurde mit PMe_3 (3.2 mg, 42 μ mol) und KC_8 (22 mg, 160 μ mol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite® abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **102** als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 73 % (12 mg, 15 μ mol) isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6H_6): $\delta = 7.6$ ppm.

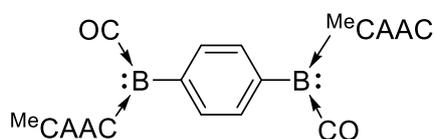
Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC,CN}^t\text{Bu})(\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})(^{\text{Me}}\text{CAAC,CN}^t\text{Bu})$ (**103**)



Eine Suspension von **97** (20 mg, 20 μmol) in Benzol (2 mL) wurde mit CN^tBu (3.5 mg, 42 μmol) und KC_8 (22 mg, 160 μmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **103** als türkisfarbener Feststoff in einer Ausbeute von 48 % (8 mg, 10 μmol) isoliert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128.4 MHz, C_6H_6): $\delta = 0.0$ ppm.

Synthese von $(^{\text{Me}}\text{CAAC,CO})(\text{B})\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})(^{\text{Me}}\text{CAAC,CO})$ (**104**)



In einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen wurden **97** (20 mg, 20 μmol) und KC_8 (22 mg, 160 μmol) eingewogen und Benzol (0.7 mL) über eine Brücke in das NMR-Röhrchen kondensiert. Das NMR-Röhrchen wurde mit CO begast und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] abfiltriert. Durch langsames Einengen der Lösung konnte **104** als roter kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (11 mg, 15 μmol) isoliert werden.

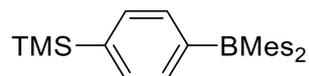
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.33\text{--}7.22$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15–7.13 (m, 4H, CH_{meta} , teilweise verdeckt vom Restprotonensignal von C_6D_6), 7.07–7.01 (m, 2H, CH_{para}), 3.16–3.05 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79–1.71 (m, 6H, CH_3), 1.70–1.66 (m, 4H, CH_2), 1.57–1.53 (m, 6H, CH_3), 1.35–1.17 (m, 30H, CH_3), 1.09–1.03 (m, 6H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.8$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 149.7, 149.6$ (C_q), 137.7 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 130.5 (CH_{meta} , Dipp), 126.1 (CH_{para} , Dipp), 68.4 (C_q , CAAC, C-N), 55.4 (CH_2 , CAAC), 37.3 (C_q , CAAC), $31.5, 29.7$ (CH_3), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $28.0, 26.6, 24.9, 23.6, 22.7$ (CH_3) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2] = 724.5305$; gefunden: 724.5285.

Synthese von TMS- C_6H_4 - BMe_2 (**105**)



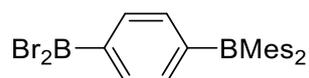
Zu einer Lösung aus 4-Brom-1-trimethylbenzol (2.50 g, 10.9 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde $n\text{BuLi}$ (7.50 mL, 1.60 mol/L, 12.0 mmol) in Hexan bei -78°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine halbe Stunde bei tiefen Temperaturen und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wurde eine Lösung aus Me_2BF (2.05 g, 7.64 mmol) in Diethylether (15 mL) zugetropft und zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (40 mL) versetzt und dreimal mit Hexan (je 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Nach Umkristallisation aus Diethylether erhielt man **105** als leicht gelblichen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 54 % (1.65 g, 4.14 mmol).

^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.43\text{--}7.42$ (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $6.83\text{--}6.82$ (m, 4H, CH_{meta}), 2.30 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{para}}$), 1.98 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 0.28 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 75.4$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.9, 141.1, 139.1$ (C_q), $135.6, 133.3$ ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 128.5 (CH_{meta}), 23.5 ($\text{CH}_{3\text{ortho}}$), 21.3 ($\text{CH}_{3\text{para}}$), -1.15 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

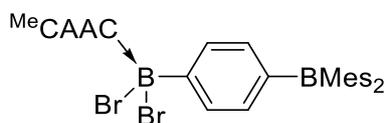
Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{BSi}$: C 81.39; H 8.85; gefunden: C 81.04; H 9.15.

Synthese von Br₂B-C₆H₄-BMes₂ (106)

Zu einer Lösung aus 4-Dimesitylboryl-1-trimethylsilylbenzol (**105**, 930 mg, 2.33 mmol) in Benzol (10 mL) wurde BBr₃ (1.06 g, 0.40 mL, 4.23 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (10 mL) extrahiert und das Lösungsmittel erneut im HV entfernt, um **106** als leicht bräunlichen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 54 % (624 mg, 1.26 mmol) zu erhalten.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.08–7.49 (m, 4H, CH_{arom.}), 6.78 (s, 4H, CH_{meta}), 2.19 (s, 6H, CH_{3para}), 2.03 (s, 12H, CH_{3ortho}) ppm.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆): δ = 74.9 (BMes₂), 57.7 (BBr₂) ppm.

Synthese von (MeCAAC)Br₂B-C₆H₄-BMes₂ (107)

Zu einer Lösung aus 1-Dibromboryl-4-dimesitylborylbenzol (**106**, 200 mg, 0.40 mmol) in Hexan (5 mL) wurde MeCAAC (138 mg, 0.48 mmol) in Hexan (5 mL) bei –30 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile abgetrennt. Der Rückstand wurde dreimal mit Pentan (je 5 mL) gewaschen und Verbindung **107** konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65 % (200 mg, 0.26 mmol) erhalten werden.

¹¹B-NMR (128.4 MHz, Hexan): δ = 74.8 (BMes₂), –2.1 (BBr₂(CAAC)) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₄H₅₇B₂Br₂N: C 67.64; H 7.35; N 1.79; gefunden: C 67.82; H 7.24; N 1.99.

3 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

Verbindung	44	45	55
CCDC-Nummer	1851075	1904813	1904808
Empirische Formel	C ₆ H ₁₈ B ₂ Cl ₄ P ₂	C ₃₆ H ₆₆ B ₂ Cl ₄ P ₂	C ₄₃ H ₆₉ B ₂ Cl ₄ N ₂
M [g/mol]	315.56	724.24	777.42
Temperatur [K]	100(2)	103(2)	103(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	6.4637(16)	13.5575(9)	11.454(5)
<i>b</i> [Å]	12.672(4)	15.4168(7)	12.025(7)
<i>c</i> [Å]	8.946(3)	18.4196(12)	17.305(7)
α [°]	90	90	100.147(19)
β [°]	95.955(11)	90	102.72(3)
γ [°]	90	90	105.979(13)
Volumen [Å ³]	728.8(4)	3849.9(4)	2162.7(18)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.438	1.250	1.194
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.995	0.416	0.305
<i>F</i> (000)	324	1560	838
Beugungsbereich	2.797 bis 26.367°	1.723 bis 27.187°	1.247 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	23447	36354	54833
Unabhängige Reflexe	1490	8408	8524
minimale/maximale Transmission	0.6957/0.7454	0.6376/0.7455	0.6106/0.7455
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	1490 / 67 / 0	8408 / 398 / 1	8524 / 477 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.081	1.017	1.134
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0174, wR ² = 0.0435	R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.0919	R ₁ = 0.0596, wR ² = 0.1308
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0202, wR ² = 0.0443	R ₁ = 0.0722, wR ² = 0.1023	R ₁ = 0.0854, wR ² = 0.1463
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.415 / -0.168	0.421 / -0.449	0.699 / -0.420

Verbindung	58	79	80
CCDC-Nummer	1904806	1880498	1880499
Empirische Formel	C ₅₄ H ₇₂ B ₃ Cl ₇ N ₄	C ₂₇ H ₄₀ B ₂ Cl ₄ N	C ₂₉ H ₄₄ B ₂ Cl ₄ N
M [g/mol]	1057.73	542.02	570.07
Temperatur [K]	100(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Abmessungen der Einheitszelle			
a [Å]	10.235(4)	9.296(3)	9.241(3)
b [Å]	14.692(6)	32.256(10)	9.256(4)
c [Å]	21.177(9)	9.505(3)	20.313(8)
α [°]	81.109(9)	90	80.592(14)
β [°]	80.684(10)	97.739(9)	89.659(14)
γ [°]	83.989(9)	90	60.38(3)
Volumen [Å ³]	3094(2)	2824.3(16)	1484.4(11)
Z	2	4	2
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.135	1.275	1.275
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.356	0.436	0.418
$F(000)$	1116	1148	606
Beugungsbereich	1.408 bis 28.361°	1.263 bis 26.021°	2.040 bis 26.019°
Gemessene Reflexe	72437	48443	34595
Unabhängige Reflexe	14799	5570	5864
minimale/maximale Transmission	0.6529/0.7457	0.6385/0.7457	0.6677/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Parameter / Einschränkungen	14799 / 613 / 6	5570 / 317 / 0	5864 / 335 / 0
GOF von F^2	1.028	1.056	1.074
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0760, wR ² = 0.1804	R ₁ = 0.0287, wR ² = 0.0712	R ₁ = 0.0356, wR ² = 0.0877
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1210, wR ² = 0.2038	R ₁ = 0.0302, wR ² = 0.0722	R ₁ = 0.0436, wR ² = 0.0917
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.055 / -1.869	0.393 / -0.205	0.611 / -0.257

Verbindung	81	83	84
CCDC-Nummer	-	1880500	1880501
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₇ B ₂ Cl ₄ N	C ₄₄ H ₆₈ B ₂ Cl ₂ N ₂	C ₂₃ H ₃₆ BClN
M [g/mol]	705.20	717.52	372.79
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	20.053(5)	8.551(4)	8.862(3)
<i>b</i> [Å]	10.542(2)	14.740(10)	23.954(9)
<i>c</i> [Å]	17.538(4)	16.540(8)	10.497(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.159(15)	91.200(12)	106.053(10)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	3670.1(15)	2084(2)	2141.4(14)
Z	4	2	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.276	1.143	1.156
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.352	0.188	0.185
<i>F</i> (000)	1488	780	812
Beugungsbereich	2.187 bis 26.022°	2.705 bis 26.022°	1.700 bis 26.022°
Gemessene Reflexe	77319	18649	14966
Unabhängige Reflexe	7219	4041	4213
minimale/maximale Transmission	0.6874/0.7463	0.5980/0.7454	0.6553/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	7219 / 434 / 0	4041 / 254 / 48	4213 / 303 / 222
GOF von <i>F</i> ²	1.025	0.999	1.018
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0302, wR ² = 0.0756	R ₁ = 0.0373, wR ² = 0.1049	R ₁ = 0.0466, wR ² = 0.1120
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0334, wR ² = 0.0787	R ₁ = 0.0395, wR ² = 0.1078	R ₁ = 0.0645, wR ² = 0.1208
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.557 / -0.518	0.318 / -0.271	0.375 / -0.288

Verbindung	87	98	105
CCDC-Nummer	-	-	-
Empirische Formel	C ₄₂ H ₆₄ B ₂ Cl ₂ N ₂	C ₄₆ H ₆₆ B ₂ N ₂	C ₂₇ H ₃₅ BSi
M [g/mol]	689.47	668.62	398.45
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Abmessungen der Einheitszelle			
<i>a</i> [Å]	8.609(4)	8.3197(16)	11.998(2)
<i>b</i> [Å]	14.247(7)	8.7712(19)	8.3895(11)
<i>c</i> [Å]	16.148(8)	14.800(4)	24.502(4)
α [°]	90	82.136(13)	90
β [°]	93.177(16)	76.366(10)	99.529(8)
γ [°]	90	66.175(16)	90
Volumen [Å ³]	1977.4(17)	959.1(4)	2432.2(7)
Z	2	1	4
Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³]	1.158	1.158	1.088
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.195	0.065	0.107
<i>F</i> (000)	748	366	864
Beugungsbereich	1.908 bis 26.017°	2.541 bis 26.021°	2.570 bis 26.020°
Gemessene Reflexe	15684	19405	55637
Unabhängige Reflexe	3906	3756	4785
minimale/maximale Transmission	0.3499/0.7457	0.6960/0.7457	0.7122/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Parameter / Einschränkungen	3906 / 225 / 0	3756 / 237 / 0	4785 / 271 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.080	1.023	1.080
finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0506, wR ² = 0.1407	R ₁ = 0.0400, wR ² = 0.0947	R ₁ = 0.0501, wR ² = 0.1371
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0580, wR ² = 0.1466	R ₁ = 0.0532, wR ² = 0.1014	R ₁ = 0.0535, wR ² = 0.1409
maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.707 / -0.317	0.254 / -0.247	1.350 / -0.826

VI Literaturverzeichnis

- [1] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757-771.
- [2] W. Kaim, N. S. Hosmane, S. Zalis, J. A. Maguire, W. N. Lipscomb, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5082-5091.
- [3] C. W. M. Kay, R. Bittl, A. Bacher, G. Richter, S. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10780-10781.
- [4] J. Stubbe, *Chem. Commun.* **2003**, 2511-2513.
- [5] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705-762.
- [6] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13-19.
- [7] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789-810.
- [8] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1321-1338.
- [9] Y. Su, R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346-378.
- [10] S. Lucien, J. Zdenek, M. Robert, V. H. Günter, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 691-692.
- [11] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3353-3354.
- [12] D. Crans, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3681-3684.
- [13] R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Soti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1422-1427.
- [14] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Substituent Effects in Radical Chemistry*, Springer Netherlands, **1986**.
- [15] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148-154.
- [16] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Anorganische Chemie*, **2017**.
- [17] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1924**, *57B*, 216-217.
- [18] T. L. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1730-1732.
- [19] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249-254.
- [20] J. J. Eisch, T. Dluzniewski, M. Behrooz, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 235-241.
- [21] J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6825-6830.
- [22] T. L. Chu, T. J. Weismann, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 23-26.
- [23] J. E. Leffler, E. Dolan, T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 927-928.

- [24] R. G. Griffin, H. Van Willigen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 86-90.
- [25] T. L. Chu, T. J. Weismann, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3610-3612.
- [26] C. W. Moeller, W. K. Wilmarth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2638-2641.
- [27] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235-4236.
- [28] R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818-3820.
- [29] A. E. Ashley, T. J. Herrington, G. G. Wildgoose, H. Zaher, A. L. Thompson, N. H. Rees, T. Kramer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727-14740.
- [30] J. Fiedler, S. Zališ, A. Klein, F. M. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3039-3043.
- [31] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 615-616.
- [32] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863-1868.
- [33] C. Wurster, E. Schobig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1807-1813.
- [34] A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1957-1958.
- [35] L. Wang, Y. Fang, H. Mao, Y. Qu, J. Zuo, Z. Zhang, G. Tan, X. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6930-6936.
- [36] N. Yuan, W. Wang, Y. Fang, J. Zuo, Y. Zhao, G. Tan, X. Wang, *Organometallics* **2017**, *36*, 2498-2501.
- [37] G. E. Ryschkewitsch, V. R. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2836-2839.
- [38] J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1224-1226.
- [39] J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1717-1722.
- [40] J. A. Baban, V. P. J. Marti, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1723-1733.
- [41] J. A. Baban, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1195-1200.
- [42] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574-1585.
- [43] D. H. R. Barton, M. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1331-1334.
- [44] P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350-8360.
- [45] H. Johnny, K. Amir, M. J. M. L., Z. Hendrik, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6861-6865.
- [46] H. Johnny, K. Amir, M. J. M. L., Z. Hendrik, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6722-6722.
- [47] L. Jacques, B. Nicolas, T. Mohamad-Ali, C. Anne-Caroline, F. Jean-Pierre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12920-12927.

- [48] T. Mohamad-Ali, S. Stéphane, C. Anne-Caroline, Y. Cédric, C. Jean-Louis, G. Didier, M.-S. Fabrice, F. Jean-Pierre, N. Markus, T. Théophile, B. Nicolas, L. Jacques, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5054-5063.
- [49] A. Hinchliffe, F. S. Mair, E. J. L. McInnes, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Dalton Trans.* **2008**, 222-233.
- [50] I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7952-7961.
- [51] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem. Commun.* **2009**, 5147-5149.
- [52] Y. Aramaki, H. Orniya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19989-19992.
- [53] R. Bertermann, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453-5457.
- [54] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [55] S.-H. Ueng, M. Makhlouf Brahmi, É. Derat, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082-10083.
- [56] S.-H. Ueng, A. Solovyev, X. Yuan, S. J. Geib, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, M. Newcomb, J. C. Walton, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256-11262.
- [57] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350-2358.
- [58] D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294-10317.
- [59] J. Lalevee, S. Telitel, M. A. Tehfe, J. P. Fouassier, D. P. Curran, E. Lacote, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958-5961.
- [60] A. Solovyev, S.-H. Ueng, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2998-3001.
- [61] M.-A. Tehfe, M. Makhlouf Brahmi, J.-P. Fouassier, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacote, J. Lalevee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261-2267.
- [62] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacote, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312-10321.
- [63] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, D. P. Curran, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3415-3420.
- [64] X. Pan, E. Lacote, J. Lalevee, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669-5674.
- [65] S. Telitel, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, T. Tschamber, N. Blanchard, J. P. Fouassier, M. Lelli, E. Lacote, J. Lalevee, *Macromolecules* **2013**, *46*, 43-48.
- [66] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1723-1725.

- [67] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6878-6881.
- [68] T. Matsumoto, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252-4253.
- [69] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [70] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 10046-10068.
- [71] S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357-369.
- [72] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256-266.
- [73] L. Gu, Y. Zheng, E. Haldon, R. Goddard, E. Bill, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8790-8794.
- [74] B. Li, S. Kundu, A. C. Stueckl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 397-400.
- [75] S. Styra, M. Melaimi, C. E. Moore, A. L. Rheingold, T. Augenstein, F. Breher, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8441-8446.
- [76] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360-7363.
- [77] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020-3030.
- [78] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [79] J.-S. Huang, W.-H. Lee, C.-T. Shen, Y.-F. Lin, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, C.-W. Chiu, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12427-12434.
- [80] A. D. Ledet, T. W. Hudnall, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9820-9826.
- [81] M. F. S. Valverde, P. Schweyen, D. Gisinger, T. Bannenberg, M. Freytag, C. Kleeberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1135-1140.
- [82] J. P. Moerdyk, D. Schilter, C. W. Bielawski, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1458-1468.
- [83] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271-11275.
- [84] J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. I. S. Röhr, R. Mitrić, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nature Communications* **2018**, *9*, 1197.
- [85] M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.

- [86] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880-1881.
- [87] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 96-115.
- [88] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1925**, 58B, 643-657.
- [89] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3265-3266.
- [90] A. K. Holliday, A. G. Massey, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 303-318.
- [91] A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4744-4745.
- [92] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5293-5298.
- [93] A. G. Massey, D. S. Urch, A. K. Holliday, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 365-370.
- [94] J. W. Frazer, R. T. Holzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2907-2908.
- [95] P. L. Timms, *Chem. Commun.* **1968**, 1525.
- [96] P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 830-832.
- [97] A. L. McCloskey, J. L. Boone, R. J. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1766-1767.
- [98] A. L. McCloskey, R. J. Brotherton, J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4750-4754.
- [99] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1629-1632.
- [100] A. Finch, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3573-3574.
- [101] W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3225-3229.
- [102] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 231-234.
- [103] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6245-6248.
- [104] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398-399.
- [105] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6242-6245.
- [106] W. Haubold, U. Kraatz, W. Einholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 35-41.
- [107] R. Schaeffer, Q. Johnson, J. Kane, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7614-7615.
- [108] A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3348-3352.
- [109] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6155-6158.

- [110] M. Arrowsmith, J. Boehnke, H. Braunschweig, A. Deissenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hoerl, J. Mies, J. H. Muessig, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8265-8267.
- [111] A. G. Garrett, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 400-405.
- [112] W. Keller, L. G. Sneddon, W. Einholz, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2343-2346.
- [113] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420-1422.
- [114] T. Wartik, E. F. Apple, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6400-6401.
- [115] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13517-13525.
- [116] H. C. Brown, B. C. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5694-5695.
- [117] G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5299-5301.
- [118] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018-11019.
- [119] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6368-6371.
- [120] P. Frankhauser, F. Kuhlmann, A. Kraemer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1291-1297.
- [121] R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4216-4217.
- [122] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395-397.
- [123] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8, 781-853.
- [124] R. A. Geanangel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 1083-1086.
- [125] C. Pubill-Ulldemolins, E. Fernandez, C. Bo, J. M. Brown, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 9619-9628.
- [126] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9594-9607.
- [127] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574-3583.
- [128] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2938-2940.
- [129] C. D. Good, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1162-1166.
- [130] J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry, Vol. 15*, McGraw-Hill, New York, **1999**.

- [131] W. B. Fox, T. Wartik, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 498-499.
- [132] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [133] J. Mies, *Dissertation*, Julius Maximilians Universität, Würzburg, **2013**.
- [134] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. Muessig, M. Thaler, A. Deißenberg, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, 10.1002/chem.201901437.
- [135] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [136] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [137] R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275-2281.
- [138] J. H. Muessig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405-4409.
- [139] P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 449-460.
- [140] J. Casanova, R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 405-409.
- [141] N. Arnold, H. Braunschweig, W. C. Ewing, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, A. Trumpp, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11441-11449.
- [142] H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nature Communications* **2014**, *5*, 4245.
- [143] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469-4473.
- [144] W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047-5050.
- [145] C. N. Welch, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2810-2812.
- [146] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, H. Pritzkow, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1179-1186.
- [147] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371-372.
- [148] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773-2779.
- [149] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589-2594.
- [150] P. von Ragué Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 374-375.

- [151] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1112-1114.
- [152] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 372-374.
- [153] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 877-878.
- [154] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 48-48.
- [155] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 759-760.
- [156] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401-410.
- [157] H. Schick, *Dissertation*, Ludwig Maximilians Universität, München, **1966**.
- [158] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 56-57.
- [159] H. Hommer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, H. Schwenk-Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1519-1527.
- [160] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1992**, 2429-2434.
- [161] A. Damme, *Dissertation*, Julius Maximilians Universität, Würzburg, **2013**.
- [162] R. Hunold, *Dissertation*, Philipps-Universität, Marburg, **1988**.
- [163] A. Trumpp, *Dissertation*, Julius Maximilians Universität, Würzburg, **2016**.
- [164] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [165] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [166] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 385-415.
- [167] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049-7059.
- [168] C. Stroh, R. Ziessel, P. Turek, *Chem. Commun.* **1998**, 2337-2338.
- [169] R. Ziessel, C. Stroh, H. Heise, F. H. Köhler, P. Turek, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12604-12613.
- [170] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16187-16191.
- [171] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [172] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [173] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
-

- [174] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [175] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
- [176] E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12580-12591.
- [177] J. Seufert, E. Welz, I. Krummenacher, V. Paprocki, J. Böhnke, S. Hagspiel, R. D. Dewhurst, R. Tacke, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10752-10755.
- [178] A. I. Krylov, C. D. Sherrill, E. F. C. Byrd, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10669-10678.
- [179] A. I. Krylov, C. D. Sherrill, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6509-6527.
- [180] F. Neese, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 781-785.
- [181] N. Orms, D. R. Rehn, A. Dreuw, A. I. Krylov, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 638-648.
- [182] Y. Shao, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4807-4818.
- [183] L. V. Slipchenko, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4694-4708.
- [184] J. Böhnke, *Dissertation*, Julius Maximilians Universität, Würzburg, **2018**.
- [185] P. L. Timms, *Accounts Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.
- [186] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180.
- [187] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826.
- [188] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [189] L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9280-9283.
- [190] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159-13163.
- [191] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327.
- [192] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, A. Hermann, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weißenberger, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11736-11744.
- [193] H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802-1805.

- [194] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904-913.
- [195] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [196] D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344-5348.
- [197] W. R. Grüning, A. J. Rossini, A. Zagdoun, D. Gajan, A. Lesage, L. Emsley, C. Copéret, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13270-13274.